



HAL
open science

Cobaltites lamellaires d'alcalins : cristallographie et thermoélectricité

Maxime Blangero

► **To cite this version:**

Maxime Blangero. Cobaltites lamellaires d'alcalins : cristallographie et thermoélectricité. Matériaux. Université de Bordeaux I, 2008. Français. NNT : 2008BOR13577 . tel-00374408

HAL Id: tel-00374408

<https://theses.hal.science/tel-00374408>

Submitted on 8 Apr 2009

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

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



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

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

Maxime BLANGERO

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

COBALTITES LAMELLAIRES D'ALCALINS : CRISTALLOCHIMIE ET THERMOELECTRICITE

Soutenue le 15 avril 2008

Après avis de :

Mr Jiri HEJTMANEK (Directeur de Recherche)
Mr Jean-Paul ISSI (Professeur Emérite)

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mr Jacques DARRIET, Directeur de Recherche Emérite, Université Bordeaux 1

Invité

Mr Claude DELMAS, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1

Président

Mr Jean-Pierre DOUMERC, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1

Examineur

Mr Jiri HEJTMANEK, Directeur de Recherche, Institute of Physics of ASCR
(République Tchèque)

Rapporteur

Mr Jean-Paul ISSI, Professeur Emérite, Université Catholique de Louvain (Belgique)

Rapporteur

Mr Antoine MIGNAN, Directeur de Recherche, Université de Caen

Examineur

Mr Michaël POLLET, Chargé de Recherche, Université Bordeaux 1

Invité

Mr Michel POUCHARD, Professeur Emérite, Université Bordeaux 1

Examineur

“The worthwhile problems are the ones you can really solve or help solve; the ones you can really contribute something to. A problem is grand in science if it lies before us unsolved and we see some way for us to make a little headway into it.”

*Richard Feynman, Nobel Prize in Physics 1965
Letter to Koichi Mano, February 3, 1966*

Table des Matières

Introduction générale	5
Partie A : Rappels théoriques et travaux antérieurs	11
Chapitre A.I : Rappels théoriques	13
A.I.1. Propriétés de transport : conductivité électrique et thermique	13
A.I.1.1. La conductivité électrique d'un gaz d'électrons	13
A.I.1.1.a. Dépendance en température de la résistivité pour un métal	15
A.I.1.1.b. Interaction électron-électron : liquide de Fermi	15
A.I.1.1.c. Cas des isolants	15
A.I.1.2. La conductivité thermique	16
A.I.1.2.a. Contribution électronique κ_e et la loi de Wiedemann-Franz	16
A.I.1.2.b. Contribution du réseau κ_{ph}	17
A.I.2. Pouvoir thermoélectrique	17
A.I.2.1. Interprétation qualitative du pouvoir thermoélectrique	17
A.I.2.2. Cas d'un métal	19
A.I.2.3. Cas d'un semiconducteur « de bande »	20
A.I.2.4. Cas des systèmes localisés	21
A.I.3. Le facteur de mérite ZT	21
Chapitre A.II : Les cobaltites thermoélectriques	24
A.II.1. Travaux antérieurs et état de l'art	24
A.II.1.1. Structures de basse dimensionnalité	25
A.II.1.2. Le concept de PGEC : comment diminuer κ_{ph} ?	26
A.II.2. Les oxydes lamellaires thermoélectriques	27
A.II.2.1. Structures lamellaires dérivées de α -NaFeO ₂	29
A.II.2.2. Les phases lamellaires et lacunaires A _x CoO ₂	31
A.II.2.2.a. Elaboration par synthèse directe et diagramme de phase	31
A.II.2.2.b. Les empilements de type P2, P3 et O3	32
A.II.2.2.c. Intercalation et désintercalation par électrochimie	34
A.II.2.2.d. Désintercalation et intercalation par « chimie douce »	35
A.II.2.2.e. L'ordre cationique	37
A.II.2.3. Evolution des paramètres intra-atomiques en fonction du taux et du type d'alcalin	38
A.II.3. Structure électronique de Na _x CoO ₂	40
A.II.3.1. Distorsion trigonale et structure électronique locale des ions cobalt	40
A.II.3.2. Structure électronique	41

Chapitre A.III : Métallicité, ordre de charge, localisation et supraconductivité dans le diagramme de phase de Na_xCoO_2	44
A.III.1. Métallicité et supraconductivité pour $x < 0.5$	44
A.III.2. L'ordre des ions sodium et ordre de charge dans $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$	45
A.III.3. Magnétisme et corrélations électroniques pour $x > 0.5$	47
A.III.4. Interprétations du fort pouvoir thermoélectrique	48
A.III.4.1. Structure de bande	48
A.III.4.2. Modèle par « <i>Hopping</i> »	49
A.III.4.3. Rôle de l'entropie de spin	51
Partie B : Etude du système $A_x\text{CoO}_2$ avec $x \sim 0.6$ et $A = \text{Li}, \text{Na}$ et K	53
Introduction de la Partie B	55
Chapitre B.I : Préparation et étude structurale des phases O3-Li_xCoO_2, P'3-Na_xCoO_2 et P2-K_xCoO_2 avec $x \sim 0.6$	56
B.I.1. Elaboration	56
B.I.1.1. Elaboration par voie électrochimique de O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$	56
B.I.1.2. Synthèse directe de P'3- Na_xCoO_2 et P2- K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$)	58
B.I.2. Dosages chimiques et le problème de la non stœchiométrie en oxygène	59
B.I.3. Caractérisation structurale	61
B.I.3.1. Instrumentation et technique d'affinement	61
B.I.3.2. Affinements Rietveld	62
B.I.3.2.a. La phase O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$	62
B.I.3.2.b. La phase P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$	63
B.I.3.2.c. La phase P2- $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$	65
B.I.3.3. Effets structuraux de la substitution de l'alcalin	67
Chapitre B.II : La phase ordonnée P2-$\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$	70
B.II.1. Elaboration	70
B.II.2. Etude structurale de P2- $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$	70
B.II.2.1. Description statistique	70
B.II.2.2. A la recherche de surstructures dans le réseau hexagonal P2	71
B.II.2.3. Ordre des ions potassium	72
B.II.2.3.a. Etude cristallographique	72
B.II.2.3.b. Calculs de premier principe : optimisation géométrique	77
Chapitre B.III : Propriétés électroniques des systèmes $A_x\text{CoO}_2$	80
B.III.1. Techniques expérimentales	80
B.III.2. Propriétés de transport	82
B.III.2.1. Résistivité électrique	82
B.III.2.2. Pouvoir thermoélectrique	84
B.III.3. Magnétisme et chaleur spécifique	86

B.III.3.1. Comportement de type liquide de Fermi	89
B.III.3.2. Comportement de type spin-polarisé	97
B.III.3.2.a. Le composé P'3-Na _{0,62} CoO ₂	98
B.III.3.2.b. Le composé O3-Li _{0,61} CoO ₂	98
B.III.4. Discussion	100
B.III.4.1. Dimensionnalité des interactions	101
B.III.4.2. Entropie de spin	102
B.III.4.3. Effets du site et de l'ordre des ions alcalins	104
Conclusion de la Partie B	108
Partie C : Etude des systèmes P'3-K_{0,5}CoO₂ et P2-K_{0,5}CoO₂	111
Introduction de la Partie C	113
Chapitre C.I : Rappels sur les systèmes P2 et P'3-Na_{0,5}CoO₂	114
C.I.1. L'ordre des ions sodium	114
C.I.2. Evolution des propriétés physiques à l'approche de T _N et T _{CO}	116
C.I.3. La transition isolant-métal	117
Chapitre C.II : Structure et ordre cationique	119
C.II.1. Elaboration et dosage chimique	119
C.II.1.1. Synthèse de poudres de la variété monoclinique P'3-K _{0,5} CoO ₂	119
C.II.1.2. Synthèse de monocristaux de la variété hexagonale P2-K _{0,5} CoO ₂	119
C.II.1.3. Dosages chimiques	120
C.II.2. Caractérisation structurale de la variété monoclinique P'3-K _{0,5} CoO ₂	120
C.II.2.1. Description statistique	120
C.II.2.2. L'ordre potassium/lacunes	122
C.II.3. Caractérisation structurale des cristaux de la variété hexagonale P2-K _{0,5} CoO ₂	125
C.II.4. Représentation des structures P'3 et P2-K _{0,5} CoO ₂	127
Chapitre C.III : Ordre magnétique et transition métal-isolant	131
C.III.1. Mesure des propriétés de transport et électroniques	131
C.III.1.1. Résistivité électrique : transition isolant-métal	131
C.III.1.2. Pouvoir thermoélectrique	134
C.III.1.3. Susceptibilité magnétique	134
C.III.1.4. Expérience de μ^+ SR	136
C.III.1.5. Chaleur spécifique	137
C.III.1.6. Résumé	140
C.III.2. Discussion	141
C.III.2.1. L'ordre antiferromagnétique	141
C.III.2.1.a. Hypothèses	141
C.III.2.1.b. Dimensionnalité des interactions	142
C.III.2.2. Propriétés de transport à basse température (T < T _{CO})	144
C.III.3. Mesures spécifiques aux cristaux de type P2	147

C.III.3.1. Etude de la conductivité thermique	147
C.III.3.2. <i>Phonon-Drag</i> géant	149
C.III.3.3. Magnétorésistance négative	151
Conclusion de la Partie C	153
Partie D : Etude à haute température de la diffusion des alcalins dans $A_x\text{CoO}_2$ avec $A = \text{Na}$ et K	155
Introduction de la Partie D	157
Chapitre D.I : Etude de la diffusion du sodium dans les systèmes $\text{P}'3\text{-Na}_x\text{CoO}_2$	158
D.I.1. Caractérisation de la transition de phase par diffraction des rayons X sur poudre	158
D.I.1.1. Conditions expérimentales	158
D.I.1.2. Détermination de la structure haute température P3	159
D.I.2. Mobilité des ions sodium	164
D.I.2.1. La RMN du ^{23}Na à l'angle magique	164
D.I.2.1.a. Paramètres expérimentaux	164
D.I.2.1.b. Avantages de la RMN en rotation à l'angle magique	165
D.I.2.2. Mobilité des ions sodium	166
D.I.2.3. Différences entre les systèmes P2 et P'3	169
D.I.3. Propriétés physiques	170
D.I.3.1. Chaleur spécifique	170
D.I.3.2. Magnétisme	173
D.I.3.3. Propriétés électroniques	173
D.I.3.3.a. Transition métal-métal	173
D.I.3.3.b. Pouvoir thermoélectrique	174
D.I.4. Comportement hystérétique et irréversibilité	175
D.I.5. Résumé : le film de la transition P3 \rightarrow P'3	179
Chapitre D.II : Transitions ordre-désordre dans les phases K_xCoO_2	181
D.II.1. Transition ordre-désordre dans $\text{P}'3\text{-K}_{0,5}\text{CoO}_2$	181
D.II.1.1. Transitions de phase P'3-P3	181
D.II.1.2. Structure de la phase de haute température P3- $\text{K}_{0,5}\text{CoO}_2$	183
D.II.2. Transition ordre-désordre dans $\text{P}2\text{-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$	184
D.II.2.1. Etude par DSC	184
D.II.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X en température	185
D.II.2.3. Influence sur la résistivité électrique	188
Conclusion de la Partie D	190
Conclusion générale et perspectives	191
Quelques Remerciements	197
Références	199

Introduction générale

L'histoire de la thermoélectricité ne s'est pas déroulée de façon linéaire. La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu et le développement de matériaux thermoélectriques se sont déroulés au cours de trois périodes principales.

Les trois décennies de 1821 à 1851 ont été marquées par la découverte des effets Seebeck¹, Peltier² et Thomson³.

Le premier a été découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Celui-ci remarqua qu'une aiguille magnétique est déviée lorsqu'elle est placée dans une boucle formée d'un fil de cuivre et de bismuth dont l'une des jonctions est chauffée. Il conclu alors à l'origine magnétique du phénomène. Ce n'est que bien plus tard que fut comprise l'origine électrique du phénomène : une différence de température entre les extrémités d'un semiconducteur crée une force électromotrice. L'application la plus ancienne et la plus répandue de l'effet Seebeck est sans doute le thermocouple pour la mesure des températures. L'utilisation de cet effet pour la génération d'électricité a été proposée par Lord Rayleigh en 1885.⁴

Réciproquement, Jean Peltier réalisa une pompe à chaleur en faisant circuler un courant électrique. William Thomson (Lord Kelvin) montra en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur.

Au cours des années 1950-60 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle s'est développée une compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique et ont été découverts et optimisés la plupart des matériaux semiconducteurs utilisés à l'heure actuelle tels que les tellures de bismuth. La très grande simplicité et fiabilité des systèmes thermoélectriques (pas de pièces mécaniques en mouvement), les perspectives d'augmenter la densité énergétique de n'importe quel cycle thermique en exploitant la chaleur dégagée en pure perte laissaient espérer un marché énorme. Cependant, l'efficacité de ces matériaux était très insuffisante pour concurrencer la réfrigération par cycle de compression-détente ou pour des applications de génération d'électricité rentables économiquement. En fait il existe un problème de matériaux. Pour la thermoélectricité, ces derniers doivent, entre autres, concilier deux propriétés généralement incompatibles : leur conductivité électrique doit être aussi grande que celle d'un métal alors que leur conductivité thermique doit être aussi faible que celle d'un verre! Peu de découvertes scientifiques mènent à des réalisations pratiques à moyen terme et la fin de cette période de recherche, qui sera suivie par une longue période de

stagnation, est bien résumée par le titre d'un article : "*Thermoelectricity, the breakthrough that never came*"⁵. Les applications se cantonnèrent aux niches spatiales et militaires⁶. En particulier, les générateurs thermoélectriques sont les seuls à pouvoir alimenter les sondes spatiales lointaines : pour Voyager 1, par exemple, ils fonctionnent encore après plus de trente ans⁷.

Plus récemment, depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération (CFC) et les émissions de gaz à effet de serre (CO₂) et conduisant aux protocoles de Montréal et Kyoto dans les années 1990 – 2000.⁸ La génération thermoélectrique est aussi pressentie pour accompagner les profondes mutations des secteurs liés à l'énergie et aux transports.⁹ Par exemple, elle pourrait être avantageusement utilisée pour la production d'énergie électrique en exploitant des gisements de chaleur habituellement perdus qui, dans les véhicules à moteurs thermiques, représentent près de 70% du carburant consommé^{10,11}. D'un autre côté, des applications de l'effet Peltier existent déjà comme le refroidissement des microprocesseurs ou, sur un plan plus ludique, le rafraîchissement des canettes de soda... Cet intérêt a été essentiellement motivé par la proposition d'un nouveau concept, la thermoélectricité de systèmes à dimensionnalité réduite¹², ainsi que par les promesses d'utilisation des matériaux, tels que les skutterudites, les clathrates, oxydes et autres, comme éléments thermoélectriques.

Les oxydes doubles lamellaires d'alcalin et de cobalt possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité mais sans l'inconvénient de la toxicité et de l'oxydabilité. Les composés Na_xCoO₂ (x ~ 0.7) ont un comportement métallique associé à un fort pouvoir thermoélectrique et à une faible conductivité thermique. Ces matériaux s'illustrent aussi par une faible mobilité des porteurs ce qui va à l'encontre des critères habituellement utilisés pour des matériaux thermoélectrique (*i.e.* semiconducteurs dégénérés à forte mobilité). Cette découverte indique que de nouveaux matériaux thermoélectriques non conventionnels peuvent exister.

Les nombreuses autres propriétés physiques et chimiques de ces systèmes ne sont pas décevantes. L'insertion réversible de lithium dans les feuillets CoO₂ a permis le développement des batteries secondaires avec le succès commercial que l'on connaît.¹³ En 2003, la découverte de la supraconductivité du composé hydraté Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O (T_C ~ 5 K) marque le point de départ d'une compétition internationale intense. Plus

récemment, il a été possible d'écrire de façon réversible une information à la surface d'un monocristal de Na_xCoO_2 à l'aide de procédés nano-électrochimiques ; ce qui offre de nouvelles opportunités pour l'élaboration de supports d'information réinscriptibles.¹⁴ Enfin, d'un point de vue plus fondamental, ces matériaux sont des candidats pour l'étude de phénomènes de frustration et d'ordre magnétiques originaux.^{15,16} Ces études conduisent, entre autre, à comprendre les relations entre les plans CoO_2 et le réservoir de charges constitué par les plans d'ions alcalins.

C'est dans cet état d'esprit que j'ai commencé mon travail de recherche en 2004 avec pour fil conducteur, la compréhension de l'influence de la substitution du sodium par le potassium sur les propriétés cristallographiques et électroniques.

Ce manuscrit s'organise en quatre parties. La première (A) présente les propriétés thermoélectriques requises pour la recherche de matériaux adaptés et les stratégies pour les optimiser. L'état de l'art des cobaltites y sera également présenté, avec sur le plan cristallographique, l'introduction d'une nomenclature adaptée aux besoins de cette étude et décrivant plus précisément la nature du site occupé par l'alcalin. Les principales propriétés physiques y seront décrites.

Les trois parties suivantes détaillent les résultats obtenus lors de ce travail. La Partie B présente l'étude systématique des propriétés électroniques des cobaltites A_xCoO_2 ($x \sim 0.6$ et $A = \text{Li}, \text{Na}$ et K). Cette partie inclut également l'étude structurale du composé $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ qui a été le premier pour lequel un ordre des atomes alcalins a été mis en évidence pour $x > 0.5$.

La Partie C discute la transition isolant-métal pour $x = 0.5$. Enfin, la Partie D présente quelques éléments sur la mobilité des alcalins et de l'évolution des propriétés thermoélectriques à haute température. Dans chacune de ces parties, les questions de l'ordre et du site des ions alcalins seront discutées afin de mettre en évidence leurs rôles dans l'évolution des propriétés physiques.

Partie A : Rappels théoriques et travaux antérieurs

Chapitre A.I : Rappels théoriques

La théorie de Bloch permet d'expliquer l'existence de solides cristallins métalliques et de cristaux isolants. La structure électronique des premiers comporte au moins une bande d'énergie partiellement occupée. Dans les seconds toutes les bandes sont soit totalement occupées soit vides. Lorsque la largeur de bande interdite est faible, ou en cas de dopage, on parle de semiconducteurs.

A.I.1. Propriétés de transport : conductivité électrique et thermique

A.I.1.1. La conductivité électrique d'un gaz d'électrons

Dans le modèle de Drude (application de la théorie cinétique des gaz au gaz d'électrons) la conductivité électrique est donnée par :¹⁷

$$\sigma = en\mu \quad 1$$

où e est la charge élémentaire, n la concentration en porteurs et μ la mobilité, définie par $\mathbf{v} = \mu\mathbf{E}$ (\mathbf{v} est la vitesse de dérive des électrons et \mathbf{E} le champ électrique), est donnée par :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad 2$$

où τ est le temps de relaxation et m^* la masse effective des porteurs de charge. Dans le cas de l'électron libre et d'une dispersion parabolique des bandes d'énergie $E(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/m^*$; l'inverse de la masse effective m^{*-1} détermine la courbure de la courbe $E(\mathbf{k})$.

Le modèle de Drude rend bien compte de la loi d'Ohm, de loi de Wiedemann-Franz, de la réflectivité des métaux, etc., mais surestime d'environ deux ordres de grandeur la chaleur spécifique, la susceptibilité magnétique et le pouvoir thermoélectrique des métaux.

La difficulté est résolue par la prise en compte du caractère quantique des électrons qui obéissent au principe de Pauli et à une distribution de Fermi-Dirac. En fait seuls les électrons proches du niveau de Fermi (E_F) plus ou moins $k_B T$ répondent à des excitations telles qu'un champ électrique. La Figure 1 illustre la déformation de la surface de Fermi dans la direction x parallèle au champ électrique appliqué et lorsqu'un courant continu circule.

La conductivité électrique (dans la direction x parallèle au champ appliqué) s'écrit donc :

$$\sigma = \int \sigma_x(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE \quad 3$$

avec :

$$\sigma_x(E) = \frac{2e^2}{8\pi^3\hbar^2} \iiint \left(\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\tau(\mathbf{k}) dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} \quad 4$$

dS est un élément de la surface de Fermi dans l'espace des \mathbf{k} , l'intégration porte sur tous les niveaux \mathbf{k} d'énergie E . La conductivité réelle du système est donnée par $\sigma(E_F)$. Le facteur $\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$, appelé quelquefois "fenêtre de Fermi", est une courbe en cloche de largeur $k_B T$ centrée sur le niveau de Fermi; $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac.

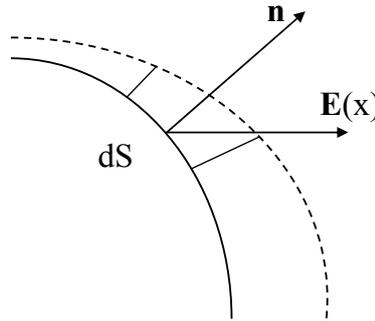


Figure 1 *Partie de la surface de Fermi d'un métal déplacée en appliquant un champ électrique $E(x)$ dans la direction x lorsqu'un courant électrique circule.¹⁸ \mathbf{n} est la normale à l'élément de surface dS .*

En supposant que l'énergie ne dépend que de la valeur absolue de \mathbf{k} (surfaces iso-énergétiques sphériques) et que $\sigma(E)$ reste constant dans un domaine de largeur $k_B T$ autour de E , alors :

$$\sigma_x(E) = e^2 v_x(E)^2 \tau(E) g(E) \quad 5$$

où $g(E)$ est la densité d'états et $v_x(E)$ est la composante selon x de la vitesse de groupe :

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \quad 6$$

Remarque : en exprimant l'énergie cinétique en mécanique classique ($E = 1/2mv^2$) et sachant qu'il y a 2 électrons par niveau \mathbf{k} , on retrouve bien la relation de Drude: $\sigma = e^2 n \tau / m^*$.

La conductivité électrique dépend donc du temps de relaxation τ , qui représente le temps moyen qui s'écoule entre deux collisions successives de l'électron. Différents types d'interaction peuvent dominer: électron-phonons, électron-impureté et électron-électron. Il s'en suit des comportements en température différents que nous détaillerons dans le cas d'un liquide de Fermi, d'un métal et des isolants.

On définit aussi une longueur de diffusion ou libre parcourt moyen ℓ :

$$\ell = \tau v \quad 7$$

A.I.1.1.a. Dépendance en température de la résistivité pour un métal

La résistivité électrique $\rho(T)$ d'un métal classique¹⁹ (non supraconducteur) est due principalement aux interactions électrons-phonons caractérisées par un temps de relaxation τ_{ph} donnant une contribution ρ_{ph} à la résistivité et aux interactions électrons-défauts, caractérisées par un temps de relaxation τ_i donnant une contribution ρ_i .

D'après la règle de Matthiessen la résistivité totale est :

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_i \quad 8$$

A haute température, au-dessus de la température de Debye, θ_D , ($T \gg \theta_D$), ρ_{ph} domine et la résistivité croît linéairement avec la température, ce dont le modèle de Debye rend bien compte.

A basse température ($T \ll \theta_D$), les interactions quasi-élastiques avec les impuretés dominent et la résistivité tend vers une valeur résiduelle indépendante de la température.

La théorie prédit un régime intermédiaire en T^5 , rarement observé.²⁰

A.I.1.1.b. Interaction électron-électron : liquide de Fermi

Dans les systèmes fortement corrélés, les collisions électron-électron peuvent dominer à basse température. La théorie de Landau d'un liquide de Fermi traite les électrons et leur nuage d'interactions électroniques comme une quasi-particule²¹. Baber²² a été le premier à prédire une variation thermique du temps de relaxation et de la résistivité électrique ρ en T^2 . L'effet des interactions se manifeste en outre par une augmentation sensible de la masse effective m^* .

A.I.1.1.c. Cas des isolants

Deux cas sont à considérer: (i) les isolants (ou semiconducteurs) dits "de bande" pour lesquels la densité d'état est nulle au niveau de Fermi et (ii) les isolants de localisation dans lesquels les porteurs sont localisés dans des puits de potentiel.

Dans le premier cas, la conduction résulte de la création de porteurs par excitation thermique, par exemple. La conductivité électrique suit une loi d'Arrhenius $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ où E_a ($= \frac{1}{2}E_g$) est l'énergie d'activation. La variation du terme pré-exponentiel en $T^{3/2}$ est souvent occultée par l'exponentielle.²³

Dans le deuxième cas la concentration en porteurs est constante et dans l'expression $\sigma = en\mu$, c'est la mobilité qui est thermiquement activée. En effet, la mobilité est donnée par la relation d'Einstein: $\mu = eD/k_B T$, où le coefficient de diffusion $D = D_0 \exp(-E_\mu/k_B T)$. Ici encore le terme pré-exponentiel peut être masqué. En fait il faut fournir de l'énergie pour franchir la barrière

de potentiel séparant un site occupé d'un site vide. A basse température l'effet tunnel et les fluctuations quantiques peuvent conduire à un processus non activé.

Il existe des systèmes, par exemple dans les oxydes d'éléments de transition où les bandes d sont étroites où les deux mécanismes coexistent.²⁴

Dans la pratique, il est difficile de distinguer une conductivité par *hopping* d'une activation thermique de la concentration en porteurs. L'évolution des pouvoirs thermoélectriques en fonction de la température est par contre très différente et permet d'identifier le type de processus (cf. A.I.2).

A.I.1.2. La conductivité thermique

La conductivité thermique totale est la somme de deux contributions, l'une d'origine électronique κ_e et l'autre liée au réseau κ_{ph} .

A.I.1.2.a. Contribution électronique κ_e et la loi de Wiedemann-Franz

Dans le cas d'un gaz d'électrons, la capacité calorifique s'exprime par la relation :

$$C_e(T) = \frac{1}{2} n \pi^2 k_B^2 \frac{T}{E_F} \text{ avec } E_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \quad 9$$

où n est la concentration en électron, T la température absolue et E_F le niveau de Fermi, m et v_F sont la masse et la vitesse de l'électron au niveau de Fermi.

La conductivité thermique électronique s'exprime donc :

$$\kappa_e = \frac{1}{3} C_e v_F \ell = \frac{n \pi^2 k_B^2 \tau}{3m} T \quad 10$$

$\ell = v_F \tau$ le libre parcours moyen de l'électron et τ le temps de relaxation (temps entre deux collisions).

Dans les métaux purs, la conductivité thermique électronique domine tous les autres processus de conduction thermique.

Dans le cas de métaux ($\sigma = e^2 n \tau / m^*$), le rapport entre la contribution électronique κ_e et la conductivité électrique σ est donné par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T \quad 11$$

k_B est la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron. Le terme $\frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$ est le facteur de Lorenz L . Il est indépendant du métal considéré et vaut environ $2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}$. A des

températures très inférieures à la température de Debye ($T \ll \theta_D$), le nombre de Lorenz tend à décroître, la loi de Wiedemann-Franz n'est donc plus valable.

A.I.1.2.b. Contribution du réseau κ_{ph}

La conductivité thermique liée au réseau est le mécanisme dominant de conduction thermique dans les non métaux. La contribution du réseau κ_{ph} s'exprime par la relation :

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_p v \ell \quad \text{avec } \ell = v\tau \quad 12$$

C_p est la chaleur spécifique liée au réseau, v la vitesse du son dans le matériau, ℓ et τ sont le libre parcours moyen et le temps de relaxation des phonons. Son évolution en température est fortement dépendante du type d'interaction dominante²⁵. A basse température, le libre parcours moyen ℓ est limité à la taille de grains et à la concentration en défauts. Le seul terme dépendant de la température est $C_p(T)$ qui, dans l'approximation de Debye à basse température, varie en T^3 . Nous pouvons donc nous attendre à ce que la conductivité thermique varie également en T^3 pour $T \ll \theta_D$.

A haute température, les collisions entre phonons dominant (processus Klapp et Umklapp). Pour $T \gg \theta_D$, C_p tend vers la limite asymptotique de Dulong et Petit ($3nR$)²⁶ et la conductivité du réseau κ_{ph} varie en T^{-1} , en supposant que la fréquence de collision τ^{-1} entre phonons est proportionnelle à T .²⁷

A.I.2. Pouvoir thermoélectrique

A.I.2.1. Interprétation qualitative du pouvoir thermoélectrique

Les effets thermoélectriques sont observés chaque fois qu'il y a simultanément dans un conducteur, écoulement de chaleur et de charges électriques. Le pouvoir thermoélectrique, ou coefficient Seebeck, est la propriété physique à la base de la conversion thermoélectrique.

Considérons un barreau qui est chauffé à une extrémité et refroidi à l'autre, comme décrit à la Figure 2. Les électrons sont distribués selon la statistique de Fermi-Dirac, où la densité de probabilité $f(E)$ d'occupation d'un état d'énergie E est donnée par :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad 13$$

Où E_F est l'énergie de Fermi (ou potentiel chimique de l'électron), k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue du système.

Les électrons dans la région chaude T_c sont plus énergétiques que ceux de la région froide T_f . Il s'établit alors une diffusion des électrons de la partie chaude vers la partie froide. La différence d'étalement des fonctions $f(E)$ en T_c et T_f et la possibilité de peuplement de niveaux de plus haute énergie à T_c sont à l'origine de cette diffusion des électrons. L'accumulation de charges négatives à l'extrémité froide polarise le matériau et le potentiel de la partie chaude V_c est supérieur à celui de la partie froide V_f . Cette situation perdure jusqu'à ce qu'il y ait établissement d'un champ électrique \vec{E} qui s'oppose à davantage de diffusion des électrons vers la partie chaude et qui tends à faire dériver les électrons les moins énergétiques de la partie froide vers la partie chaude : il s'établit alors un état stationnaire qui se traduit par l'apparition de la tension de Seebeck $V_c - V_f$. Le coefficient Seebeck α , peut être défini comme le rapport suivant :

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_c - V_f}{T_c - T_f} \quad 14$$

Par convention, le signe de α représente le signe du potentiel de la partie froide par rapport à la partie chaude.²⁸ Il est donc négatif dans le cas de conducteurs de type n (cas de la Figure 2) et positif dans le cas de type p.

Dans la limite $T \rightarrow \infty$, le coefficient Seebeck est proportionnel à l'entropie S du système et au nombre de porteurs de charge N :²⁹

$$\alpha_{T \rightarrow \infty} = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \quad 15$$

Le signe du coefficient Seebeck dépend du type de porteurs. La variation avec la température est fonction de la concentration en porteurs et des mécanismes de diffusion des porteurs, ce qui nous amène à distinguer les expressions de α pour un métal, un semiconducteur et enfin dans le cas de systèmes fortement corrélés.

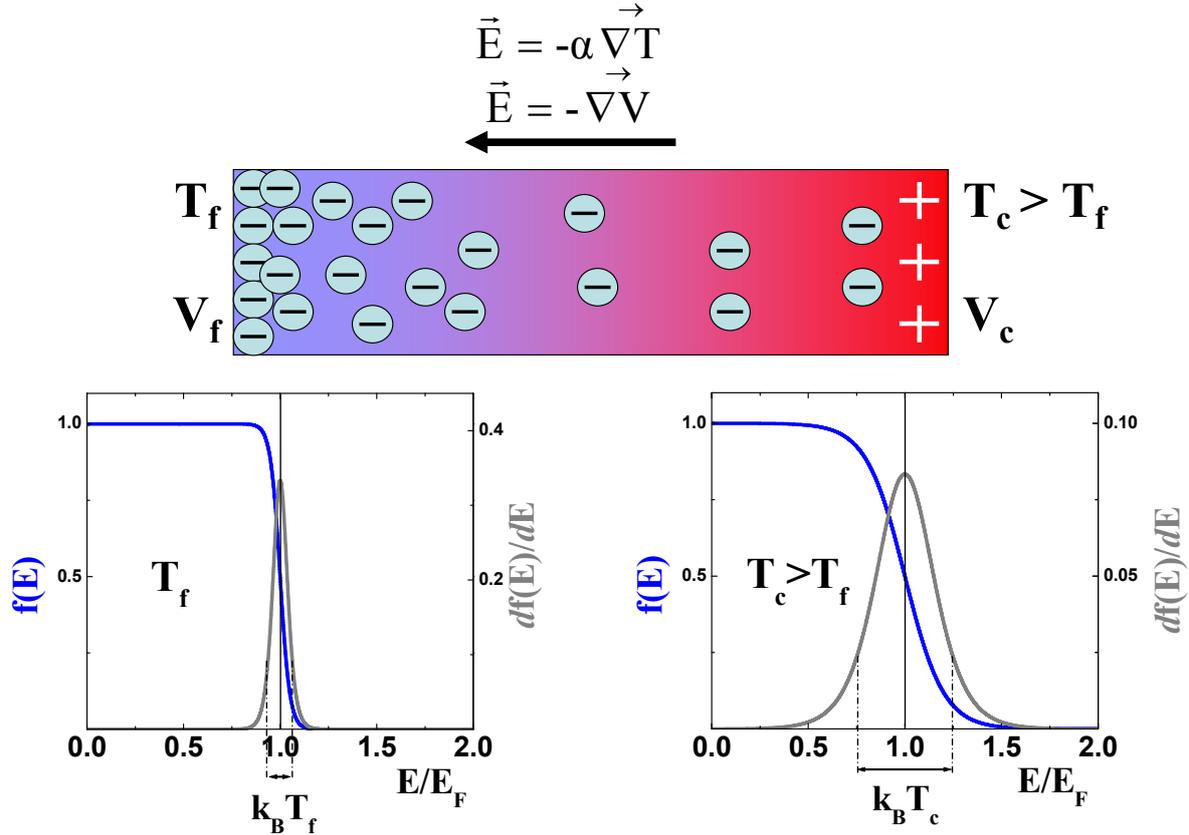


Figure 2 Description microscopique de l'effet Seebeck dans le cas d'un conducteur de type n . Un gradient de température appliqué aux bornes d'un barreau conducteur polarise celui-ci. L'étalement $k_B T$ de la fonction de Fermi-Dirac autour de E_F est plus grand quand la température est plus élevée. Ce gradient d'énergie est la force électromotrice de l'effet Seebeck.

A.I.2.2. Cas d'un métal

Pour un métal, le pouvoir thermoélectrique s'exprime par la relation de Mott³⁰ :

$$\alpha(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left[\frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad 16$$

k_B est la constante de Boltzmann, e la charge de l'électron, T la température absolue du système. La quantité $\sigma(E)$ représente la conductivité électrique du métal dont le niveau de Fermi serait pris à l'énergie E . $\sigma(E_F)$ est la conductivité intrinsèque du métal. L'expression de $\sigma(E)$ (cf. relation 4) montre que le pouvoir thermoélectrique dépend des courbes de dispersion $E(\mathbf{k})$ ou, autrement dit de la variation avec E de la densité d'état $g(E)$ et de la masse effective $m^{*-1}(E(\mathbf{k})) = \hbar^2 / (\partial^2 E(\mathbf{k}) / \partial \mathbf{k}^2)$ ainsi que du temps de relaxation $\tau(E)$ ³¹.

Si au voisinage de $E = E_F$, $\sigma(E)$ varie comme E^x , alors la relation 16 s'écrit :

$$\alpha(T) = \frac{\pi^2 k_B}{3e} \frac{k_B T}{E_F} x \quad 17$$

La quantité x dépend de la masse effective et de la manière dont varient le temps de relaxation et la densité de porteur par rapport à l'énergie.

La valeur absolue du pouvoir thermoélectrique d'un gaz d'électrons libres est très faible aux températures usuelles dans la mesure où $k_B T/E_F$ est de l'ordre de 10^{-2} à température ambiante. ($|k_B/e| \sim 86 \mu\text{V/K}$).

A.I.2.3. Cas d'un semiconducteur « de bande »

Pour un matériau semiconducteur, le pouvoir thermoélectrique s'exprime par :

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_g}{k_B T} \right) \quad 18$$

où α_0 est une constante, E_g la valeur du gap, e la charge de l'électron et k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue du système.

L'évolution en température du pouvoir thermoélectrique pour un semiconducteur est inverse de celle d'un métal, c'est-à-dire qu'elle décroît en fonction de T^{-1} et pour $E_g \gg k_B T$, sa valeur absolue est supérieure à $|k_B/e|$.

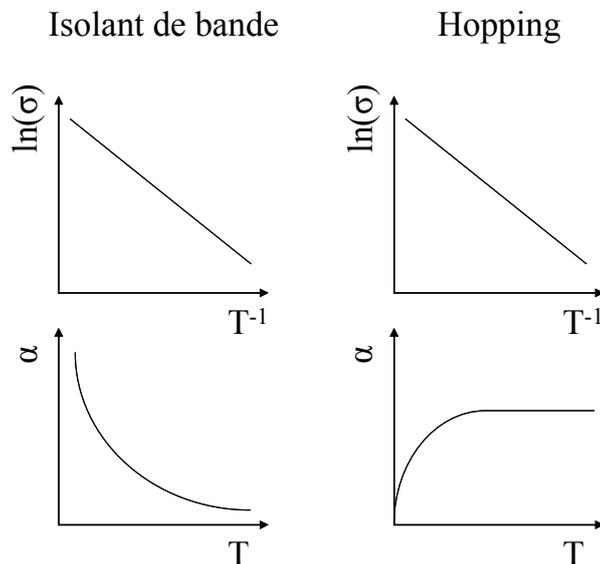


Figure 3 *Variation thermique du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité électrique pour les isolants de bandes et de localisation (cas du hopping).*

A.I.2.4. Cas des systèmes localisés

Le transport électronique s'effectue par saut d'un site occupé vers un site vacant. Le calcul de l'entropie du système aboutit pour n électrons distribués statistiquement sur N sites (en excluant la double occupation) à la relation de Heikes³² :

$$\alpha_{T \rightarrow \infty} = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{1-c}{c}\right) - \frac{k_B}{e} \ln(2) \text{ avec } c = \frac{n}{N} \quad 19$$

k_B est la constante de Boltzmann, e la charge de l'électron et T la température absolue du système. Le terme $-\frac{k_B}{e} \ln(2)$ prend en compte l'entropie résultant des deux orientations de spin. Doumerc³³ a fait remarquer que ce résultat ne s'appliquait qu'à un nombre de cas limité tel que celui où des électrons appartenant à des cations minoritaires de configuration $S = 1/2$ se déplaceraient sur un réseau d'ions de spin $S = 0$. Dans le cas général d'une valence mixte $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ où le spin de M^{n+} est S_n et le spin de $M^{(n+1)+}$ S_{n+1} , le pouvoir thermoélectrique s'écrit :

$$\alpha_{T \rightarrow \infty} = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{1-c}{c}\right) - \frac{k_B}{e} \ln(\beta_s) \text{ avec } \beta_s = \frac{g_s^n}{g_s^{n+1}} = \frac{2S_n + 1}{2S_{n+1} + 1} \quad 20$$

où c représente la concentration en M^{n+} et β_s est le rapport des dégénérescences de spin g_s . Le choix du couple $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ permet donc d'envisager un accroissement de β_s de $-\frac{k_B}{e} \ln \beta_s$.

Ce raisonnement peut être généralisé pour inclure la dégénérescence orbitale g_o ³⁴. Dans ce cas l'expression complète devient :

$$\alpha_{T \rightarrow \infty} = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{1-c}{c}\right) - \frac{k_B}{e} \ln(\beta_{s/o}) \text{ avec } \beta_{s/o} = \frac{g_s^n g_o^n}{g_s^{n+1} g_o^{n+1}} \quad 21$$

A.I.3. Le facteur de mérite ZT

Les effets thermoélectriques peuvent être avantageusement employés pour la production de courant (effet Seebeck) ou de chaleur (effet Peltier) (Figure 4). Ces dispositifs très simples sont composés d'un couple de conducteurs de type n et p reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Si l'on impose une différence de température au dispositif, de l'énergie électrique peut être fournie et il fonctionne alors comme un générateur (Figure 4a) ; inversement, lorsque celui-ci est alimenté par un courant électrique, de la chaleur est évacuée du côté chaud vers l'extrémité froide (Figure 4b).

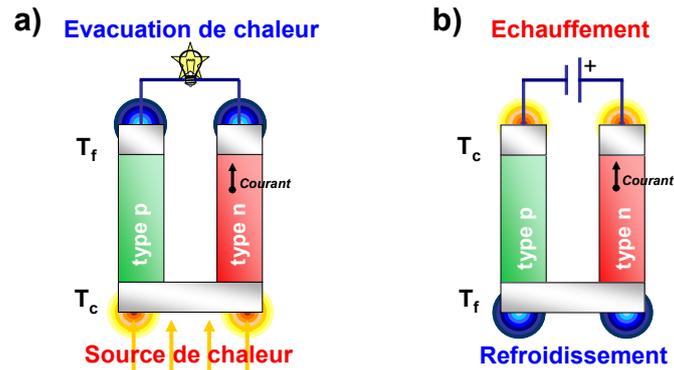


Figure 4 Représentation schématique de a) un générateur de courant (effet Seebeck) et b) un dispositif de refroidissement (effet Peltier) thermoélectriques.

Pour obtenir un bon rendement avec un système thermoélectrique, le pouvoir thermoélectrique α doit être élevé afin d'obtenir le maximum de tension électrique pour une différence de température donnée. De même, la conductivité électrique σ doit être élevée afin qu'un minimum d'énergie électrique soit dissipée par effet Joule, ce qui est le cas pour tout générateur d'électricité. Enfin, il sera plus facile de maintenir une large différence de température aux bornes d'éléments de faible conductivité thermique κ . Ces considérations simples justifient l'expression du facteur de mérite ZT qui a été proposée en 1909 par E. Altenkirsh^{35,36} :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad 22$$

Le numérateur $\alpha^2 \sigma$ est aussi appelé le facteur de puissance. Le facteur de mérite ZT détermine le rendement de conversion thermoélectrique d'un matériau. Le rendement d'un dispositif thermoélectrique est proportionnel à $(1 + ZT)^{1/2}$. Comme toute machine thermique, ce rendement est limité par le cycle de Carnot qui est atteint lorsque ZT tends vers l'infini.³⁷ En partant d'éléments ayant un $ZT \geq 2$, il est possible d'atteindre des rendements comparables aux systèmes de conversion traditionnels.³⁸

Il est difficile de réaliser les conditions optimales dans un matériau donné, c'est-à-dire un pouvoir thermoélectrique et une conductivité électrique élevés et associés à une faible conductivité thermique. α , σ et κ_e paramètres dépendent directement et de façon conflictuelle de la concentration en porteurs de charges n (Figure 5) ; κ_{ph} est en principe indépendante de n . L'équation 17 montre que pour un mécanisme donné de diffusion des porteurs, le pouvoir thermoélectrique varie à une température donnée comme l'inverse de l'énergie de Fermi, donc de la densité de porteurs. Ainsi toute diminution de n conduit à un accroissement du pouvoir thermoélectrique (PTE). Celle-ci s'accompagne également d'une diminution des conductivités

électrique et thermique d'après les relations 1 et 10. Pour les mêmes raisons, une valeur élevée de n n'est pas appropriée. Ces tendances montrent que les isolants et les métaux classiques sont inadaptés pour la conversion thermoélectrique. On doit donc trouver un compromis en diminuant la conductivité électrique au profit d'une augmentation de α et d'une diminution de κ . Le maximum de ZT correspond à une concentration en porteurs de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} qui est usuellement rencontrée dans les semiconducteurs.

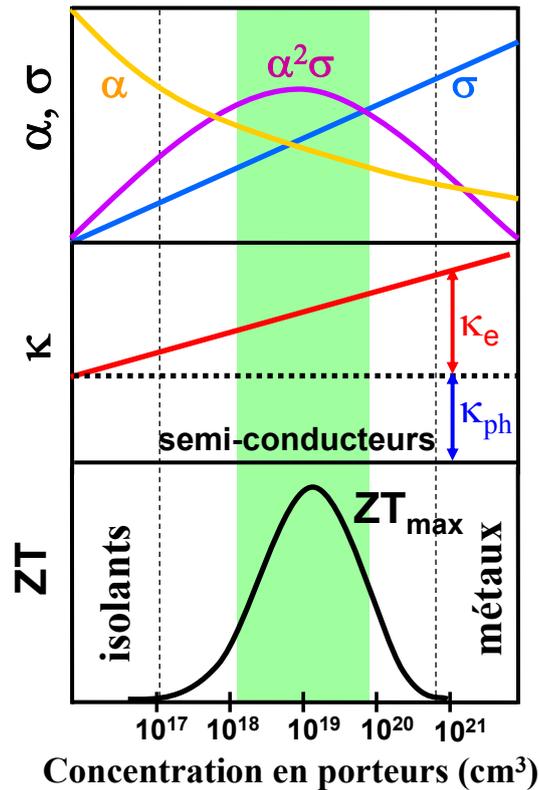


Figure 5 *Variation de la conductivité électrique, de la conductivité thermique, du pouvoir thermoélectrique et du facteur de mérite en fonction de la concentration en porteurs de charge.*

Chapitre A.II : Les cobaltites thermoélectriques

A.II.1. Travaux antérieurs et état de l'art

Les progrès de la conversion thermoélectrique sont directement liés à ceux de la chimie du solide. La Figure 6 montre l'évolution en température du ZT de quelques matériaux usuels pour la conversion thermoélectrique.^{39,40}

Dans les années 1950-60, les travaux de A.F. Ioffe⁴¹ et de H.J. Goldsmid⁴² ont déclenché une période d'intense activité qui a orienté les recherches vers les semiconducteurs. Ces matériaux, comme Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 et leurs alliages, sont toujours considérés aujourd'hui parmi les matériaux les plus performants. Ils ont l'avantage de présenter une plus faible concentration en porteurs n par rapport aux métaux d'où une forte valeur de α , une mobilité μ plus élevée pour maintenir la conductivité électrique à une valeur aussi élevée que possible, et une faible conductivité thermique, de l'ordre de 1 W/m.K. Il en résulte un ZT proche de l'unité à des températures proches de l'ambiante.⁴³

Pour les températures inférieures à la température ambiante, le choix est plus restreint : le matériau de référence est formé sur la base de l'alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ et ne présente de bonnes propriétés qu'en type n . L'application d'un champ magnétique permet en outre de doubler le facteur de mérite qui dépasse alors l'unité.^{44,45} Ce matériau est donc généralement utilisé en association avec un aimant permanent.

Les alliages à base de silicium et germanium Si_xGe_y (type p : $(x,y) = (0.3,0.7)$ et type n : $(0.7,0.3)$)^{46, 47} possèdent de bonnes caractéristiques thermoélectriques aux hautes températures et sont notamment utilisés pour la génération d'électricité dans les générateurs thermoélectriques à radio-isotopes pour le domaine spatial.

Les siliciures $\beta\text{-FeSi}_2$, bien qu'ayant des performances inférieures dans le domaine des hautes températures aux alliages Si_xGe_y , s'illustrent par une plus grande stabilité chimique dans ce domaine de température, ils ne contiennent pas d'éléments toxiques et sont bon marché.⁴⁸

Bien qu'aucune limite théorique au ZT n'existe⁴⁹, aucun des matériaux couramment utilisés à l'heure actuelle ne présente de ZT sensiblement supérieur à l'unité. Les rendements de conversion des modules thermoélectriques sont donc limités à des valeurs de l'ordre de 7-8% pour des unicouples et $\sim 15\%$ pour des couples segmentés⁵⁰ (où plusieurs matériaux thermoélectriques sont utilisés en série, chacun dans la gamme de température où son facteur de mérite est optimal). La thermoélectricité reste donc pour l'instant confinée à des niches commerciales, où le rendement n'est pas la considération primordiale. L'amélioration des

matériaux existants et le développement de nouveaux matériaux sont donc nécessaires pour permettre des utilisations grand-public rentables économiquement.

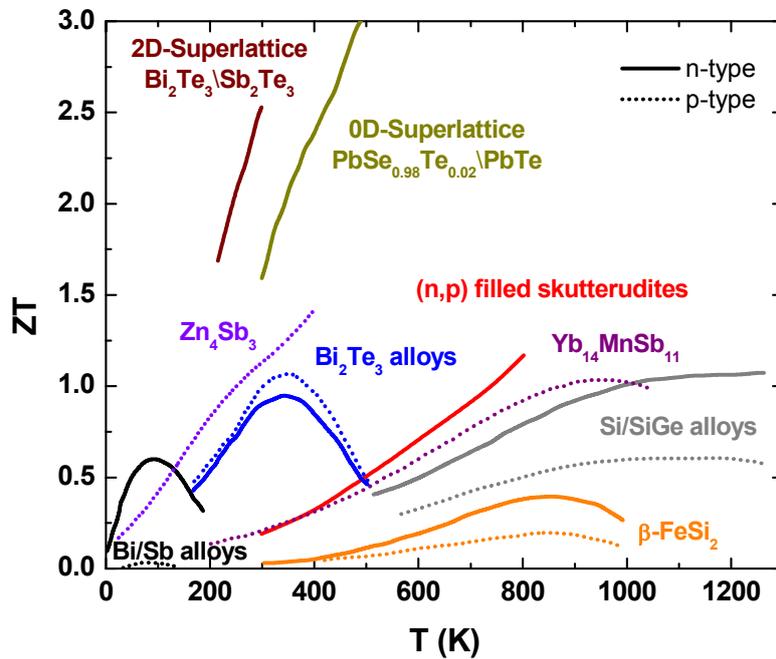


Figure 6 Evolution thermique de ZT pour quelques matériaux thermoélectriques usuels.

Deux grandes percées ont sensiblement changé l'état de l'art et accéléré les recherches de matériaux thermoélectriques : les structures de basse dimensionnalité, essentiellement liées aux progrès des nanotechnologies, et l'identification et l'optimisation de nouveaux matériaux dissociant conductivité thermique et électronique.

A.II.1.1. Structures de basse dimensionnalité

L'élaboration de super-réseaux nanostructurés permet à la fois d'accroître le pouvoir thermoélectrique (augmentation de $\partial \ln \sigma(E) / \partial E$ via $\partial g(E) / \partial E$) et de diminuer la conductivité thermique (augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces).⁵¹

Pour un gaz d'électrons libres tridimensionnel, la relation entre la densité d'état $g(E)$ et l'énergie est parabolique (Figure 7). Certaines singularités, comme par exemple les systèmes à fermions lourds (effet Kondo)^{52,53}, permettent toutefois d'obtenir une variation plus rapide de $\partial g(E) / \partial E$ dans un système 3D. Pour les systèmes 2D (puits quantiques), puis 1D (fil quantique) et, enfin 0D (îlot quantique), $g(E)$ présente des variations de plus en plus rapides (Figure 7). Si l'on parvient à ajuster le niveau de Fermi E_F au voisinage des discontinuités, on optimise alors le pouvoir thermoélectrique. Les travaux théoriques de Hicks et Dresselhaus au début des années 1990 avaient prédit cette tendance.^{54,55}

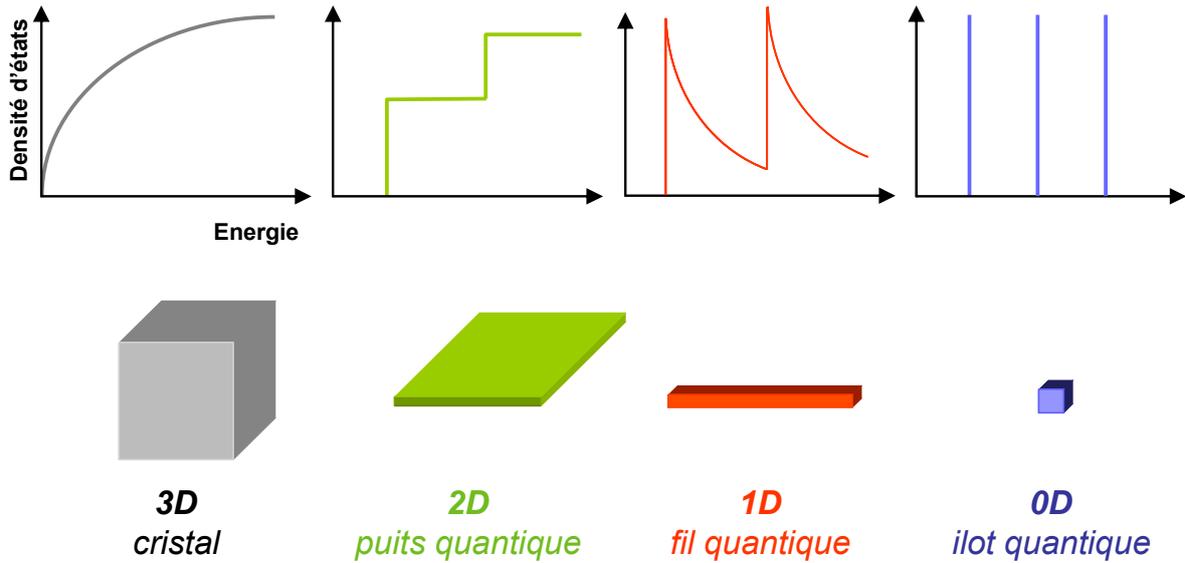


Figure 7 *Dépendance en énergie de la densité d'états en fonction de la dimensionnalité du système. (Figure d'après Dresselhaus et al.³¹)*

L'augmentation de ZT repose également sur une diminution de la conductivité thermique. Ainsi, l'augmentation du nombre d'interfaces permet une diffusion importante des phonons ; cette tendance a été observée sur des super-réseaux multicouches de Si/SiGe 2D⁵⁶ et 1D⁵⁷ et diminue d'un facteur 3 la contribution du réseau de la conductivité thermique par rapport aux alliages Si/SiGe massifs. Ces deux effets combinés ont permis de mesurer des valeurs spectaculaires de ZT : 2.5 à 300 K⁵⁸ pour des super-réseaux 2D à base de Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ et 3.6 à 600 K⁵⁹ pour des super-réseaux 0D à base de PbSeTe/PbTe. L'utilisation de ces matériaux est envisagée pour la conversion de chaleur en électricité dans le secteur de l'automobile.⁶⁰

A.II.1.2. Le concept de PGEC : comment diminuer κ_{ph} ?

Toute amélioration des performances thermoélectriques passe par une diminution de κ_{ph} (Relation 12). Plusieurs stratégies peuvent être envisagées :

- i) diminution de la vitesse du son dans des alliages ou des composés contenant des éléments lourds, tels que Pb, Bi, Sb, Te..., comme par exemple Bi₂Te₃.
- ii) limitation du libre parcours moyen des phonons par l'introduction de défauts ponctuels⁶¹, par l'augmentation du désordre⁶² ou la diminution de la taille des cristallites²⁵. Il faut toutefois que le libre parcours moyen des électrons ne soit pas significativement affecté, ce qui aurait pour effet de réduire aussi la conductivité électrique (localisation d'Anderson⁶³, par exemple).
- iii) une des percées récentes pour l'identification de nouveaux matériaux thermoélectrique est donné par le concept de PGEC⁶⁴ (Phonon-Glass and Electron-Crystal) : un bon matériau

thermoélectrique doit allier la conductivité thermique d'un verre et la conductivité métallique électrique d'un bon cristal. Ce concept débouche sur des matériaux tels que les clathrates^{65,66} et les skutterudites^{67,68} où un atome lourd et faiblement lié au réseau est introduit dans des cages au sein d'une structure rigide. L'atome (*rattler*) vibre alors de façon incohérente et limite la propagation des phonons ce qui diminue la contribution du réseau à la conductivité thermique.⁶⁹ Des ZT supérieurs à 1 ont été mesurés à la fois pour des types n et des types p.⁵⁷⁻⁶¹

Certaines phases de Zintl satisfont au principe de PGEC et s'appuient sur leur complexité structurale pour distinguer deux sous-réseaux indépendants : le premier forme un réseau covalent et bon conducteur électronique, le second, constitué de cations faiblement liés au réseau et dont les positions ne sont pas parfaitement définies, induit un désordre important qui contribue à la diffusion des phonons.⁷⁰ Parmi les meilleurs matériaux, on peut citer Zn_4Sb_3 avec un $ZT = 1.4$ à 400 K ⁷¹, $Yb_{14}MnSb_{11}$ avec un $ZT = 1$ à 1000 K ⁷², et $FeSb_2$ qui présente à 12 K un facteur de puissance record de $2.3\text{ mW/K}^2\cdot\text{cm}$ ⁷³.

A.II.2. Les oxydes lamellaires thermoélectriques

L'évènement qui a profondément changé l'état de l'art est survenu en 1997 : Terasaki *et al.* ont annoncé que des monocristaux de $Na_{0.7}CoO_2$ avaient à 300 K un facteur de puissance de $50\text{ }\mu\text{W/K}^2\cdot\text{cm}$ ($\alpha = 100\text{ }\mu\text{V/K}$ et $\sigma = 0.2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) dans une direction parallèle aux couches atomiques de la structure 2D de l'oxyde, c'est à dire légèrement plus grand que celui de Bi_2Te_3 qui est considéré comme le matériau de référence à température ambiante.⁷⁴ Ces auteurs annonçaient également une faible conductivité thermique, aussi faible que pour Bi_2Te_3 , qui laissait espérer un ZT proche de 1 à 300 K .⁷⁵ Précisons que dès 1983, Molenda *et al.* avaient déjà mis en évidence la forte valeur du pouvoir thermoélectrique, de l'ordre de $80\text{ }\mu\text{V/K}$ d'échantillons polycristallins de Na_xCoO_2 ($x \sim 0.7$).^{76,77}

Ces résultats ont d'autant plus frappé les esprits que les propriétés chimiques et électroniques de « $Na_{0.5}CoO_2$ » diffèrent radicalement de celles qui semblaient jusqu'à présent requises. En effet nous avons affaire à un oxyde comportant des liaisons ioniques alors que les matériaux thermoélectriques habituels sont des semiconducteurs covalents. La mobilité électronique de l'oxyde est beaucoup plus faible (environ dix fois plus faible) que celle de Bi_2Te_3 , mais elle est compensée par une forte concentration en porteurs de charge, ce qui va encore à l'encontre des critères antérieurs. Ces oxydes sont aussi marqués par un fort caractère bidimensionnel : la résistivité mesurée parallèlement aux plans CoO_2 augmente avec la température comme prévu pour un métal, en revanche, dans une direction perpendiculaire aux plans elle passe par

un maximum. Le signe positif du pouvoir thermoélectrique est en outre opposé à celui du coefficient de Hall ce qui ne peut être interprété à l'aide d'un simple modèle d'électron libre. L'ensemble de ces résultats suggère que les corrélations électroniques jouent un rôle important dans ces oxydes.⁷⁸

Doumerc *et al.* avaient aussi montré les bonnes propriétés thermoélectriques des delafossites. La structure diffère des bronzes de cobalt par la position en haltère du cation monovalent dans l'espace interfeuillelet.^{79,80} Ils avaient mesuré un facteur de puissance parallèlement au plan (*ab*) de $\sim 4 \mu\text{W}/\text{K}^2 \cdot \text{cm}$ à 300 K de monocristaux CuFeO_2 dopés au platine.⁸¹ Cette famille de matériau fait maintenant l'objet d'une intense activité, par exemple un $ZT = 0.14$ a été mesuré à 1100 K sur un échantillon polycristallin de CuFeO_2 dopé au nickel.^{82,83}

La famille des oxydes lamellaires de cobalt s'étend aux composés misfits qui alternent des feuillettes CoO_2 de type CdI_2 avec des couches de type NaCl présentant entre elles un désaccord de maille. Il en résulte une structure modulée de type misfit. Cette famille de composés permet de modifier l'épaisseur entre les feuillettes CoO_2 en disposant de 3 couches NaCl dans $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ ^{84,85}, 4 couches pour $[\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_4]_{0.5}[\text{CoO}_2]$ ⁸⁶ et jusqu'à 5 couches dans le composé $[\text{Bi}_{0.82}\text{CaO}_2]_{1.18}[\text{CoO}_2]$ intercalés avec de l'iode⁸⁷. La conductivité électrique est cette fois ci thermiquement activée et l'évolution en température du pouvoir thermoélectrique met en évidence un comportement de type *hopping*.

Le caractère bidimensionnel et composite de ces oxydes permet de fortement diminuer la conductivité thermique en augmentant la complexité de la couche intercalée : Satake *et al* ont proposé le concept d'intégration de nano-blocks pouvant être modifiés de façon indépendante afin de dissocier la conductivité thermique et électronique.⁸⁸

La Figure 8 montre l'évolution en température de ZT de monocristaux et d'échantillons polycristallins de Na_xCoO_2 ^{89,90,91} et des composés misfits $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ et $[\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_4]_{0.5}[\text{CoO}_2]$. D'un point de vue technologique, les fortes valeurs de ZT des oxydes pour des températures élevées permettent d'envisager une utilisation pour la génération de courant à haute température et sous atmosphère oxydante⁹².

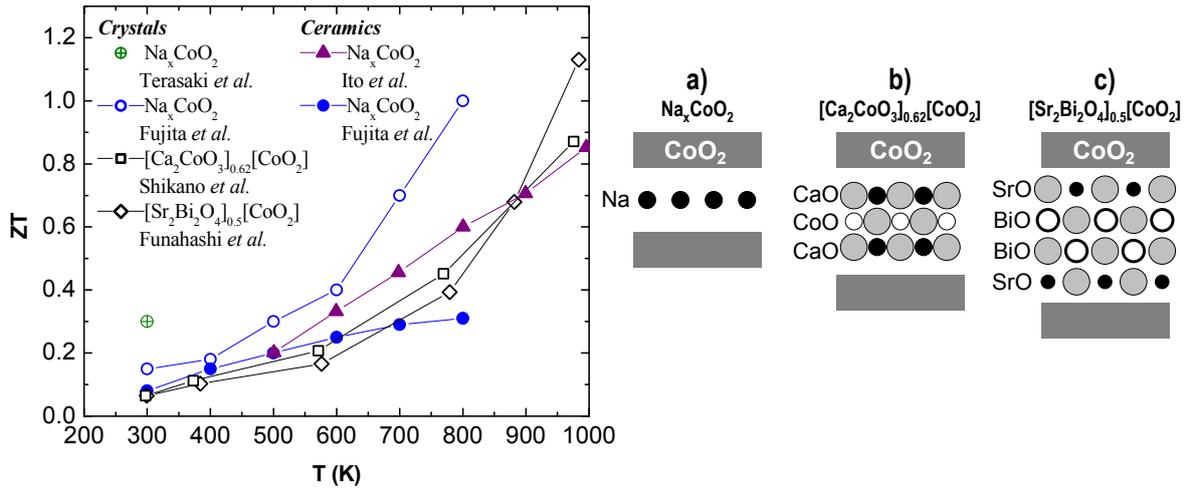


Figure 8 Evolution de ZT en température de Na_xCoO_2 ($x \sim 0.7$) et de certains composés misfits à trois couches $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ et quatre couches $[\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_4]_{0.5}[\text{CoO}_2]$. A droite les schémas montrent la séquence d'empilement des différents composés.

A.II.2.1. Structures lamellaires dérivées de $\alpha\text{-NaFeO}_2$

Les matériaux LiCoO_2 et NaCoO_2 présentent une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et cristallisent dans le système rhomboédrique. Cette structure dérive d'un empilement des oxygènes de type cubique faces centrées (NaCl).⁹³ La différence importante entre les rayons ioniques de l'alcalin ($r_{\text{Li}^{+(VI)}} = 0.90 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Na}^{+(VI)}} = 1.02 \text{ \AA}$)⁹⁴ et des ions Co^{3+} ($r_{\text{Co}^{3+(VI,LS)}} = 0.545 \text{ \AA}$)⁹⁴ induit un ordre des cations selon la direction $[111]$ de la maille cubique, qui explique la distorsion rhomboédrique du réseau (Figure 9). Trois systèmes d'axe sont alors utilisables pour décrire la structure : $(a_{\text{rh}}, b_{\text{rh}}, c_{\text{rh}})$ rhomboédrique, $(a_{\text{m}}, b_{\text{m}}, c_{\text{m}})$ monoclinique et $(a_{\text{h}}, b_{\text{h}}, c_{\text{h}})$ hexagonal. Ces trois systèmes sont représentés sur la Figure 10. Les relations entre les différents systèmes sont données par :

$$(\mathbf{a}_{\text{m}}, \mathbf{b}_{\text{m}}, \mathbf{c}_{\text{m}}) = (\mathbf{a}_{\text{h}}, \mathbf{b}_{\text{h}}, \mathbf{c}_{\text{h}}) \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1/3 \\ -1 & 1 & 1/3 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix} \quad 23$$

$$(\mathbf{a}_{\text{rh}}, \mathbf{b}_{\text{rh}}, \mathbf{c}_{\text{rh}}) = (\mathbf{a}_{\text{h}}, \mathbf{b}_{\text{h}}, \mathbf{c}_{\text{h}}) \begin{bmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix} \quad 24$$

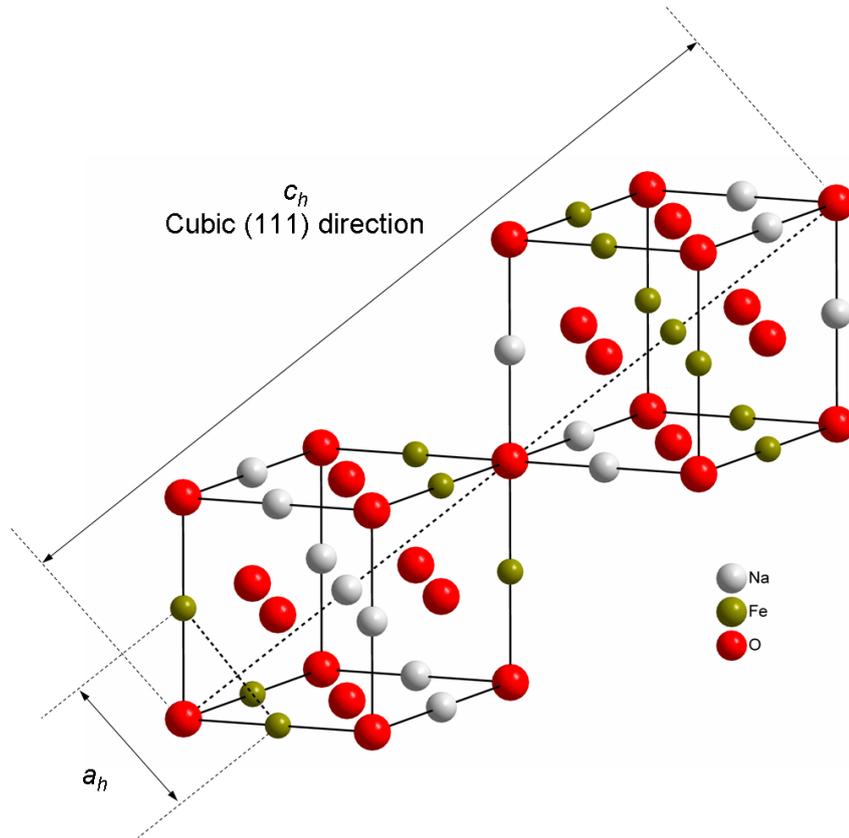


Figure 9 Représentation schématique de la structure α - NaFeO_2 à partir d'une structure de type NaCl.

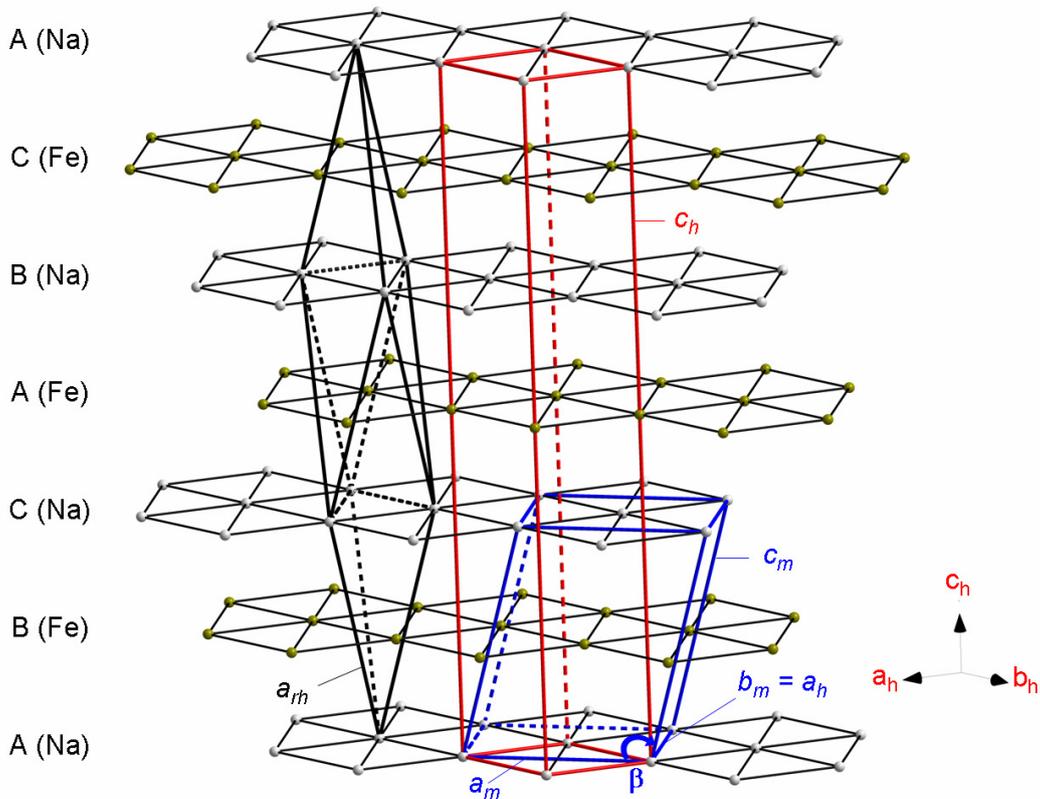


Figure 10 Relations entre les mailles rhomboédriques, monocliniques et hexagonales dans les structures de type α - NaFeO_2 . Les plans d'oxygènes ne sont pas représentés par souci de clarté.

La maille hexagonale est la plus couramment utilisée pour décrire cet empilement. L'axe c_h correspond à la grande diagonale des mailles cubiques. L'alcalin, le métal de transition et l'oxygène occupent respectivement les positions cristallographiques 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$), 3a (0, 0, 0) et 6c (0, 0, z_{ox}) dans le groupe d'espace R-3m. Cette structure peut être décrite comme un empilement de feuillets $[MO_2]$ constitués d'octaèdres MO_6 à arêtes communes, les ions alcalins se plaçant dans les sites octaédriques de l'espace interfeuillelet.

A.II.2.2. Les phases lamellaires et lacunaires A_xCoO_2

A.II.2.2.a. Elaboration par synthèse directe et diagramme de phase

Les domaines de compositions des phases lamellaires accessibles par synthèse directe dépendent fortement du type de l'alcalin. Toutes les phases peuvent être décrites comme un empilement alterné selon l'axe c de feuillets CoO_2 de type $CdCl_2$ et de couches composées d'ions alcalins et de lacunes.

Dans le système lithium-cobalt-oxygène, la phase $LiCoO_2$ de type α - $NaFeO_2$ a pu être isolée à $600^\circ C$ par synthèse directe.⁹⁵ Plus récemment, Levasseur *et al.* ont isolé un composé surlithié de composition générale $Li_1(Li_xCo_{1-x})O_2$ avec $x \sim 0.08$ où l'alcalin vient se substituer au cobalt dans les plans CoO_2 .⁹⁶

Le diagramme de phase du système Na_xCoO_2 est plus riche. Fouassier *et al.* ont isolé sous pression d'oxygène d'un bar et à $500^\circ C$ trois types d'empilements de composés lamellaires en fonction de la composition en alcalin.⁹⁷ Les domaines de composition de ces trois types d'empilements, nommés α , α' et β et correspondant respectivement aux domaines de composition $1 \geq x \geq 0.90$, $x = 0.75$ et $0.60 \geq x \geq 0.55$, sont représentés à la Figure 11. A $650^\circ C$, une quatrième phase γ s'intercale entre les phases α' et β . Son domaine d'existence s'élargit progressivement avec la température vers les faibles valeurs en sodium pour recouvrir entièrement à $750^\circ C$ celui de la phase β . Ces trois types structuraux se distinguent par la séquence d'empilement des couches des oxygènes, il est de type ACBACB pour α et α' , AABBC pour β et AABB pour γ et impliquent un environnement octaédrique pour α et α' et prismatique pour β et γ . Les phases α' et β se distinguent par une faible distorsion monoclinique.

Delmas *et al.* ont isolé à $400^\circ C$ deux cobaltites de potassium, l'une correspondant à un empilement γ de composition $K_{0.67}CoO_2$ et l'autre de type β pour $K_{0.5}CoO_2$.⁹⁸ Enfin, Jansen *et al.* ont isolé à $400^\circ C$ une série de phases γ dont la composition en potassium, rubidium et césium, est voisine de 0.5.⁹⁹

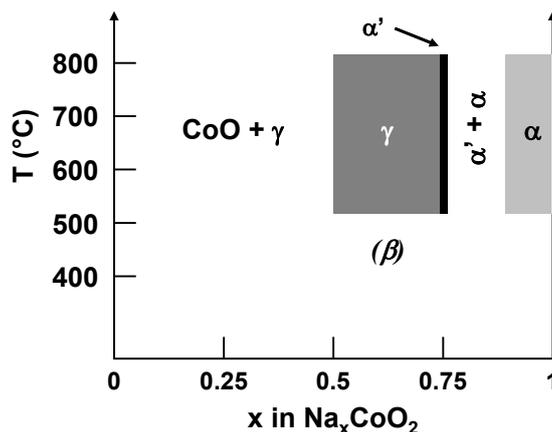


Figure 11 Diagramme de phase de Na_xCoO_2 sous pression d'oxygène de 1 bar. (Figure d'après Fouassier *et al.*⁹⁷)

A.II.2.2.b. Les empilements de type P2, P3 et O3

Delmas *et al.* ont introduit une nomenclature dans le système hexagonal afin de classer les empilements adoptés par les matériaux A_xMO_2 ¹⁰⁰. Ces structures diffèrent essentiellement par la succession des couches des oxygènes. Cette séquence va gouverner le nombre de feuillets et le type de site occupé par l'alcalin dans la maille hexagonale (octaédrique ou prismatique). Les caractéristiques de l'empilement hexagonal peuvent ainsi être résumées à l'aide de deux symboles : le premier, P (prismatique) ou O (octaédrique) indique l'environnement du sodium, le second donne le nombre de feuillets par maille hexagonale. Lorsqu'une distorsion monoclinique du réseau est observée, un symbole « prime » permet de les différencier. Les empilements de type α , α' , β et γ précédemment décrits correspondent respectivement dans cette nomenclature aux types O3, O'3, P'3 et P2.

La Figure 12 présente les empilements lamellaires de type P2, P3 (ou P'3) et O3 (ou O'3) qui sont les plus répandus dans la famille A_xCoO_2 et illustre les différents environnements des ions alcalins. Dans les structures de type O3, les ions alcalins et les ions du métal de transition sont situés dans des sites octaédriques qui partagent des arêtes entre eux. Dans l'empilement de type P3, l'ion alcalin occupe un site prismatique à base triangulaire, alternant le partage d'une face et de trois arêtes avec les octaèdres CoO_6 des plans CoO_2 adjacents. L'empilement P2 se différencie par la disponibilité de deux sites prismatiques pour accueillir l'ion alcalin : un site A_e qui partage les arêtes et un site A_f qui partage les faces avec les octaèdres CoO_6 adjacents. Les ions alcalins se répartissent entre les sites A_e et A_f dans un rapport 1:2 : le site A_f subit directement la répulsion électrostatique des ions cobalt situés à la verticale, son occupation est donc moins favorable que celle du site A_e (Figure 12).¹⁰¹

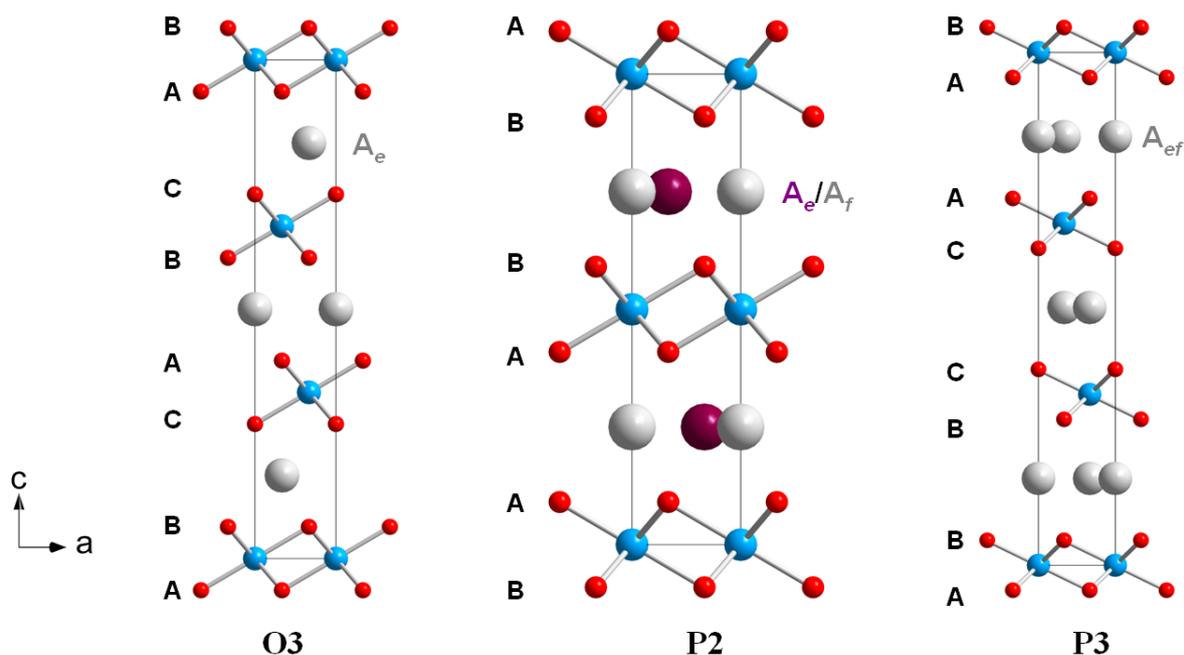


Figure 12 Représentation des empilements O3, P2 et P3 des phases lamellaires $A_x\text{CoO}_2$ avec $A = \text{Li}, \text{Na}$ et K . Les lettres A, B et C indiquent la séquence d'empilement des couches des oxygènes. Les sites prismatiques ou octaédriques des alcalins A portent un indice « e » ou « f » selon qu'ils partagent une arête, une face ou bien les deux avec les octaèdres CoO_6 .

Dans la suite de ce manuscrit, les indices « e » et « f » désigneront le type de coordination de l'ion alcalin avec les octaèdres CoO_6 adjacents selon qu'ils partagent respectivement leurs arêtes ou leurs faces. Notons enfin que l'encombrement stérique des alcalins prévient l'occupation simultanée de deux sites adjacents. Les différents environnements oxygénés des alcalins sont illustrés à la Figure 13.

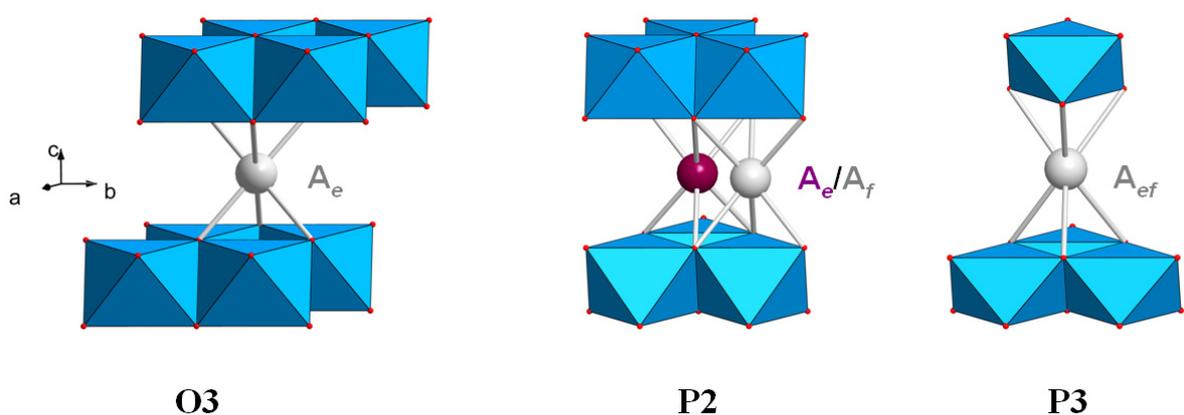


Figure 13 Représentation des environnements des alcalins pour les empilements O3, P2 et P3. Les sites prismatiques ou octaédriques A des alcalins portent un indice « e » ou « f » selon qu'ils partagent une arête, une face ou bien les deux avec les octaèdres CoO_6 .

Cette nomenclature s'est ensuite étendue avec succès aux nouvelles phases O2-LiCoO_2 ^{102,103} et de sa famille de phase désintercalées de type $\text{T2-Li}_x\text{CoO}_2$ ¹⁰⁴ (le lithium occupe des sites

tétraédriques (T)), et enfin aux phases très désintercalées O1-Li_εCoO₂¹⁰⁵ ($\epsilon \approx 0$, l'empilement est cette fois de type CdI₂). Les composés mixtes de type OP4-Li_xNa_yCoO₂ ($x, y < 0.5$) ont aussi été élaborés et alternent de façon ordonnée selon l'axe *c* des interfeuillettes d'octaèdres LiO₆ et de prismes NaO₆.¹⁰⁶

A.II.2.2.c. Intercalation et désintercalation par électrochimie

La synthèse directe ne donne accès qu'à un domaine limité de composition en alcalin. Les désintercalations et intercalations électrochimiques permettent l'élaboration de cobaltites de composition en alcalin inaccessibles par synthèse directe tout en contrôlant précisément le taux. Les phases désintercalées de type Li_xCoO₂ ont été largement étudiées par cette technique depuis la découverte de leurs propriétés électrochimiques.¹⁰⁷

Dans son principe, le matériau se comporte comme l'électrode d'une batterie et la désintercalation ou l'intercalation s'opère suivant que la batterie est mise en régime de charge ou de décharge. La Figure 14 montre l'exemple de la désintercalation des phases Na_xCoO₂.¹⁰⁸ Cette méthode dépend fortement de la composition et du type de phase de départ. En partant des phases de type P'3, O'3 ou O3, on passe par une succession de phases différentes où l'on tend à stabiliser pour des forts taux d'alcalin le type O3 et aux taux plus faibles, la variété P'3. En partant cette fois-ci d'une phase P2, le type d'empilement des couches d'oxygènes et l'environnement de l'alcalin sont conservés sur une large gamme de concentration ($0.44 < x < 0.82$).

Le nombre important de plateaux dans la variation du potentiel électrochimique observé dans cette étude traduit l'existence de multiples domaines biphasés et de composés définis (insert de la Figure 14b). La présence de composés définis est une des caractéristiques marquantes de ces cobaltites et s'accompagne souvent d'une mise en ordre des ions alcalins, comme nous allons nous en rendre compte tout au long de ce manuscrit.

La désintercalation électrochimique de O3-LiCoO₂ permet de mettre en évidence deux transitions de phase¹⁰⁹ : le système est monophasé entre $0.94 \leq x \leq 1$, biphasé entre $0.75 \leq x \leq 0.94$, puis à nouveau monophasé entre $0.5 < x \leq 0.75$. La symétrie orthorhombique est conservée lors du passage d'un domaine monophasé à l'autre mais elle s'accompagne d'une transition de Mott : le système est isolant pour $0.94 \leq x \leq 1$ et métallique entre $0.5 < x \leq 0.75$.¹¹⁰ Pour $x = 0.5$, on observe une phase de symétrie monoclinique dont la couche de lithium est ordonnée.¹¹¹ La désintercalation peut se poursuivre jusqu'à atteindre le membre extrême O1-CoO₂.¹¹²

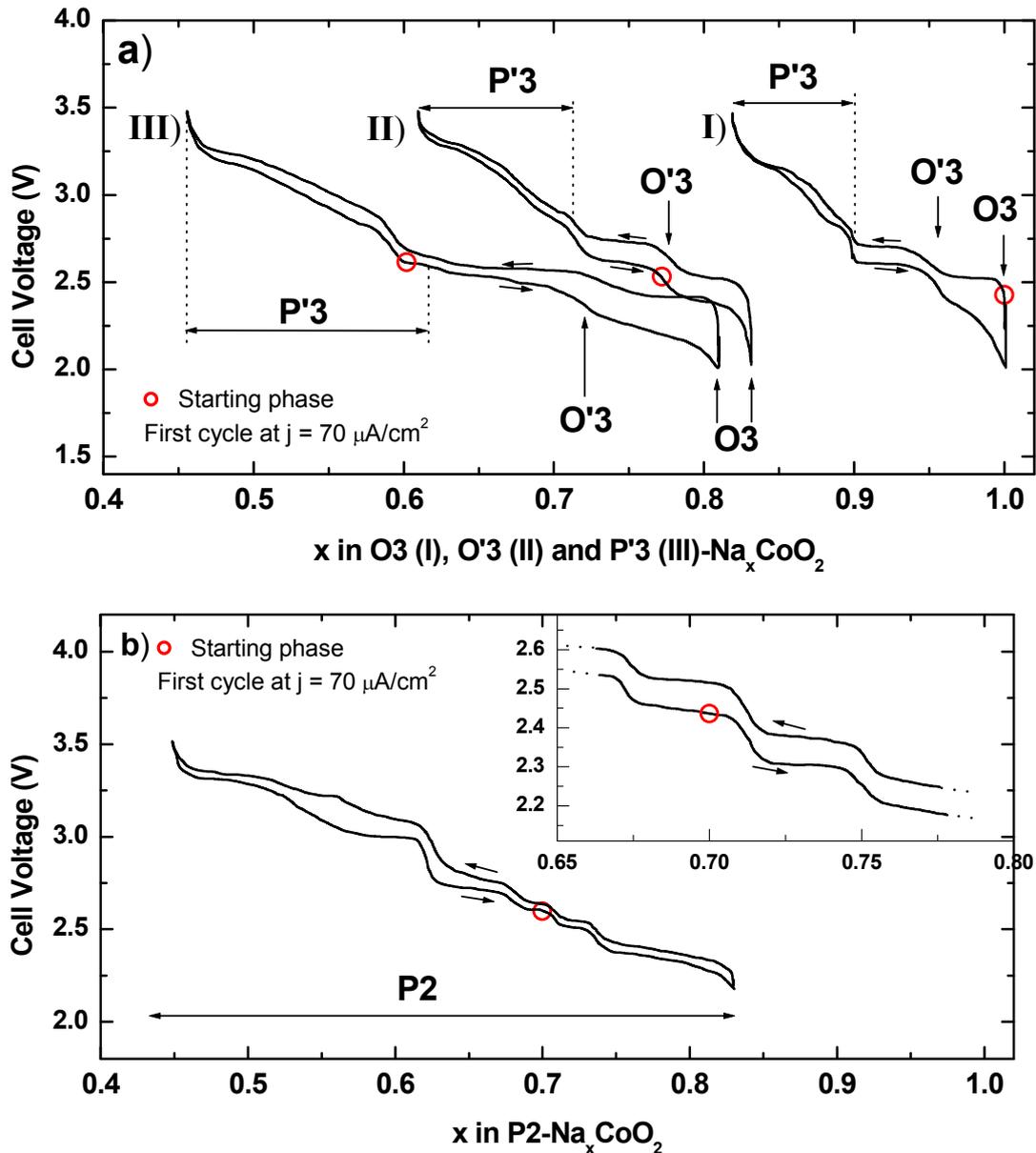


Figure 14 Comportement électrochimique des phases Na_xCoO_2 de type a) O3 (I), O'3 (II) et P'3 (III) et b) P2. Les cercles indiquent les composés de départ. (Figure d'après Delmas et al.¹⁰⁸)

A.II.2.2.d. Désintercalation et intercalation par « chimie douce »

Huang *et al.* ont réalisé l'étude de l'intercalation et la désintercalation de la phase $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ par voie chimique.¹¹³ Le traitement en milieu oxydant et anhydre composé d'une solution dans l'acétonitrile de Br_2 (pour $0.34 \leq x \leq 0.5$) ou I_2 ($0.5 \leq x \leq 0.7$), permet de désintercaler chimiquement les composés lamellaires. L'intercalation chimique est plus difficile à réaliser et requiert de chauffer le composé lamellaire dans du tétrahydrofurane saturé en sodium par l'adjonction de tournures de métal. Les répartitions des phases en fonction de x sont représentées à la Figure 15. Plusieurs domaines monophasés (H1, H2 et

H3) séparés par des domaines biphasés ont été identifiés. Dans tout le domaine de composition étudié, l'empilement des couches d'oxygènes reste de type P2 mais la distribution des ions sodium entre les sites Na_e et Na_f diffère.

Le domaine H1 est le plus large avec $0.34 \leq x \leq 0.74$. Les sites Na_f (2b) et Na_e (6h) sont occupés dans un ratio légèrement inférieur à 1:2. L'ion sodium, qui occupe le site Na_e , a la particularité de se situer en position 6h ($2x, x, \frac{1}{4}$), il se retrouve donc légèrement déplacé par rapport au centre du prisme (Figure 16). La phase O1 correspond à la composition $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ et présente une surstructure orthorhombique en $\sqrt{3}a_h \times 2a_h$ associée à un ordre des ions sodium. L'implication de l'ordre dans les propriétés physiques sera discutée à la Partie C.

Entre $0.76 \leq x \leq 0.84$ (domaine H2), les atomes Na_f (2b) et Na_e (2c) ne sont pas excentrés et les sites sont occupés dans un ratio légèrement supérieur à 1:2. L'augmentation du taux en sodium se fait *via* l'augmentation de l'occupation du site Na_e plus stable. Enfin, pour le domaine H3 ($x \sim 1$), les ions sodium occupent uniquement le site Na_e (2c). Cette phase est de type P2 et est différente de la variété thermodynamiquement stable O3 de Delmas *et al.*¹⁰⁸.

Cette étude est en bon accord avec l'étude par désintercalation électrochimique qui montrait la formation de plusieurs composés définis entre $0.70 \leq x \leq 0.85$.

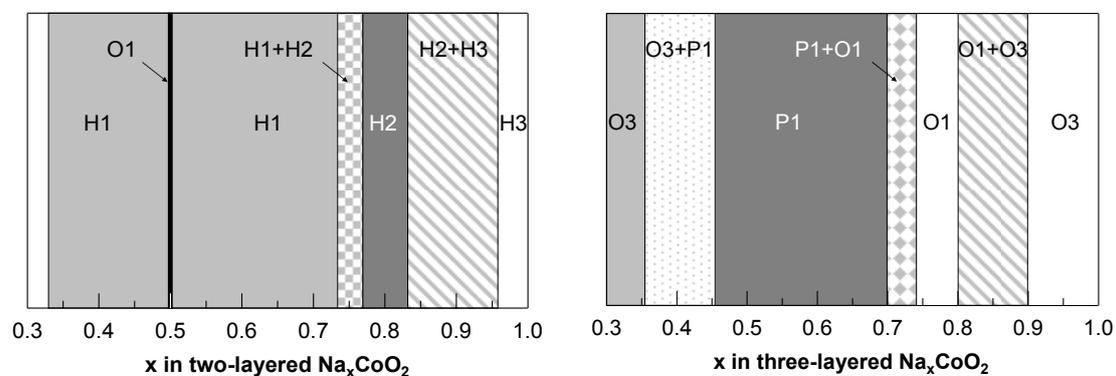


Figure 15 Diagramme d'évolution de la distribution des ions sodium des phases de type P2 (à gauche) et P3 (à droite) en fonction de la composition. (Figures d'après Huang *et al.*¹¹³ et Viciu *et al.*¹¹⁴)

Viciu *et al.*¹¹⁴ ont étudié la désintercalation chimique de la phase O3- NaCoO_2 . Le résultat (Figure 15) est en bon accord avec le diagramme de phase obtenu par synthèse directe (Figure 11). Entre $0.90 \leq x \leq 1$, on retrouve l'empilement de type O3, puis l'empilement O'3 au voisinage de 0.75 (désigné dans cette étude par O1 dans le système monoclinique) dont la surstructure a été révélée par microscopie électronique en transmission (MET), et enfin l'empilement de type P'3 (désigné par P1 dans le système monoclinique) entre 0.45 et 0.70. L'empilement de type O3 est aussi observé pour des taux en alcalins inférieurs à 0.36.

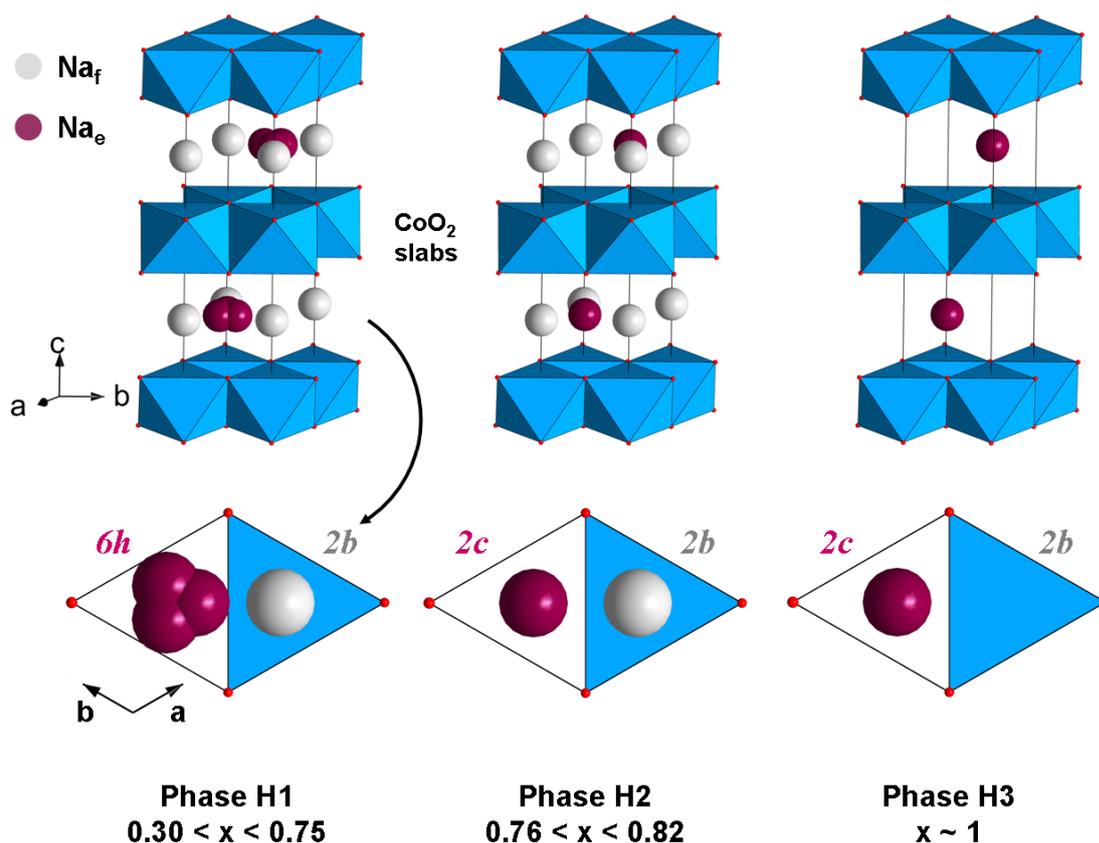


Figure 16 Arrangement des ions sodium dans les phases P2 de type H1, H2 et H3. Le site prismatique de Na_f (en blanc) partage une face et celui de Na_e (en violet) les arêtes avec les octaèdres CoO_6 . Les projections des ions sodium dans le plan (ab) sont représentées en dessous de chaque structure et les multiplicités des sites occupés par l'alcalin $2b$, $2c$ ou $6h$ y sont indiquées. (Figure d'après Huang *et al.*¹¹³)

A.II.2.2.e. L'ordre cationique

L'exploration des diagrammes de phases des systèmes A_xCoO_2 a permis d'apporter des preuves directes de la présence de surstructures liées à un ordre des cations dans l'espace interfeuillet. Zandbergen *et al.* ont par la suite observé de nombreuses surstructures dans le système P2- Na_xCoO_2 par diffraction électronique.¹¹⁵ De nombreux modèles, tous très controversés, de mises en ordre des ions sur la base de calculs de premiers principes ont ensuite été proposés.^{116,117,118} Toutefois, ces modèles s'accordent sur l'influence des interactions électrostatiques dans la mise en ordre des ions sodium. L'approche de Roger *et al.*¹¹⁹ est originale : ils ont proposé sur la base d'observation de diffraction de neutrons, une mise en ordre des ions sodium sous forme de clusters de Na_e et Na_f séparés par des lacunes dans l'interfeuillet. Un tel ordre est illustré à la Figure 17 pour la composition $x = 0.80$. La redécouverte du système Na_xCoO_2 désintercalé par voie électrochimique a en outre relancé la recherche de nouvelles phases ordonnées.¹²⁰

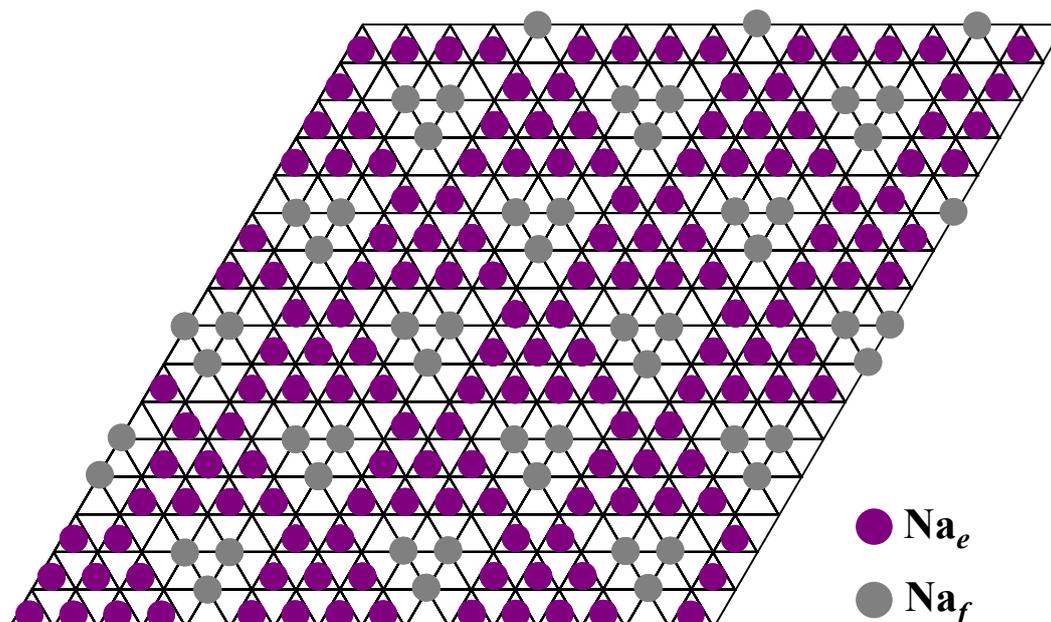


Figure 17 Arrangement original en cluster des ions sodium Na_e (partagent les arêtes avec les octaèdres CoO_6) et Na_f (partagent les faces avec les octaèdres CoO_6) dans le composé $P2-Na_{0.80}CoO_2$ observé expérimentalement. Le maillage hexagonal représente le plan cobalt en $z = 0$. (Figure d'après Roger et al.¹¹⁹)

L'ordre pour $x = 0.5$ semble très robuste et a été observé pour les composés au lithium¹¹¹, sodium¹⁵⁶ et potassium³¹⁴. Il amène également des propriétés électroniques remarquables, entre autre une transition isolant-métal.

Ces études soulignent le rôle actif de l'ordre cationique sur les propriétés électroniques. L'interfeuillet n'agirait pas seulement comme réservoir de charges en ajustant la valence mixte du cobalt : leur potentiel électrostatique pourrait entraîner la localisation des charges dans les couches CoO_2 et ainsi entraîner des comportements électroniques et magnétiques originaux.

A.II.2.3. Evolution des paramètres intra-atomiques en fonction du taux et du type d'alcalin

L'évolution du paramètre c et de la distance cobalt-oxygène en fonction du taux en alcalin est représentée à la Figure 18 pour les systèmes au lithium (O3) et au sodium (P2 et P'3). Ces résultats ont été obtenus par différents groupes à partir de composés obtenus électrochimiquement ($O3-Li_xCoO_2$)^{96,105}, par chimie douce ($P2-Na_xCoO_2$ et $P'3-Na_xCoO_2$)^{113,114,121,144} et par synthèse directe^{122,123,211}.

Qualitativement, le paramètre c augmente et la distance Co-O diminue lorsque le taux en alcalin x diminue. Ces tendances traduisent la diminution de la cohésion du sous-réseau intercalé lorsque la concentration en ions Na^+ diminue ainsi que l'augmentation de la

covalence au sein des feuillets avec l'augmentation du degré moyen d'oxydation du cobalt. L'augmentation du paramètre affecte principalement la distance interfeuillelet alors que l'épaisseur du feuillet CoO_2 diminue légèrement. La distance interfeuillelet varie également fortement avec le type d'alcalin est vaut environ 2.7 Å dans le cas de Li_xCoO_2 , 3.5 Å pour Na_xCoO_2 et 4.3 Å pour K_xCoO_2 pour $x \sim 0.6$.

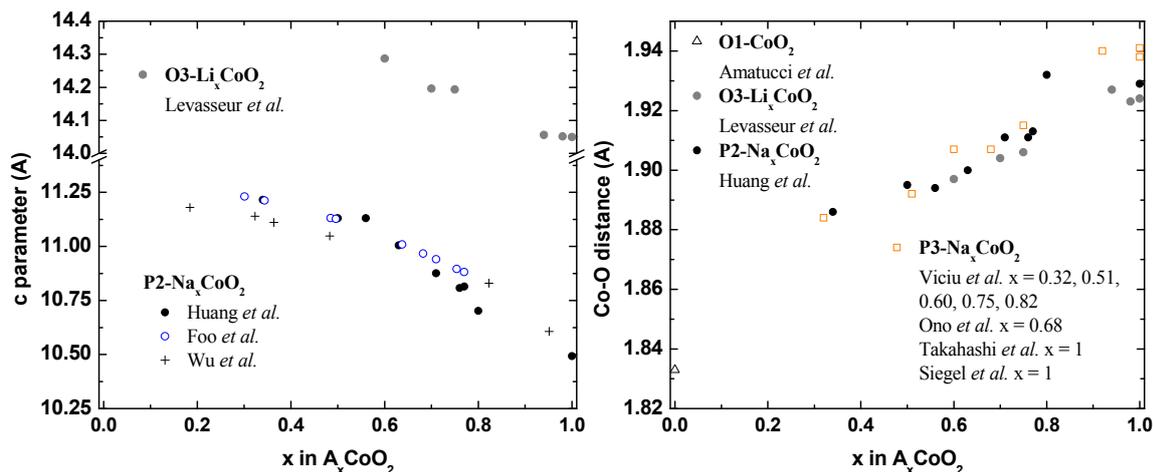


Figure 18 Evolution du paramètre c de maille hexagonale et de la distance moyenne cobalt-oxygène des phases Li_xCoO_2 et Na_xCoO_2 en fonction du taux en alcalin.

L'adoption d'un environnement octaédrique ou prismatique de l'élément A dans A_xCoO_2 peut s'interpréter avec des considérations électrostatiques simples en fonction de la taille du cation, de son électronégativité et du taux d'intercalation.¹²⁴ Dans un modèle purement ionique, l'environnement octaédrique est plus stable que l'environnement prismatique triangulaire car cet environnement maximise la distance oxygène-oxygène entre feuillets de CoO_2 , diminuant ainsi la répulsion électrostatique entre couches d'oxygènes. Delmas *et al.* ont montré que l'écart s'amenuise rapidement lorsque la distance interfeuillelet augmente puisque la répulsion entre plans CoO_2 adjacents diminue. La diminution du taux d'alcalin entraîne une augmentation de la charge formelle $(4-x)^+$ portée par l'ion cobalt et accroît la covalence de la liaison Co-O et l'ionicté de la liaison A-O. La distance interfeuillelet augmentant, l'environnement prismatique s'en trouve donc stabilisé.

Ces résultats montrent que l'environnement prismatique :

- _il est exclu pour le lithium,
- _il apparaît pour les phases désintercalées dans le cas du sodium,
- _il est très fréquent lorsque l'élément alcalin inséré est le potassium ou le rubidium.

A.II.3. Structure électronique de Na_xCoO_2

A.II.3.1. Distorsion trigonale et structure électronique locale des ions cobalt

La Figure 19 représente les levées de dégénérescence successives des orbitales 3d des ions cobalt par le champ cristallin octaédrique (symétrie O_h) et en présence de la distorsion trigonale de l'octaèdre (symétrie D_{3d}). Cette distorsion est une compression selon l'axe z qui se manifeste par une augmentation de l'angle θ défini entre l'axe 3, parallèle à l'axe z , et le pseudo-axe 4, parallèle à une direction Co-O. Cet angle vaut $\theta_{oh} \sim 54.74^\circ$ dans le cas de l'octaèdre régulier et $\theta > \theta_{oh}$ dans le cas des cobaltites lamellaires connus.

En symétrie O_h , la levée de dégénérescence des orbitales 3d des ions cobalt stabilise les niveaux t_{2g} par rapport aux niveaux e_g et en prenant l'axe 3 comme axe de quantification, un nouveau jeu d'orbitales doit être défini¹²⁵ :

$$e_g : \quad \begin{aligned} & \sqrt{\frac{1}{3}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{\frac{2}{3}}d_{xz}, \\ & \sqrt{\frac{1}{3}}d_{xy} + \sqrt{\frac{2}{3}}d_{yz}. \end{aligned}$$

$$t_{2g} : \quad \begin{aligned} & \sqrt{\frac{2}{3}}d_{xy} - \sqrt{\frac{1}{3}}d_{yz}, \\ & \sqrt{\frac{2}{3}}d_{x^2-y^2} + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{xz}, \\ & d_{3z^2-r^2}. \end{aligned}$$

La distorsion trigonale lève à son tour la dégénérescence des orbitales t_{2g} en un singulet a_{1g} et un doublet e_g' .¹²⁶ L'extension spatiale des orbitales t_{2g} est affectée par la distorsion trigonale et donc par l'angle θ . Une approche de champ cristallin dû à des charges ponctuelles prédit une stabilisation des niveaux a_{1g} .¹²⁷ Ce résultat est contredit par plusieurs calculs de structure de bande^{128,129} et par des calculs *ab-initio*¹³⁰, qui prédisent une stabilisation du doublet e_g' de l'ordre de 0.2 eV. La stabilisation du doublet est également confirmée par des mesures d'ARPES.¹³¹ La validité de ces deux approches sera discutée dans le chapitre suivant. Landron *et al.* ont en plus montré que l'hybridation e_g-e_g' du cobalt est à l'origine de la stabilisation du singulet.¹³²

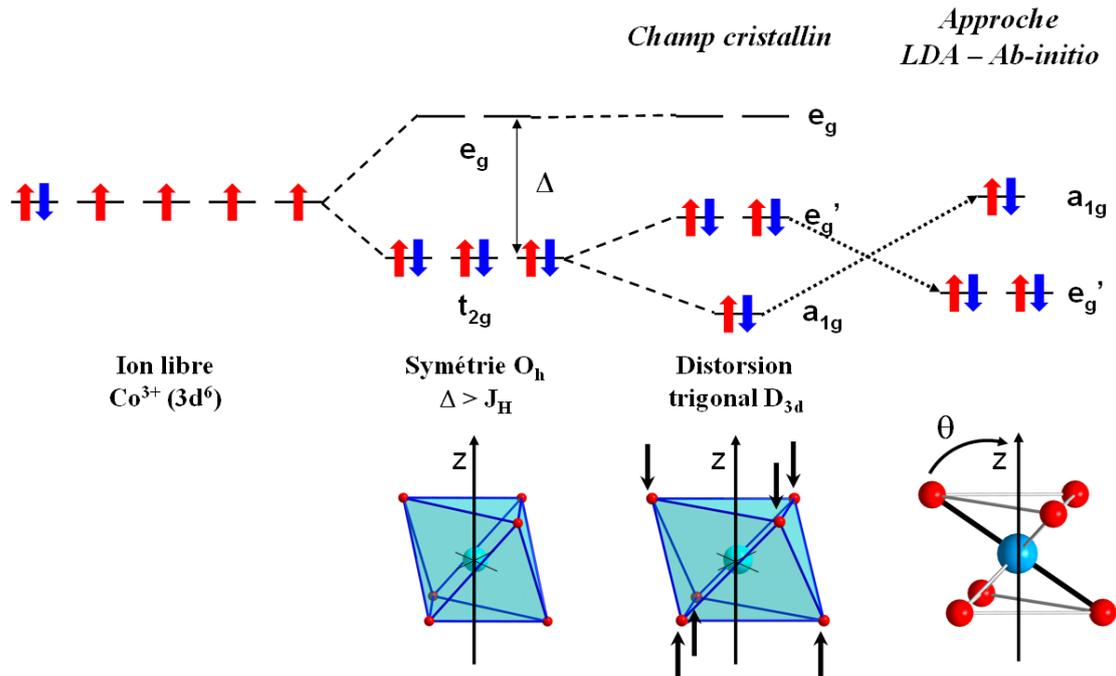


Figure 19 Levée de dégénérescence des orbitales 3d du cobalt par le champ cristallin en symétrie O_h et D_{3d} . La levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} par la distorsion trigonale est illustrée selon les prédictions d'une approche ionique (charges ponctuelles) ou d'une approche par des calculs ab-initio. L'axe 3 est défini parallèle à l'axe z et le pseudo-axe 4, le long d'une liaison Co-O.

A.II.3.2. Structure électronique

Singh a réalisé les premiers calculs de structure électronique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale pour la composition P2-Na_{0,5}CoO₂.¹²⁸ Les résultats de ces calculs laissent apparaître une structure de bande complexe (Figure 20a) : la bande O_{2p} des oxygènes s'étale de -7 à -2 eV et les orbitales 3d du cobalt, après levée de dégénérescence due au champ cristallin octaédrique, se répartissent en une bande t_{2g} près du niveau de Fermi et une bande e_g centrée sur 2 eV. La largeur de la bande t_{2g} est 1.6 eV et celle de e_g 1.2 eV. Ces calculs font aussi apparaître une contribution des orbitales 3d des ions cobalt dans la bande O_{2p} (trait en pointillés sur la Figure 20a) révélant une hybridation 3d-O_{2p}.

La structure de bande montre une séparation des orbitales en 2 bandes a_{1g} et 4 bandes e_g' issues de la levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} par la distorsion trigonale (Figure 20b). Le calcul montre que leur séparation est fonction de l'amplitude de la distorsion trigonale. Cette structure montre un caractère dominant a_{1g} au niveau de Fermi avec, dans certaines directions, des petites zones de caractère mixte a_{1g} et e_g' ce qui détermine une surface de Fermi hexagonale de trous de caractère dominant a_{1g} et de poches de trous de caractère mixte près des points K et H de la zone de Brillouin.

Les études expérimentales par ARPES avec différents taux en sodium ($x = 0.35, 0.48, 0.6, 0.7$ et 0.72) ont permis de confirmer la forme hexagonale et le caractère dominant a_{1g} de la surface de Fermi ainsi que la forte hybridation $3d-O_{2p}$ ^{133,134,135}. Les poches dans la surface de Fermi prédites en LDA ne sont cependant pas observées et la largeur de bande t_{2g} est trouvée plus étroite ($\sim 0.7-0.8$ eV), ce qui suggère un effet des corrélations électroniques fortes qui ne sont pas prises en compte par le calcul.¹³⁶ En se basant sur le modèle de Hubbard ($U \gg t$), Zhou *et al.* ont montré que les corrélations fortes conduisent à diminuer la largeur de bande t_{2g} et repoussent la bande e_g' sous le niveau de Fermi, ce qui conduit à faire disparaître les poches de la surface de Fermi.¹³⁷

Singh a aussi calculé que le désordre cationique dans l'interfeuillet pouvait détruire les poches de la surface de Fermi.¹³⁸

Notons enfin qu'en symétrie O_h , les états bas spin et haut spin des ions Co^{3+} et Co^{4+} sont le plus souvent stabilisés dans les oxydes.^{139,140} L'état de spin intermédiaire des ions cobalt n'a été rapporté que dans le cas d'une distorsion forte de l'octaèdre, de type D_{4h} comme dans $TlSr_2CoO_5$ ¹⁴¹, plus forte que dans le cas des cobaltites lamellaires. L'état de spin intermédiaire rapporté dans $LaCoO_3$, où le site octaédrique du cobalt présente une forte distorsion selon l'axe 4, fait l'objet de larges controverses.^{142,143}

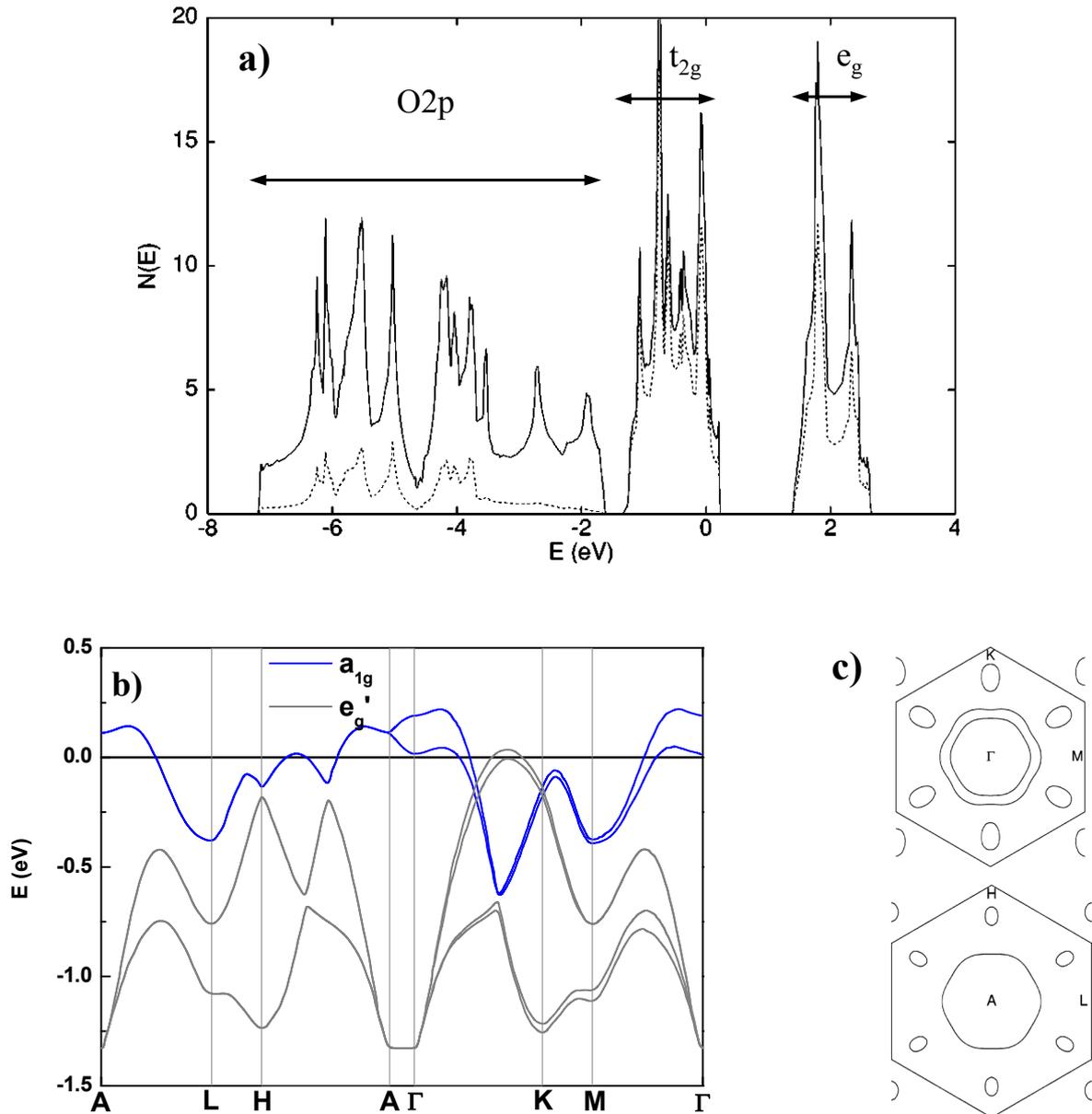


Figure 20 Résultats pour $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$: a) : calculs en LDA de la densité d'état $N(E)$, le niveau de Fermi E_F est pris à 0, la ligne continue représente la densité d'état totale et les pointillés celle des orbitales 3d du cobalt. b) : structure de bande calculée en LDA autour du niveau de Fermi correspondant aux orbitales t_{2g} . La zone autour du niveau de Fermi correspond à un très fort caractère a_{1g} . c) Surfaces de Fermi obtenues dans les plans $k_z = 0$ (haut) et $k_z = 0.5$ (bas). (Figures d'après Singh¹²⁸)

Chapitre A.III : Métallicité, ordre de charge, localisation et supraconductivité dans le diagramme de phase de Na_xCoO_2

Foo *et al.* ont rapporté le diagramme des propriétés électroniques en fonction de x du système $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$.¹⁴⁴ Ce diagramme résume à lui seul la complexité et la richesse des phases Na_xCoO_2 (Figure 21). Ce diagramme suggère deux domaines distincts, l'un pour $x < 0.5$ où un comportement métallique de type Pauli est observé et, l'autre ($x > 0.5$) où un comportement métallique de type Curie-Weiss est observé. Entre ces deux domaines, le composé $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ présente une transition métal-isolant. Ces trois tendances vont être maintenant discutées en détail.

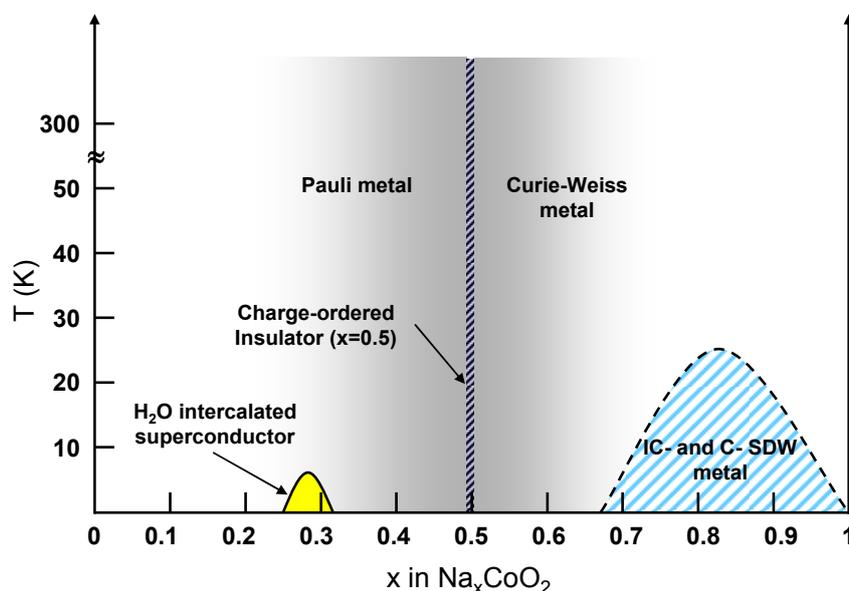


Figure 21 Diagramme de phase magnétique du système $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$. (D'après Foo *et al.*¹⁴⁴)

A.III.1. Métallicité et supraconductivité pour $x < 0.5$

Le domaine $x < 0.5$ est marqué par un comportement de type liquide de Fermi. La résistivité électrique présente un comportement en T^2 en dessous de 30 K et une évolution à haute température typique de l'interaction électron-phonon. La susceptibilité magnétique présente un paramagnétisme quasiment indépendant de la température de type Pauli relativement fort. Le coefficient de Hall augmente linéairement avec la température et montre que les porteurs de charges sont en interactions fortes.¹⁴⁵ La frontière entre les comportements de type Pauli et de type Curie-Weiss est aussi controversée et des mesures magnétiques effectuées sur des

compositions intermédiaires à celles de l'étude de Foo *et al* montrent que celle-ci est repoussée vers $x \sim 0.6$.¹⁶¹

Un domaine supraconducteur centré sur $x = 0.3$ apparaît lorsque le composé est intercalé avec des molécules d'eau.^{146,147} La température critique de 5 K est atteinte pour la composition $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ où deux couches de molécules d'eau s'insèrent entre les couches d'ions sodium et les couches d'oxygène de la structure P2 et augmentent significativement l'espace interfeuillet de 3.67 Å à 8.04 Å (Figure 22). Une étude par diffraction de neutron a permis de révéler une mise en ordre à courte distance des molécules d'eau autour des ions sodium selon une maille hexagonale en $2/\sqrt{3}a_h \times 2/\sqrt{3}a_h$.¹⁴⁸ L'étude de l'influence de la composition en H_2O et Na montre qu'une hydratation partielle, conduisant à insérer une couche d'eau dans le plan des ions sodium et diminuant le paramètre c, supprime le caractère supraconducteur.¹⁴⁹ Le découplage entre plans CoO_2 et/ou l'écrantage de la charge du feuillet Na^+ paraissent donc essentiels à l'apparition de la supraconductivité.^{150,151,152}

Enfin, dans la limite $x \sim 0$ (CoO_2) on observe un liquide de Fermi en dessous de 7 K.^{153,154}

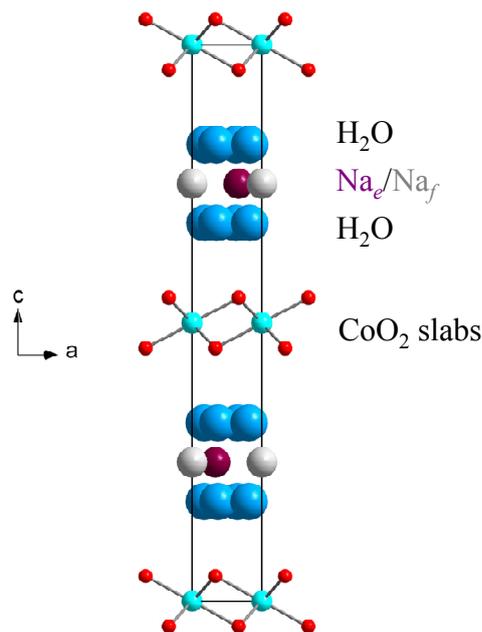


Figure 22 Structure de la phase P2- $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$.

A.III.2. L'ordre des ions sodium et ordre de charge dans $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$

L'évolution en température des grandeurs physiques montre trois anomalies très marquées à 88 K, 53 K et 40 K. Au dessus de 100 K, l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique est similaire à celle de $\text{Na}_{0.31}\text{CoO}_2$ et à plus basse température les anomalies se

traduisent par l'existence d'une cascade de transitions magnétiques.¹⁵⁵ Celles-ci s'accompagnent d'une transition isolant-métal en dessous de 53 K.

Les effets sont davantage marqués sur le pouvoir thermoélectrique, qui change de signe en dessous de 83 K et atteint la valeur maximale de $-550 \mu\text{V/K}$ à 40 K, et du coefficient de Hall dont la valeur est aussi maximale à 40 K et traduit une réduction d'environ deux ordres de grandeur de la concentration en porteurs de charge.

L'étude par diffraction électronique et diffraction des neutrons du composé $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ révèle une surstructure orthorhombique en $\sqrt{3}a_h \times 2a_h$ liée à la mise en ordre des ions sodium, sous forme de chaînes en zigzag dans la direction b en alternant un site Na_f et Na_e (Figure 23).¹⁵⁶ La valeur très élevée de la conductivité thermique de la phase isolante, environ 100 fois plus grande que celle des composés $\text{Na}_{0.31}\text{CoO}_2$ et $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ et aussi élevée que celle d'un bon cristal, est en accord avec un ordre des ions sodium à très longue distance.

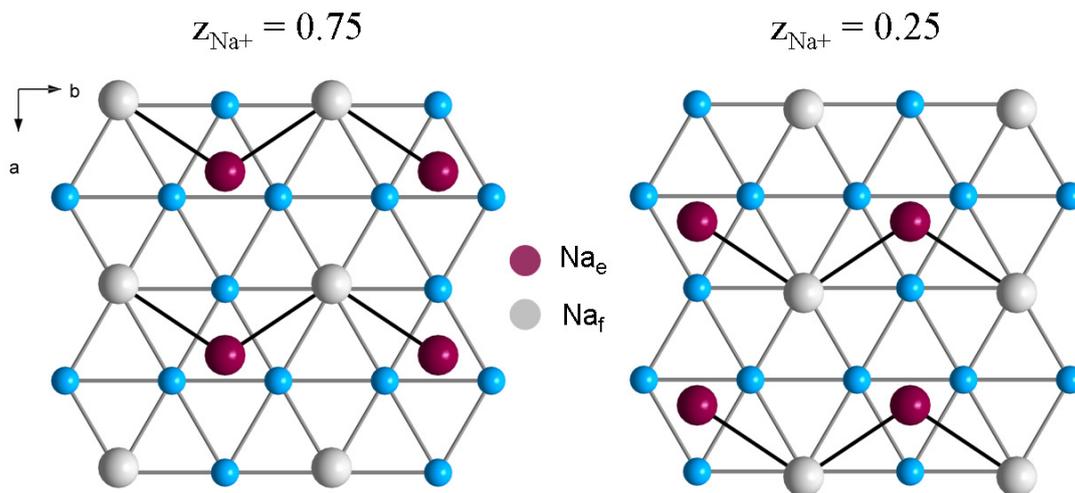


Figure 23 Représentation schématique de la projection dans le plan (ab) de l'ordre des Na^+ pour $z = 0.25$ et 0.75 . Les couches hexagonales de Co sont respectivement à $z = 1/2$ et $z = 0$. (Les couches d'oxygènes ne sont pas représentées).

L'ordre des ions sodium crée deux environnements distincts pour les ions cobalt qui s'organisent en chaînes parallèles à l'axe b .¹⁵⁷ Le potentiel électrostatique de la couche d'ions sodium entraîne la localisation des charges dans la couche et donc une transition métal isolant en dessous de 53 K. Il a en outre été montré que l'ordre de charge pouvait être supprimé en appliquant un champ magnétique intense (~ 40 Teslas) dans une direction du plan (ab) et entraîne aussi la suppression de la transition métal-isolant.¹⁵⁸ L'ordre magnétique conséquent à l'ordre de charge ainsi que le scénario de la transition métal-isolant (*nesting*¹⁵⁹ ou simple ordre magnétique^{160,161,162}) sont très controversés. Des calculs *ab-initio* montrent que l'ordre des ions sodium ne permet pas à lui seul d'expliquer le caractère isolant et que les corrélations

électroniques (au travers du paramètre U) doivent être considérées.¹⁶³ Les interactions entre l'ordre des ions sodium et l'ordre de charge restent à élucider sur le plan fondamental.

A.III.3. Magnétisme et corrélations électroniques pour $x > 0.5$

Dans le domaine $x > 0.5$, la résistivité est de type métallique mais son comportement s'écarte de celui d'un métal conventionnel avec une variation linéaire en T . Pour ce métal, au lieu d'un comportement magnétique classique de type Pauli, on observe un comportement de type Curie-Weiss ce qui suppose qu'il y ait des moments localisés ou que les spins associés aux porteurs de charge soient polarisés. La constante de Curie est compatible avec des ions cobalt III^+ et IV^+ à l'état bas spin et la forte valeur négative de $\theta_p \sim -150$ K montre que les interactions dominantes entre spins sont de type antiferromagnétique. A $x \sim 0.7-0.8$, la susceptibilité magnétique révèle la présence d'ordres antiferromagnétiques au voisinage de 22 K.^{164,165} La nature de ces ordres est très controversée et peut être interprété comme de l'antiferromagnétisme de type A¹⁶⁶ ou comme une onde de densité de spin¹⁶⁷. L'étude de compositions au voisinage de $x \sim 0.75$ montre aussi l'existence d'ordres magnétiques similaires.

Les mesures de chaleur spécifique apportent une preuve de fortes corrélations électroniques, avec une valeur du coefficient de Sommerfeld de l'ordre de $\gamma \sim 35$ mJ/mol.K² pour $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ ¹⁶⁸, environ trois fois supérieur à $\text{P2-Na}_{0.31}\text{CoO}_2$ ¹⁶¹ et un ordre de grandeur plus élevé qu'un métal classique¹⁶⁹. Terasaki *et al* ont en outre évalué le rapport de masse effective m^*/m_0 à environ 10 pour $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ ce qui renforce l'idée de corrélations électroniques importantes par analogie avec les systèmes à fermions lourds.^{170,171}

L'interprétation du caractère Curie-Weiss de la susceptibilité magnétique est très discutée. Rivadulla *et al.* ont proposé un comportement de la susceptibilité magnétique de type Pauli très affecté par les fluctuations magnétiques à basse température et que le traitement par une loi de Curie-Weiss est incorrect, son observation pouvant être induite par une distribution inhomogène des ions sodium.¹⁷² Ils ont proposé une interprétation de χ à l'aide d'un liquide de Fermi très corrélé, les fortes interactions entre quasi-particules augmentent rapidement lorsque $T \rightarrow 0$ K. Cette interprétation a été récemment renforcée par la mise en évidence d'une dépendance en T^2 de la résistivité électrique et dessous de 1 K¹⁷³. Le comportement particulier de la susceptibilité magnétique en fonction du champ appliqué lorsque $T \rightarrow 0$ K semble indiquer l'existence d'une transition magnétique quantique ; les calculs en LDA prédisent en effet un état fondamental ferromagnétique qui n'est jamais observé

expérimentalement.¹⁷⁴ Cette approche est en outre confortée par des mesures de RMN du ^{59}Co qui révèlent des instabilités magnétiques lorsque $T \rightarrow 0 \text{ K}$.¹⁷⁵

Afin d'alimenter un peu plus la polémique autour du comportement magnétique de Na_xCoO_2 avec $x > 0.5$, Whangbo *et al.* ont proposé une loi de type Curie-Weiss modifiée qui suggère de considérer une partie des ions Co^{3+} localisés et en spin intermédiaire.¹⁷⁶

Certaines études suggèrent encore que la limite Curie-Weiss/Pauli x_c se situe aux environs de 0.6 et non à 0.5.^{120,161}

Finalement, l'étude des propriétés magnétiques du composé $\text{O}_3\text{-NaCoO}_2$ a permis de montrer que tous les ions cobalt Co^{3+} ont une configuration bas spin $t_{2g}^6 e_g^0$ avec un spin $S = 0$, ce composé a donc un comportement de type isolant de bande non magnétique.^{177,178} Le magnétisme résulte de deux contributions : l'une diamagnétique évaluée à $\chi_{\text{dia}} \sim -35 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$ et l'autre orbitale $\chi_{\text{Van Vleck}} \sim 150 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$.

A.III.4. Interprétations du fort pouvoir thermoélectrique

Des valeurs élevées de pouvoir thermoélectrique ont été mesurées pour des cobaltites isolantes de type pérovskite comme LaCoO_3 ($\sim 500 \mu\text{V/K}$ en dessous de 300 K).¹⁷⁹ Le pouvoir thermoélectrique diminue fortement (quelques microvolts par Kelvin) quand la température augmente, comme il est attendu pour un comportement de type isolant de bande.

Les cobaltites lamellaires ont l'avantage d'associer une résistivité faible et un pouvoir thermoélectrique élevé et qui augmente avec la température. L'origine du fort pouvoir thermoélectrique est très controversée et deux modèles ont été proposés : le premier met en avant la dépendance rapide de la densité d'états avec l'énergie au niveau de Fermi, le second propose un mécanisme de *hopping* en considérant la dégénérescence de spin et d'orbitale du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$.

A.III.4.1. Structure de bande

Singh a directement appliqué la relation de Mott du pouvoir thermoélectrique (Relation 16) au cas des cobaltites.¹²⁸ La structure de bande décrite au paragraphe A.II.3.2 rend possible le calcul de la quantité $\partial \ln \sigma(E) / \partial E$ qui dépend de la courbure (selon m^*) et de la pente de la densité d'état au niveau de Fermi. La structure de bande est schématisée à la (Figure 24). Les résultats des calculs montrent que la bande étroite a_{1g} et large e_g' se recouvrent, fournissant des porteurs de charges « lourds », c'est-à-dire ayant une masse effective élevée, et « légers » au niveau de Fermi. La bande étroite permet en outre de réaliser une dépendance rapide de la densité d'états à E_F et d'obtenir une forte valeur de $g(E_F) \sim 4.4 \text{ eV}$ par cobalt. En supposant le

Des calculs de structure de bande d'autres groupes ont aussi abondé dans le sens d'un comportement métallique conventionnel affecté par les corrélations électroniques.^{180,181}

Rivadulla *et al.* ont interprété la dépendance du pouvoir thermoélectrique sous l'action d'une pression à l'aide de cette structure de bande.¹⁸² Ils ont proposé que la bande étroite a_{1g} est stabilisée et s'élargie lorsque la pression augmente, ce qui induit une dépendance moins forte en énergie de $g(E)$ à E_F traduite par une diminution du pouvoir thermoélectrique.

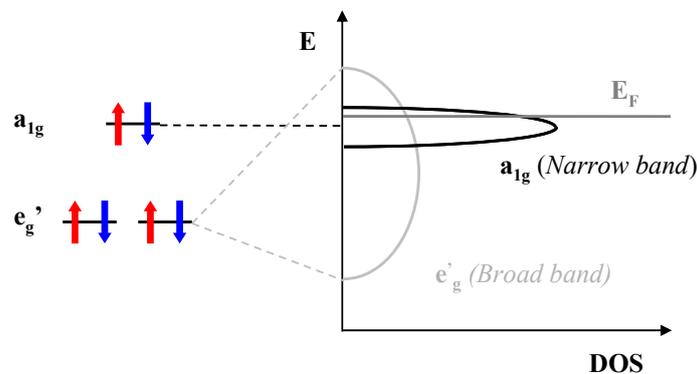


Figure 24 Représentation schématique de la structure de bande de Na_xCoO_2 résultant de l'éclatement des niveaux t_{2g} avec la distorsion trigonale D_{3d} .

A.III.4.2. Modèle par « Hopping »

Koshibae *et al.* ont proposé une interprétation du fort pouvoir thermoélectrique de Na_xCoO_2 à l'aide de la relation de Heikes étendue aux dégénérescences de spin et d'orbitale (Relation 21).^{183,184,185} La contribution entropique de la valeur asymptotique du pouvoir thermoélectrique est alors égale à $-(k_B/e)\ln(\beta)$ avec $\beta = g_{S/O}(Co^{3+})/g_{S/O}(Co^{4+})$. La Figure 25 montre le calcul des dégénérescences de spin et d'orbitale pour les ions cobalt en symétries O_h , et pour les états de spin haut, bas et intermédiaire. Koshibae *et al.* ont limité leur étude au cas de l'octaèdre CoO_6 régulier en symétrie O_h ; le cas de la distorsion D_{3d} sera traité plus loin dans cette partie.

Ionic state	High spin (O_h)	Low spin (O_h)	Low spin (D_{3d})	Intermediate spin (O_h)	
Co^{3+}	e_g				
	t_{2g}				
		$g_s = 5$	$g_s = 1$	$g_s = 1$	$g_s = 3$
		$g_o = 3$	$g_o = 1$	$g_o = 1$	$g_o = 6$
	$g_{s/o} = 15$	$g_{s/o} = 1$	$g_{s/o} = 1$	$g_{s/o} = 18$	
Co^{4+}	e_g				
	t_{2g}				
		$g_s = 6$	$g_s = 2$	$g_s = 2$	$g_s = 4$
		$g_o = 1$	$g_o = 3$	$g_o = 1$	$g_o = 6$
	$g_{s/o} = 6$	$g_{s/o} = 6$	$g_{s/o} = 2$	$g_{s/o} = 24$	

Figure 25 Calcul de la dégénérescence de spin g_s et d'orbitale g_o pour les ions Co^{3+} et Co^{4+} en symétries O_h et D_{3d} (pour l'état bas spin seulement).

La Figure 26 a) montre l'évolution de la limite asymptotique du pouvoir thermoélectrique en symétrie O_h pour des ions cobalt bas spin comme attendu pour les composés Na_xCoO_2 ¹⁸⁶. Le calcul dans l'état bas spin ($\beta = 1/6$) conduit à une valeur de $154 \mu V/K$ pour $Na_{0.5}CoO_2$, assez éloignée de la valeur expérimentale de Terasaki *et al.* ($\sim 100 \mu V/K$ à $300 K$)⁷⁴. L'écart entre ce modèle et la valeur expérimentale s'accroît davantage si l'on retient une valeur plus réaliste le taux en sodium et voisin de 0.7 : la limite asymptotique s'établit maintenant à $227 \mu V/K$. Cette approche a permis d'interpréter de façon satisfaisante le pouvoir thermoélectrique de plusieurs cobaltites misfits semi-conductrices.^{187,188,189}

Si l'on tient compte de la levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} par la distorsion D_{3d} ($\beta = 1/2$) (Figure 26 b)), la limite asymptotique s'établit à $133 \mu V/K$ pour $x = 0.7$, ce qui est plus proche de la valeur expérimentale de Terasaki *et al.* ($\sim 100 \mu V/K$ à $300 K$)⁷⁴. Les valeurs de α prédites par ce modèle sont également proches de celles mesurées par Lee *et al.* sur plusieurs composés Na_xCoO_2 présentant une évolution de ρ de type métallique. L'évolution de α à $300 K$ en fonction de x est reportée sur la Figure 26 b)¹⁹⁰.

Néanmoins, le pouvoir thermoélectrique de Na_xCoO_2 ($x \sim 0.7$) augmente de façon monotone et quasi-linéairement jusqu'à $300 K$ comme attendu pour un métal.^{74,190} La validité de cette approche, qui suggère un processus de diffusion des porteurs par *hopping*, se pose donc pour de tels systèmes métalliques.

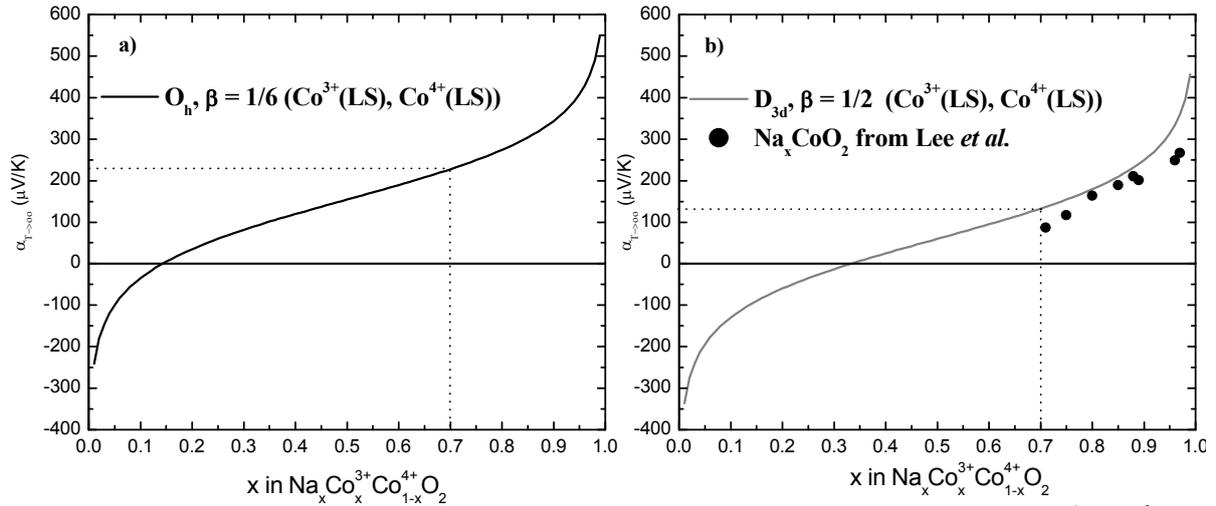


Figure 26 Evolution du coefficient Seebeck en fonction du taux en alcalin x dans $\text{Na}_x[\text{Co}^{4+}_{1-x}\text{Co}^{3+}_x]\text{O}_2$ pour l'état bas spin pour a) l'octaèdre régulier (O_h , $\beta = 1/6$) et b), dans le cas de la distorsion trigonale (D_{3d} , $\beta = 1/2$). Les données expérimentales du système Na_xCoO_2 sont issues de Lee et al.¹⁹⁰

A.III.4.3. Rôle de l'entropie de spin

Dans les matériaux à corrélations électroniques fortes, les dégénérescences de spin et d'orbitale sont une source importante et indépendante d'entropie et conduisent souvent à un fort pouvoir thermoélectrique associé à une bonne conductivité électrique.^{191,192}

Wang et al.¹⁹³ ont apporté la preuve expérimentale de la contribution de l'entropie de spin dans les cobaltites : à basse température, l'entropie de spin, de l'ordre de $-(k_B/e)\ln(2) \sim 60 \mu\text{V/K}$, est supprimée par l'application d'un champ magnétique perpendiculairement aux feuillets CoO_2 .

Ce résultat suggère un comportement spin polarisé des porteurs itinérants (*i.e.* le mouvement des charges s'accompagne de la conservation de leur moment magnétique).

**Partie B : Etude du système $A_x\text{CoO}_2$ avec $x \sim 0.6$ et $A = \text{Li}$,
Na et K**

Introduction de la Partie B

L'étude du domaine $x > 0.5$ a été motivée par la découverte d'ordres magnétiques et de propriétés thermoélectriques remarquables pour $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.6-0.8$).^{76,77} L'origine du pouvoir thermoélectrique élevé de ces cobaltites métalliques est très discutée : dans une approche métallique classique, elle proviendrait de la structure de bande^{128,180} alors que dans le cas de corrélations fortes, elle serait due à l'entropie de spin et d'orbitale par porteurs^{183,191}. Huang *et al.* ont décrit l'évolution des propriétés physiques et de la structure des composés $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ lors de la désintercalation d'ions Na^+ dans le système P2 (*cf.* Figure 15 et Figure 21).¹¹³ Dans ces cobaltites, la concentration en porteurs de charges au sein des feuillets CoO_2 est contrôlée par le remplissage en alcalin de l'interfeuille. Cette situation se rapproche de celle des supraconducteurs à haute T_C pour lesquels les réservoirs de charges donnent leurs électrons aux feuillets CuO_2 .¹⁹⁴ En outre, dans les oxydes supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, les perturbations électrostatiques des dopants sont de plus en plus reconnues comme une source d'inhomogénéité électronique à l'échelle nanométrique, affectant directement les propriétés physiques du système.^{195,196}

Ces résultats posent donc un certain nombre de questions fondamentales et notamment les liens pouvant exister entre les degrés de liberté électroniques (spin, charge et orbitale) et cristallographiques (nature, site et distribution spatiales des ions alcalins).¹⁹⁷

Pour tenter de répondre à cette question nous avons consacré une part importante de notre travail à l'étude du remplacement du sodium par le potassium et le lithium. Cette partie porte donc sur la synthèse et la caractérisation à l'aide de structures moyennes des composés $A_x\text{CoO}_2$ avec $x \sim 0.6$, $A = \text{Li}$ (O3), Na (P'3) et K (P2). La première description de la surstructure induite par l'ordre des alcalins dans le domaine $x > 0.5$ sera rapportée pour le composé $\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$. Bien que le réseau hôte CoO_2 soit conservé, le site occupé par l'alcalin et sa distribution au sein des différents empilements est sensiblement modifiée et s'accompagne de changements significatifs de la géométrie des feuillets CoO_2 . Les propriétés physiques très différentes pour un taux de Co^{4+} voisin suggèrent un couplage fort entre les degrés de liberté structuraux et électroniques.

Chapitre B.I : Préparation et étude structurale des phases $O3-Li_xCoO_2$, $P'3-Na_xCoO_2$ et $P2-K_xCoO_2$ avec $x \sim 0.6$

B.I.1. Elaboration

B.I.1.1. Elaboration par voie électrochimique de $O3-Li_{0.61}CoO_2$

L'élaboration de $O3-Li_{0.6}CoO_2$ se déroule en deux étapes : la première consiste en la synthèse par voie solide de $O3-Li_1CoO_2$ suivie de sa désintercalation électrochimique jusqu'à $x \sim 0.6$.

Le composé $O3-Li_1CoO_2$ a été préparé par réaction directe de Li_2CO_3 et $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; un excès de 2 % en masse de Li_2CO_3 est ajouté afin de compenser les pertes dues à l'évaporation de Li_2O lors des traitements thermiques. Le mélange finement broyé est calciné à $600^\circ C$ pendant 12 h sous O_2 suivi, après broyage intermédiaire, d'un traitement thermique à $900^\circ C$ pendant 15 jours sous O_2 . Les rampes de montée et descente en températures sont maintenues à $\pm 2^\circ C/min$. Un tel traitement permet d'éviter une surstœchiométrie en lithium (le lithium excédentaire occupe alors le site du cobalt et crée des défauts ponctuels d'oxygène qui favoriseraient, selon les auteurs, la présence de Co^{3+} spin intermédiaire)⁹⁶ et d'obtenir le composé parfaitement stœchiométrique Li_1CoO_2 . La stœchiométrie du composé est confirmée par une étude de RMN MAS du 7Li qui montre un signal unique centré sur 0 ppm et qui diffère de celui du matériau surstœchiométrique.⁹⁶

Pour ce matériau, le temps de relaxation T_1 (18 s) est beaucoup plus long que celui du matériau surstœchiométrique (quelques millisecondes), ce qui confirme l'absence de spin électroniques provenant d'ions Co^{2+} , Co^{3+} spin intermédiaire et Co^{4+} ou d'autres impuretés magnétiques.¹⁹⁸

Le diffractogramme des rayons X sur poudre de Li_1CoO_2 est présenté à la Figure 27 et le résultat de l'affinement Rietveld au Tableau 1. Aucune trace de Co_3O_4 ou de Li_2CO_3 n'est décelée et le résultat de l'affinement Rietveld est en parfait accord avec celui de Levasseur *et al.*⁹⁶

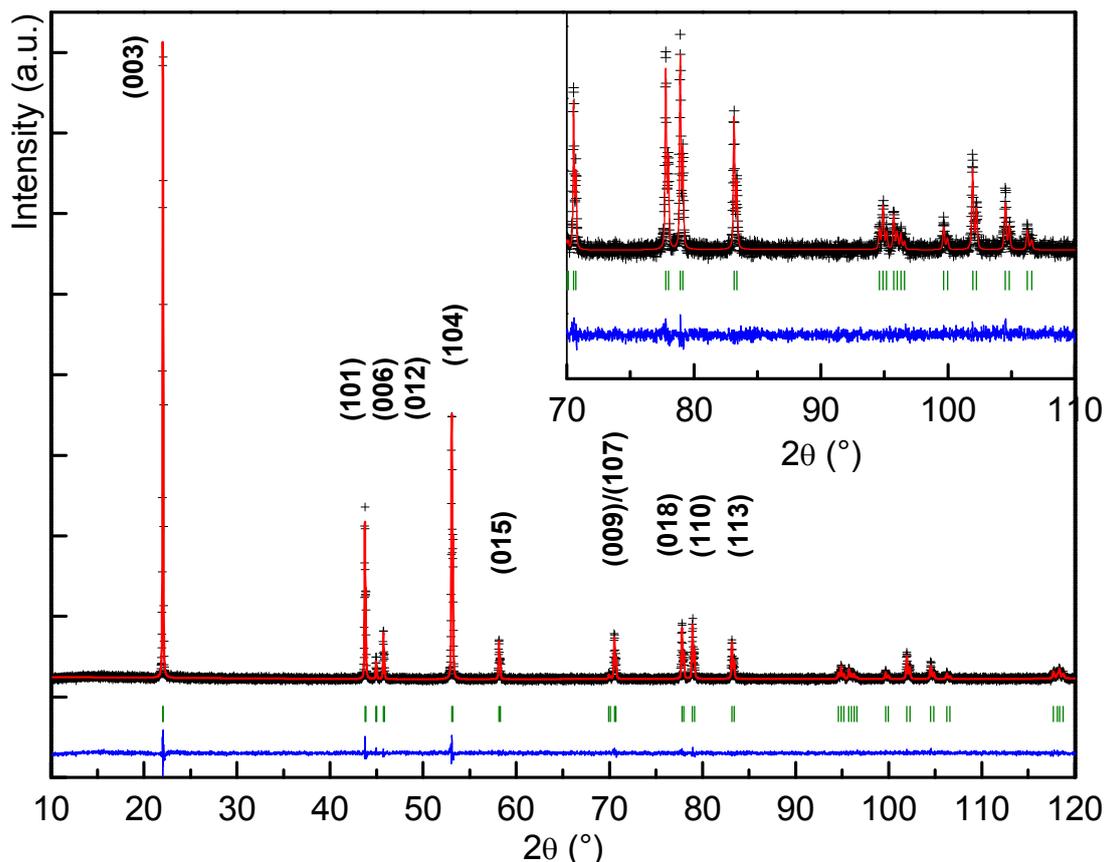


Figure 27 Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (croix) et simulé (trait plein) de la phase O3-LiCoO₂.

Tableau 1 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase O3-Li₁CoO₂.

Paramètres de maille						
S.G. : R-3m (Z = 3)						
a = 2.815(2) Å – c = 14.0462(2) Å						
Positions atomiques						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	S.O.F.
Li	3b	0	0	½	1.3(3)	1
Co	3a	0	0	0	0.06(4)	1
O	6c	0	0	0.2604(2)	0.27(8)	1
Facteurs de reliabilité conventionnels						
cR _{wp} = 18.6 % – cR _{exp} = 16.4 % – χ ² = 1.3 – R _{Bragg} = 3.57 %						

La deuxième étape consiste en la charge d'une batterie où l'anode est composée d'une feuille de Li métallique et la cathode du matériau Li₁CoO₂. Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs grandeurs dont la capacité Q en A.s (ou coulomb) donnée par l'équation :

$$Q = It = Fn\Delta x$$

où I (A) est le courant traversant le générateur, t (s) est la durée de la charge, F est le nombre de Faraday (96500 C), n le nombre de moles de Li_1CoO_2 et Δx le nombre d'ions lithium désintercalés par mole de Li_1CoO_2 pendant la durée t . Q_{max} est la capacité théorique maximale de la batterie, elle est obtenue lorsque $\Delta x = 1$. La batterie est chargée en régime lent en appliquant $I = Q_{\text{max}}/1.44 \times 10^6$, *i.e.* 1.44×10^6 secondes sont nécessaires pour désintercaler une mole de lithium par mole de Li_1CoO_2 . La décharge est suivie toutes les 7200 s par une relaxation avec pour critère d'arrêt $\Delta V/\Delta T = 1$ mV/h. La succession des cycles de charges et de relaxation est montrée en Figure 28. A l'issue de cette étape très longue (45 jours environ), le matériau $\text{O3-Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ obtenu est parfaitement homogène.

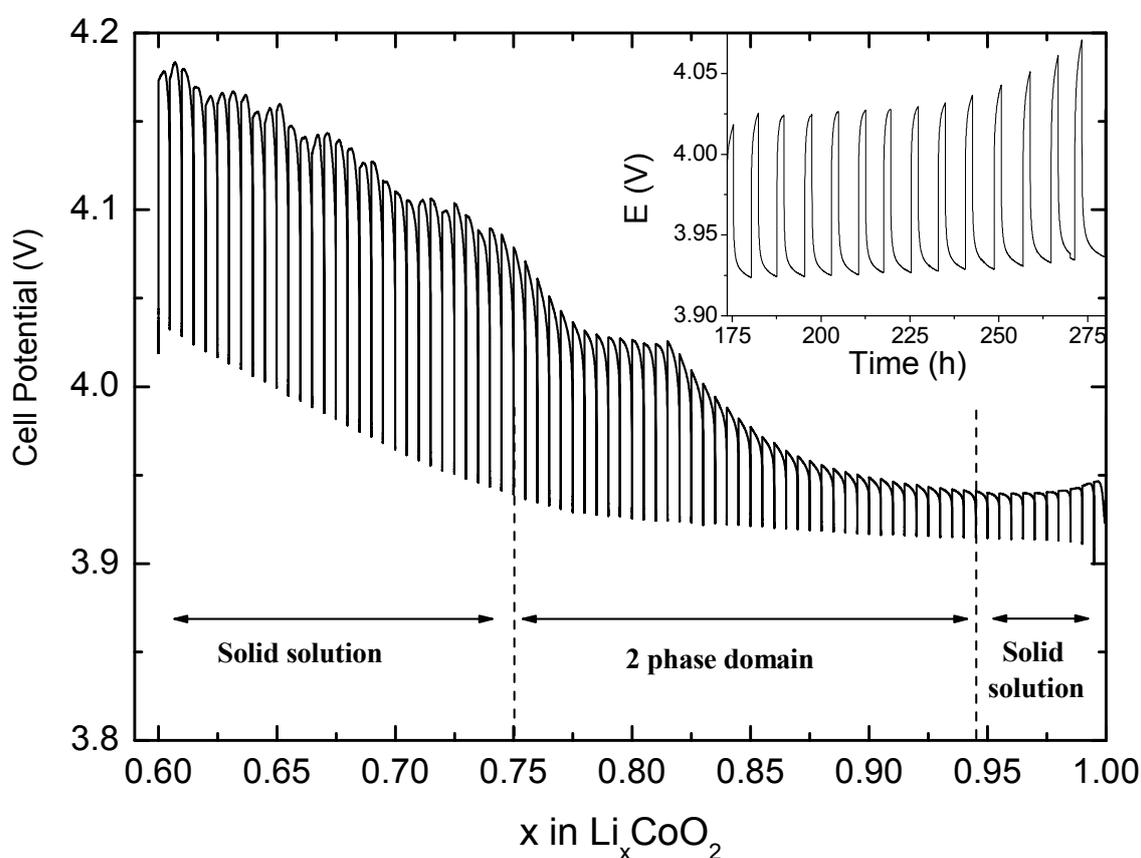


Figure 28 Courbe de charge à l'équilibre thermodynamique (OCV) d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_1\text{CoO}_2$ jusqu'à $x \sim 0.6$. (Régime de charge en $I = Q_{\text{max}}/1.44 \times 10^6$, critère de fin de relaxation $\Delta V/\Delta T = 1$ mV/h).

B.I.1.2. Synthèse directe de P'3- Na_xCoO_2 et P2- K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$)

Les bronzes de cobalt et de sodium P'3- Na_xCoO_2 ont été obtenus à partir d'un mélange de Na_2O et Co_3O_4 . La composition nominale comprend un excès en Na_2O de 10 % en masse afin de compenser les pertes par évaporation de Na_2O et d'atteindre la stœchiométrie désirée.¹⁹⁹

Le mélange est placé dans une nacelle en or et porté à $550^\circ C$ pendant 12 h sous courant d'oxygène. Le refroidissement à $-2^\circ C/min$ est suivi d'une trempe de $300^\circ C$ à l'ambiante.

Les bronzes $P2-K_xCoO_2$ ont été obtenus à partir d'un mélange de KOH et d'oxyde de cobalt Co_3O_4 . La plus grande volatilité de l'oxyde de potassium KO_2 impose un excès (en potasse) de 17 % en masse. La synthèse s'effectue à $600^\circ C$ sous pression d'oxygène de 1 bar pendant 15 heures. Cette étape est suivie d'un refroidissement lent à $1^\circ C/min$ et d'une trempe de $300^\circ C$ à la température ambiante. Ces conditions de préparation permettent d'isoler de façon non contrôlée deux phases, l'une ordonnée qui fera l'objet du prochain chapitre et l'autre pouvant être décrite d'après la nomenclature des phases P2.

Les différents matériaux ainsi obtenus sont immédiatement placés en boîte à gants sous atmosphère d'argon anhydre pour être manipulés.

B.I.2. Dosages chimiques et le problème de la non stœchiométrie en oxygène

Les résultats des analyses chimiques par spectroscopie d'absorption ICP-AES entreprises sur les phases A_xCoO_2 avec $A = Li, Na$ et K et $x \sim 0.6$ sont rassemblés dans le Tableau 2. Le taux en alcalin x a été calculé à partir du rapport des pourcentages massiques entre A et Co . Les taux en alcalin déduits de ces résultats de dosage montrent que dans tous les cas, x est voisin de 0.6.

Tableau 2 : Résultat des dosages chimiques par ICP-AES des matériaux A_xCoO_2 . L'incertitude est déterminée d'après l'écart type ($\sigma \approx 0.01$).

Formule idéale	% m idéal – % m ICP				x	
	A		Co		théor.	exp. (± 0.01)
	théorique	exp.	théorique	exp.		
$Li_{0.6}CoO_2$ (%)	4.38	4.21	61.97	58.57	0.60	0.61
$Na_{0.6}CoO_2$ (%)	13.17	14.01	56.27	57.92	0.60	0.62
$K_{0.6}CoO_2$ (%)	20.51	20.39	51.52	50.32	0.60	0.61

Les taux d'oxygène obtenus par différence en admettant que la formule générale du composé est $A_x[Co^{3+}_{x+2\delta}Co^{4+}_{(1-x)-2\delta}]O_{2-\delta}$ ne sont pas réalistes. Le degré d'oxydation moyen n_{Co} du cobalt a été déterminé par iodométrie.²⁰⁰ Les résultats sont présentés au Tableau 3 et permettent de déduire la non stœchiométrie en oxygène δ ⁷⁷. L'écart à la stœchiométrie est plus important pour le composé au sodium que pour le potassium. Il est négligeable dans le cas du lithium.

Tableau 3 : Résultat du dosage iodométrique du degré d'oxydation moyen des ions cobalt pour $A_x\text{CoO}_{2-\delta}$.

Formule idéale	$A_x\text{CoO}_{2-\delta}$		Formule réelle ICP + Iodométrie
	n_{Co} idéal ($\delta = 0$)	n_{Co} / δ mesuré	
$\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$	3.39	3.35(5) - 0.02	$\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_{1.98}$
$\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$	3.38	3.20(5) - 0.09	$\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_{1.91}$
$\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$	3.39	3.32(5) - 0.04	$\text{K}_{0.61}\text{CoO}_{1.96}$

Pour Na_xCoO_2 , nos résultats sont en bon accord avec ceux d'autres groupes.⁷⁷ Bañobre-López *et al.* ont annoncé que la formation de lacunes d'oxygène augmentait significativement avec la désintercalation de sodium. Ils ont ainsi mesuré un degré d'oxydation voisin de 3.45 et indépendant du taux en alcalin pour $x \leq 0.45$.²⁰¹ Ce résultat est en outre confirmé par la mesure du pouvoir thermoélectrique qui est indépendant du taux en alcalin pour $0.35 \leq x \leq 0.45$ et ne révèle donc pas de différence dans la concentration en porteurs.

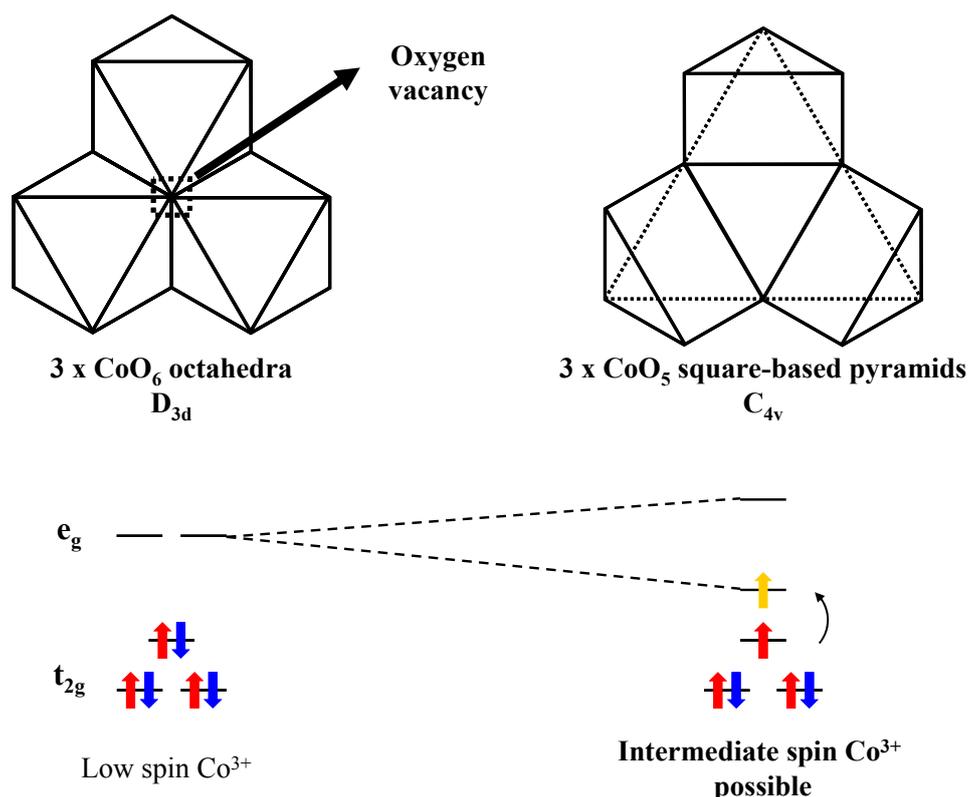


Figure 29 Représentation schématique d'une lacune d'oxygène dans les plans CoO_2 . La levée de dégénérescence possible des orbitales e_g des ions Co^{3+} environnant est illustrée.

Toutefois la présence de lacunes d'oxygène dans les matériaux lamellaires est très contestée par d'autres études.²⁰² Plusieurs études par diffraction de neutrons, montrent l'absence de lacunes y compris pour le composé très oxydé $\text{Na}_{0.38}\text{CoO}_2$.^{113,203}

Le défaut provoqué par une lacune d'oxygène est illustré à la Figure 29. La compensation locale des charges favorise un environnement d'ions cobalt trivalents. Ils occupent alors des sites distordus de type pyramide à base carrée (symétrie C_{4v}) qui peut induire un changement de configuration électronique, avec passage de l'état spin faible à un état de spin intermédiaire après levée de dégénérescence des orbitales e_g (Figure 29). Cette configuration électronique très particulière, déjà suggérée pour l'ion Co^{3+} dans diverses structures^{204,205}, y compris les phases Li_xCoO_2 ^{96,206}, reste encore très discutée.

B.I.3. Caractérisation structurale

B.I.3.1. Instrumentation et technique d'affinement

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips X'Pert Pro²⁰⁷ avec les radiations $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.54053 \text{ \AA}$ et 1.54431 \AA) ou les radiations $Co K\alpha$ ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ et 1.79290 \AA). Le rayonnement $K\beta$ est séparé par un monochromateur arrière de graphite dans le cas du cuivre et est filtré par un masque de fer dans le cas du cobalt. Des fentes de Sollers espacées de 0.02 rad sont placées sur les chemins des faisceaux incidents et diffractés pour contrôler la divergence axiale du faisceau de rayons X, ce qui améliore la forme des pics et la résolution instrumentale. Le détecteur est aussi spécifique et est composé d'un détecteur multi-canal Philips X'Celerator²⁰⁷ ayant une ouverture de $2\theta = 2.122^\circ$. Afin d'éviter toute dégradation de la phase par l'humidité, les poudres sont placées sous atmosphère d'argon anhydre dans des portes échantillons étanches. Le passage du rayonnement X est assuré par des fenêtres en Kapton²⁰⁷.

Les diffractogrammes ainsi obtenus ont été comparés aux diagrammes simulés par la méthode de Rietveld²⁰⁸ à l'aide du logiciel Fullprof 2000²⁰⁹. La forme des pics est décrite par une fonction de type pseudo-Voigt. La contribution spécifique de la fenêtre en Kapton à bas 2θ ne permet pas de rendre compte fidèlement du bruit de fond par un polynôme. Il est fourni sous la forme d'un jeu de points mesurés et interpolés linéairement. Les facteurs atomiques de diffusion anormale sont corrigés pour l'anticathode de cobalt d'après les tables internationales.²¹⁰ Enfin, les taux d'occupation des ions alcalins ont été fixés aux valeurs déterminées par le dosage ICP-AES.

B.I.3.2. Affinements Rietveld

Dans cette partie, la structure des phases $A_x\text{CoO}_2$ est décrite dans l'approximation des empilements de type O3 et P2 pour le lithium et le potassium et P'3 pour le sodium, où l'on suppose une distribution statistique de l'alcalin au sein des sites qui lui sont accessibles.

B.I.3.2.a. La phase O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$

Le diagramme de diffraction des rayons X expérimental ainsi que le résultat de l'affinement Rietveld de la phase O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ sont respectivement présentés à la Figure 30 et au Tableau 4. Comme attendu, le lithium, le cobalt et l'oxygène occupent les sites 3b, 3a et 6c ($z_{\text{O}} = 0.2648(2)$) de la maille hexagonale dans le groupe d'espace R-3m. Les paramètres de mailles ainsi que la côte z de l'oxygène sont proches des résultats rapportés par Levasseur *et al.*^{96,198} ($a = 2.810(1)$ Å, $c = 14.287(6)$ Å et $z_{\text{O}} = 0.2645(6)$). La distance cobalt-oxygène est en outre identique et vaut 1.896(1) Å pour cette étude contre 1.897 Å pour Levasseur *et al.*⁹⁶. La représentation de la structure de O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ est analogue à celle décrite lors de la présentation générale des phases O3 en Figure 12.

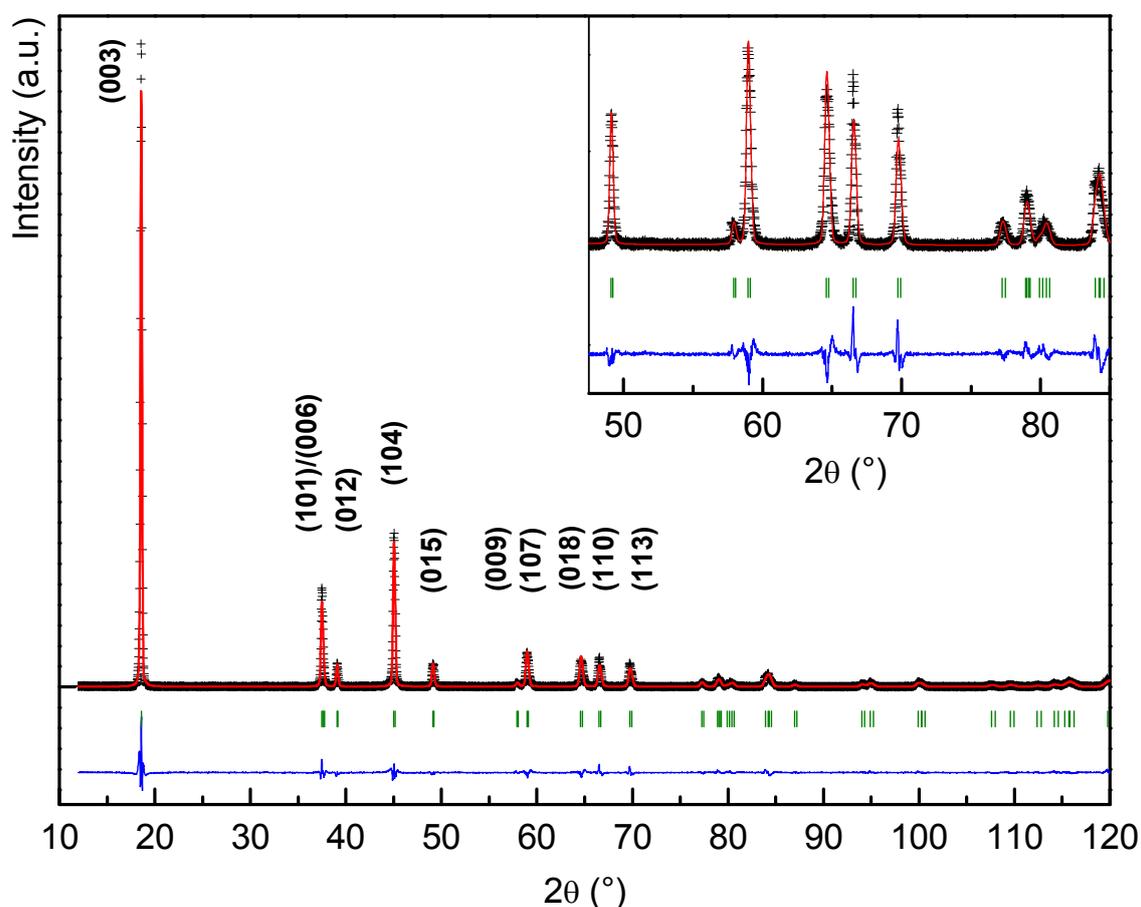


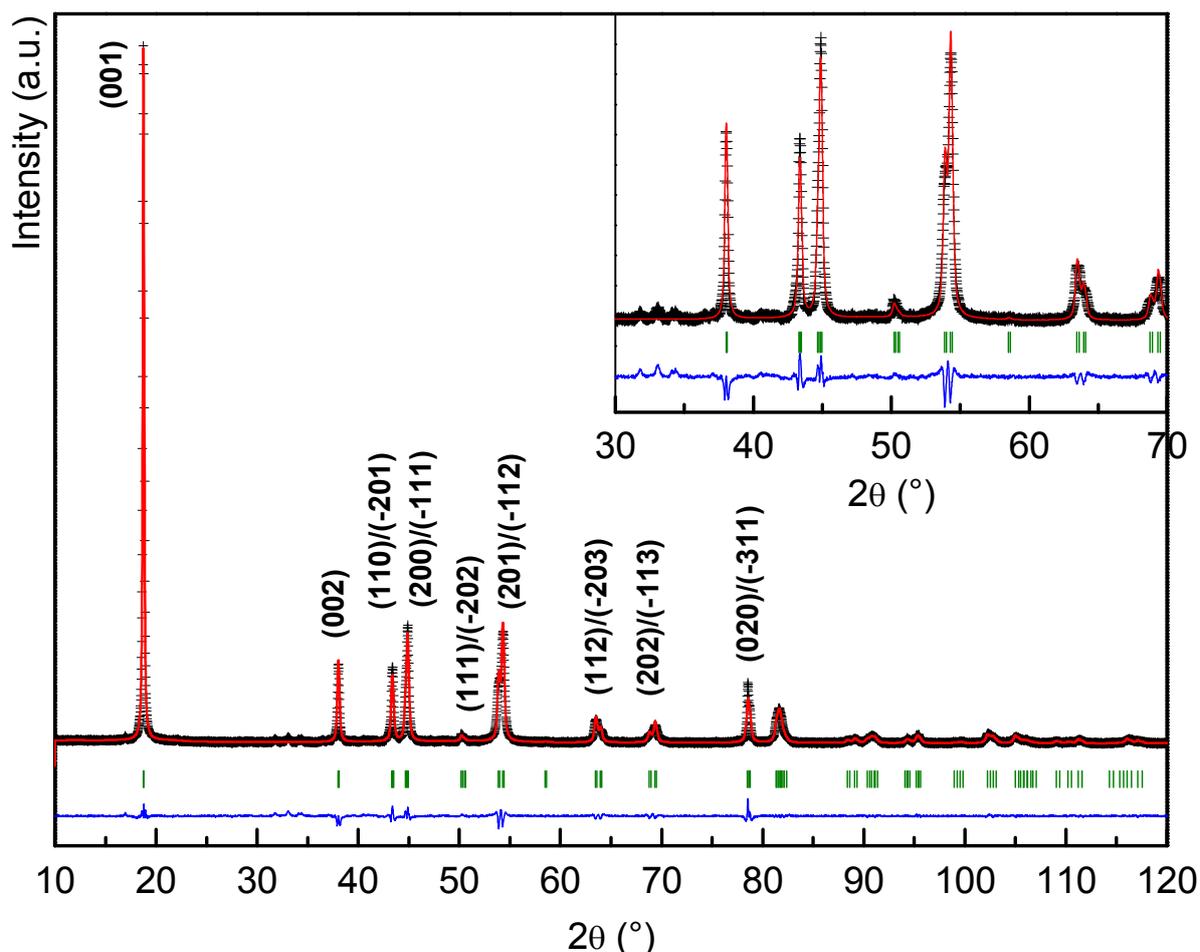
Figure 30 Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (croix) et simulé (trait plein) de la phase O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$. ($\lambda : \text{K}\alpha_{\text{Cu}}$)

Tableau 4 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase $\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$.

Paramètres de maille						
S.G. : R-3m (Z = 3)						
$a = 2.809(2) \text{ \AA} - c = 14.319(1) \text{ \AA}$						
Paramètres atomiques						
Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	S.O.F.
Li	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	2.6(5)	0.61
Co	3a	0	0	0	0.16(2)	1
O	6c	0	0	0.2648(2)	0.23(6)	1
Facteurs de reliabilité conventionnels						
$cR_{\text{wp}} = 19.0 \% - cR_{\text{exp}} = 10.0 \% - \chi^2 = 3.61 - R_{\text{Bragg}} = 4.43 \%$						

B.I.3.2.b. La phase $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$

Une observation préliminaire du diagramme de diffraction X de la phase $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ révèle le dédoublement de plusieurs pics de diffraction caractéristique d'un abaissement de symétrie (Figure 31).

Figure 31 Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (croix) et simulé (trait plein) de la phase $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$. ($\lambda : K\alpha_{\text{Co}}$)

A l'exception de raies de très faible intensité entre 30 et 45° (insert de la Figure 31), le diffractogramme s'indexe dans le système monoclinique en prenant $C2/m$ comme groupe d'espace.²¹¹ La distorsion monoclinique, très faible, a été précisément caractérisée : l'angle β vaut $106.069(6)^\circ$ contre 106.549° pour la maille pseudo-hexagonale correspondante, et la valeur du rapport $a/\sqrt{3}b \sim 1.001$ indique une déformation très faible des plans hexagonaux. Comme nous le verrons au Chapitre D.I : « Etude de la diffusion du sodium dans les systèmes $P'3-Na_xCoO_2$ », cette distorsion est très certainement due à l'existence d'un ordre entre ions sodium et lacunes, ordre que traduit la présence de raies de surstructures entre 30 et 45° . La nature de cet ordre n'a cependant pas été identifiée.

Le Tableau 5 rapporte le résultat de l'affinement Rietveld. La représentation de l'empilement monoclinique ainsi que la projection dans le plan (ab) des positions des ions Na^+ sont présentées à la Figure 32. La déformation des feuillets CoO_2 conduit à la perte de la symétrie D_{3d} de l'octaèdre CoO_6 . L'ion sodium occupe un site prismatique de type A_{ef} qui partage à la fois trois arêtes et une face avec les octaèdres des feuillets CoO_2 . Le sodium est fortement déplacé par rapport au centre du prisme selon x , y et z avec des distances $Na-O$ allant de 2.223 \AA à 2.633 \AA . Les distances $Na-O$ diffèrent aussi selon que les oxygènes des octaèdres CoO_6 partagent les faces ou les arêtes avec les prismes NaO_6 . La distance moyenne $Na-O_f$ est plus longue que la distance moyenne $Na-O_e$. Elles valent respectivement 2.448 \AA et 2.383 \AA (Figure 32 a)). Le déplacement selon z peut être attribué à la plus grande répulsion électronique $Na-Co$ au travers d'une face (distances $Na-Co$ plus courtes) qu'au travers des arêtes (distances $Na-Co$ plus grandes).

Tableau 5 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase $P'3-Na_{0.62}CoO_2$.

Paramètres de maille						
S.G. : $C2/m$ ($Z = 2$)						
$a = 4.900(1) \text{ \AA}$ – $b = 2.826(1) \text{ \AA}$ – $c = 5.716(1) \text{ \AA}$ – $\beta = 106.069(6)^\circ$						
Paramètres atomiques						
Atom	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	S.O.F.
Na	8j	0.820(2)	0.098(5)	0.492(1)	0.6(1)	0.155
Co	2a	0	0	0	0.71(3)	1
O	4i	0.3892(6)	0	0.1791(4)	0.60(5)	1
Facteurs de fiabilité conventionnels						
$cR_{wp} = 11.1 \%$ – $cR_{exp} = 6.42 \%$ – $\chi^2 = 2.99$ – $R_{Bragg} = 2.71 \%$						

Lorsqu'un site particulier du sodium est occupé, la distance $Na-Na$ entre sites premiers voisins est trop petite ($\sim 1.6 \text{ \AA}$) comparée au diamètre des ions Na^+ (1.02 \AA) pour permettre

une occupation simultanée. La répulsion coulombienne entre l'ion Na^+ et les ions Na^+ occupant les sites second voisins détermine l'arrangement des ions sodium au sein de l'interfeuillet : les déplacements selon x et y permettent de minimiser la répulsion coulombienne en augmentant la distance moyenne entre ions Na^+ .

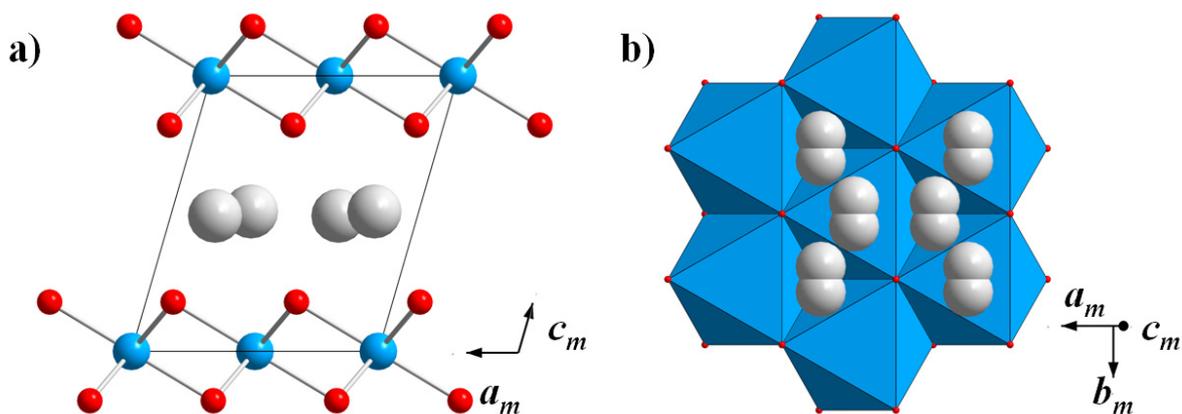


Figure 32 a) Représentation de la maille monoclinique de $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ en projection selon l'axe b_m , et b) Projection dans le plan (ab) montrant la position décentrée des ions sodium ($z \sim 0.5$) par rapport à la projection du centre du triangle formé par les trois ions oxygène situés au-dessous de lui.

B.I.3.2.c. La phase $P2\text{-K}_{0.61}\text{CoO}_2$

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $P2\text{-K}_{0.61}\text{CoO}_2$ s'indexe dans le système hexagonal (groupe d'espace $P6_3/mmc$, $a = 2.843(2) \text{ \AA}$ et $c = 12.350(1) \text{ \AA}$) (Figure 33). Des réflexions de faibles intensités sont observées autour de 35° et traduisent la présence d'une impureté ou d'un ordre cationique non identifiés.

Le résultat de l'affinement Rietveld est donné au Tableau 6. Le cobalt et l'oxygène forment le sous réseau classique de la maille hexagonale de type P2 et les distances Co-O sont égales à $1.902(4) \text{ \AA}$.

Les ions potassium se répartissent entre les 2 sites prismatiques K_f et K_e dans un ratio supérieur à 1:3, le site A_f semble être davantage occupé que dans le cas des phases H1 au sodium. La distance K-K entre deux sites premiers voisins est trop petite ($\sim 1.6 \text{ \AA}$) comparée au diamètre des ions K^+ (1.38 \AA) pour permettre une occupation simultanée. Les positions de ces deux sites sont représentées dans l'empilement complet et en projection selon l'axe c à la Figure 34. Comme pour les phases P2 au sodium avec $x < 0.74$, le site K_e occupe une position 6h est très excentrée¹¹³. Ce déplacement selon x et y permet de minimiser la répulsion coulombienne en augmentant la distance moyenne entre un ion K^+ et ses premiers voisins.

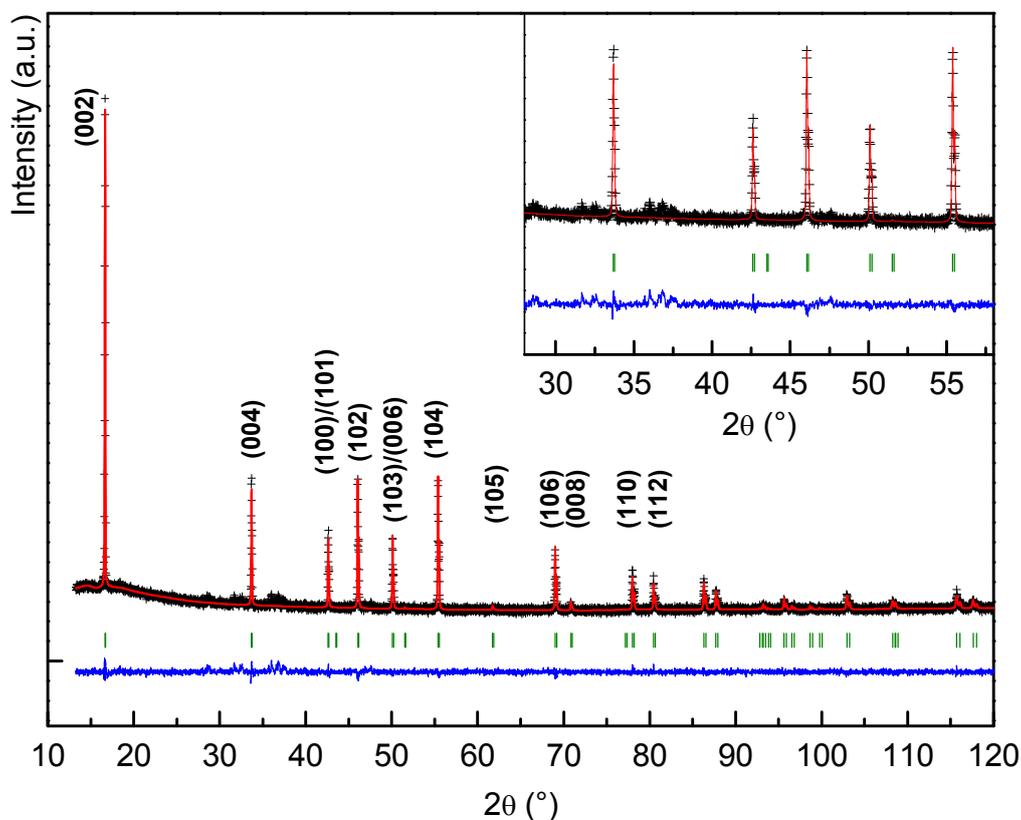
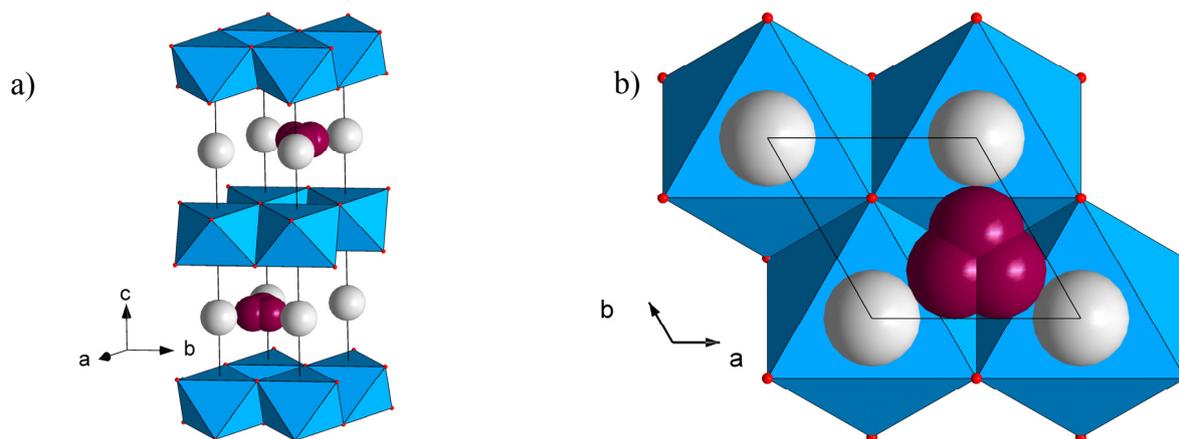


Figure 33 Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (croix) et simulé (trait plein) de la phase $\text{P2-K}_{0.61}\text{CoO}_2$. ($\lambda : K\alpha_{\text{Co}}$)

Tableau 6 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase $\text{P2-K}_{0.61}\text{CoO}_2$.

Paramètres de maille						
S.G. : $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ($Z = 2$)						
$a = 2.843(2) \text{ \AA} - c = 12.350(1) \text{ \AA}$						
Paramètres atomiques						
Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	S.O.F.
K_e	6h	0.522(3)	$= x(\text{K}_e)/2$	$\frac{1}{4}$	2.4(5)	0.138(1)
K_f	2b	0	0	$\frac{1}{4}$	1.1(7)	0.197(1)
Co	2a	0	0	0	0.9(1)	1
O	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.0779(5)	0.7(2)	1
Facteurs de reliabilité conventionnels						
$cR_{\text{wp}} = 17.1 \% - cR_{\text{exp}} = 10.4 \% - \chi^2 = 2.73 - R_{\text{Bragg}} = 4.57 \%$						



B.I.3.3. Effets structuraux de la substitution de l'alcalin

Les principales distances caractéristiques des systèmes $A_x\text{CoO}_2$ sont listées au Tableau 7. L'augmentation de la taille du cation, en allant du lithium au potassium, entraîne l'augmentation de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet et les distances alcalin-oxygène sont en accord avec les rayons ioniques de Shannon⁹⁴. On s'attend à avoir un caractère davantage bidimensionnel dans le cas du potassium que dans le cas du lithium.

Tableau 7 : Evolution des distances interatomiques en fonction de la nature de l'alcalin dans les phases $A_{x \sim 0.6}\text{CoO}_2$ et de l'angle θ défini entre l'axe 3 (pseudo-axe 3 dans le cas de $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$) et le pseudo-axe 4 de l'octaèdre CoO_6 (autrement dit l'axe des liaisons Co-O).

$A_x\text{CoO}_2$	$\text{O3-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$	$\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$	$\text{P2-K}_{0.61}\text{CoO}_2$
Epaisseur du feuillet CoO_2	1.964 Å	1.967 Å	1.923 Å
Epaisseur de l'interfeuillelet AO_2	2.809 Å	3.526 Å	4.252 Å
$d_{\text{A-O}}$ moyenne	2.146(2) Å	2.416(9) Å	2.698(6) Å
$d_{\text{Co-Co}}$ moyenne	2.809(2)	2.828(1)	2.843(2)
$d_{\text{Co-O}}$ moyenne	1.896(1) Å	1.905(3) Å	1.902(4) Å
θ	58.80°	59.09°	59.65°

Le deuxième effet est l'augmentation de l'amplitude de la distorsion D_{3d} via l'augmentation de l'angle θ défini entre l'axe 3 et le pseudo-axe 4 de l'octaèdre CoO_6 (autrement dit l'axe des liaisons Co-O) (Figure 19). En symétrie purement hexagonale, l'angle θ dépend de la distance Co-Co , c'est-à-dire du paramètre a , et de la distance Co-O par :

$$\theta = \text{Arcsin}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{d_{\text{Co-Co}}}{d_{\text{Co-O}}}\right) \quad 26$$

Pour l'octaèdre régulier (symétrie O_h) $d_{\text{Co-O}} = \sqrt{2} \times d_{\text{Co-Co}}$ et la valeur de $\theta = \text{Arcsin}(\sqrt{2}/\sqrt{3}) \approx 54.74^\circ$ et il augmente *via* l'augmentation de $d_{\text{Co-Co}}$ et la diminution de $d_{\text{Co-O}}$.

La Figure 35 montre l'évolution de l'angle θ en fonction de $d_{\text{Co-Co}}$ pour les systèmes $A_x\text{CoO}_2$. Lorsque le taux en alcalin est voisin de 0.6, la distance cobalt-oxygène varie peu et est proche de 1.90 Å en accord avec la notion de rayon ionique. La distance $d_{\text{Co-Co}}$ augmente par contre significativement du lithium au potassium (principalement à cause des effets stériques), et entraîne l'augmentation de l'angle θ . Pour les composés au lithium et au potassium qui présentent une symétrie hexagonale, l'augmentation de θ et la diminution simultanée de l'épaisseur du feuillet CoO_2 entraînent un faible changement de la distance oxygène-oxygène le long de l'arête partagée par les octaèdres CoO_6 (2.547 Å pour Li et 2.528 Å pour K). Des effets similaires expliquent la faible variation de cette distance avec la taille du cation trivalent pour les delafossites.^{212,213}

Pour le sodium (Figure 35a) et le lithium (Figure 35b), θ augmente lorsque x diminue et traduit le fait que $d_{\text{Co-O}}$ diminue plus rapidement que $d_{\text{Co-Co}}$ lorsque le taux de cobalt IV+ augmente.

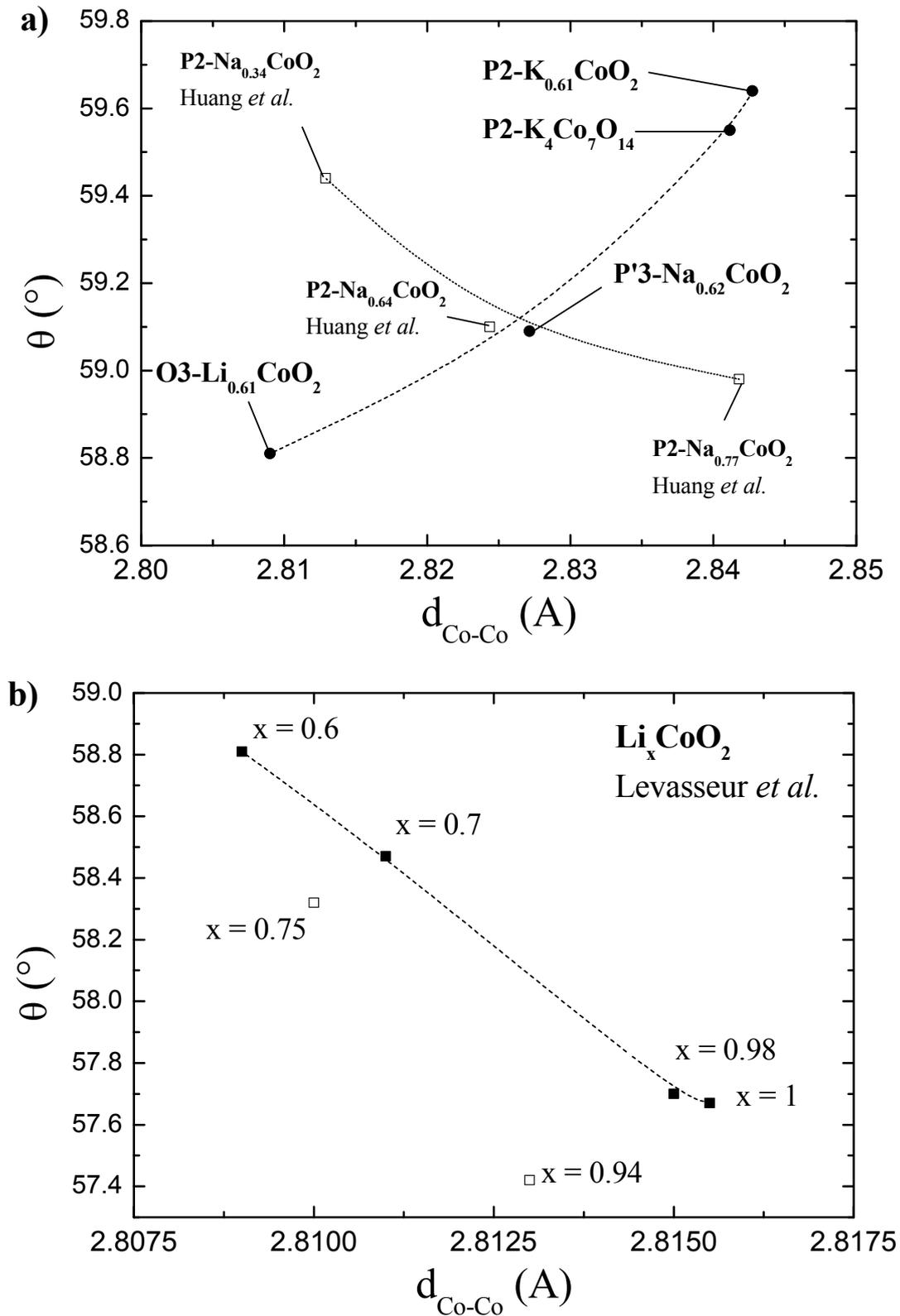


Figure 35

Evolution de l'angle θ en fonction de la distance Co-Co a) pour $A_x\text{CoO}_2$, b) pour Li_xCoO_2 ($0.6 \leq x \leq 1$). Les lignes sont des guides pour les yeux.

Chapitre B.II : La phase ordonnée P2- $K_4Co_7O_{14}$

B.II.1. Elaboration

La phase ordonnée P2- $K_4Co_7O_{14}$ a été élaborée dans des conditions analogues au système P2- $K_{0.61}CoO_2$. L'étude des paramètres thermodynamiques (température de traitement, débit de l'oxygène, composition du mélange initial) et des paramètres cinétiques (trempe, durée du traitement thermique, vitesse de refroidissement) n'ont pas permis d'isoler de façon reproductible ces deux composés. La composition du mélange réactionnel et son évolution au cours du temps semblent être critique : leurs compositions proches (0.61 et 0.57) et l'évaporation de K_2O rendent complexe le contrôle du taux en alcalin du produit final.

B.II.2. Etude structurale de P2- $K_4Co_7O_{14}$

Delmas *et al.*⁹⁸ et Hoppe *et al.*⁹⁹ ont rapporté un modèle structural caractéristique de l'empilement P2⁹⁷ des phases K_xCoO_2 ($x > 0.5$). Le groupe d'espace est $P6_3/mmc$ et les paramètres de la maille hexagonale sont $a_0 \sim 2.84 \text{ \AA}$ et $c_0 \sim 12.3 \text{ \AA}$. En partant de la description statistique P2 de ce composé, nous allons détailler la stratégie utilisée pour décrire l'empilement à l'aide d'une surstructure hexagonale.

B.II.2.1. Description statistique

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase P2- $K_4Co_7O_{14}$ ($4/7 \sim 0.571$) est dominé par les réflexions caractéristiques d'une phase P2 (Figure 37). A l'exception des pics surnuméraires indiqués par des flèches, les pics principaux peuvent être indexés dans la maille hexagonale classique avec $a_0 = 2.841(1) \text{ \AA}$ et $c_0 = 12.370(1) \text{ \AA}$. Le résultat de l'affinement Rietveld dans l'approximation des phases P2 est donné au Tableau 8. Comme pour la phase P2- $K_{0.61}CoO_2$ décrite au paragraphe B.I.3.2.c, les ions potassium sont distribués de façon statistique entre deux sites prismatiques K_f (2b) et K_e (6h) de l'espace interfeuillet avec un ratio voisin de $1/3$. Le résultat de l'affinement conduit à un taux en potassium de $x \sim 0.59$ proche de la valeur déterminée par ICP-AES de $x \sim 0.62(1)$.

Tableau 8 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase P2-K₄Co₇O₁₄ à l'aide de la description statistique P2.

Paramètres de maille						
S.G. : P6 ₃ /mmc (Z = 2)						
$a_0 = 2.841(1) \text{ \AA} - c_0 = 12.370(1) \text{ \AA}$						
Paramètres atomiques						
Atom	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	S.O.F.
K _e	6h	0.49(1)	= x(K _e)/2	¼	2.8(9)	0.143(1)
K _f	2b	0	0	¼	1.5(9)	0.163(1)
Co	2a	0	0	0	1.2(2)	1
O	4f	⅓	⅔	0.0795(6)	1.1(2)	1
Facteurs de fiabilité conventionnels						
$cR_{wp} = 17.1 \% - cR_{exp} = 10.4 \% - \chi^2 = 2.73 - R_{Bragg} = 4.57 \%$						

B.II.2.2. A la recherche de surstructures dans le réseau hexagonal P2

Les distances réticulaires associées à la position des réflexions non indexées montrent qu'elles ne résultent pas d'une distorsion structurale provenant d'un abaissement de symétrie de la maille comme dans les phases O'3 et P'3. Il n'est pas non plus observé de dédoublement des pics correspondant à la description statistique P2 donnée au paragraphe précédent.

Les paramètres de la super-maille ne correspondent pas à une simple multiplication des paramètres a_0 et c_0 de la sous-maille hexagonale P2. Pour indexer le diagramme de diffraction X, notre stratégie a été de considérer le volume de la super-maille V_s comme un multiple entier de la sous-maille v_0 . En supposant que le paramètre c est constant, cette condition est réalisée dans le cas d'une symétrie en multipliant le paramètre a_0 de la sous-maille par \sqrt{n} (Relation 27).

$$V_s = n.v_0$$

27

$$d'où a_s = a_0 \cdot \sqrt{n} \text{ avec } n \in \mathbb{N}^+$$

où a_s est le paramètre de la super-maille hexagonale.

En coordonnées hexagonales, la distance entre deux plans successifs d_{hkl} d'une même famille est donnée par :

$$d_{hkl} = \left[\frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{1}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad 28$$

En supposant que seules les distances réticulaires d_{hk0} sont affectées par le changement de maille, la relation 27 se traduit donc par la relation suivante :

$$h^2 + k^2 + hk = n \quad 29$$

Le Tableau 9 liste les entiers n satisfaisant à la relation 29. La Figure 36 représente quelques une de ces mailles dans l'espace direct et en projection dans le plan (ab).

Tableau 9 : Liste des entiers n conduisant à une surstructure hexagonale $a_s = a_0 \cdot \sqrt{n}$.

$h \downarrow \backslash k \rightarrow$	0	1	2	3	4	...
0	0	1	4	9	16	
1	1	3	⑦	13	21	
2	4	⑦	12	17	28	
3	9	13	17	27	37	
4	16	21	28	37	48	
...						...

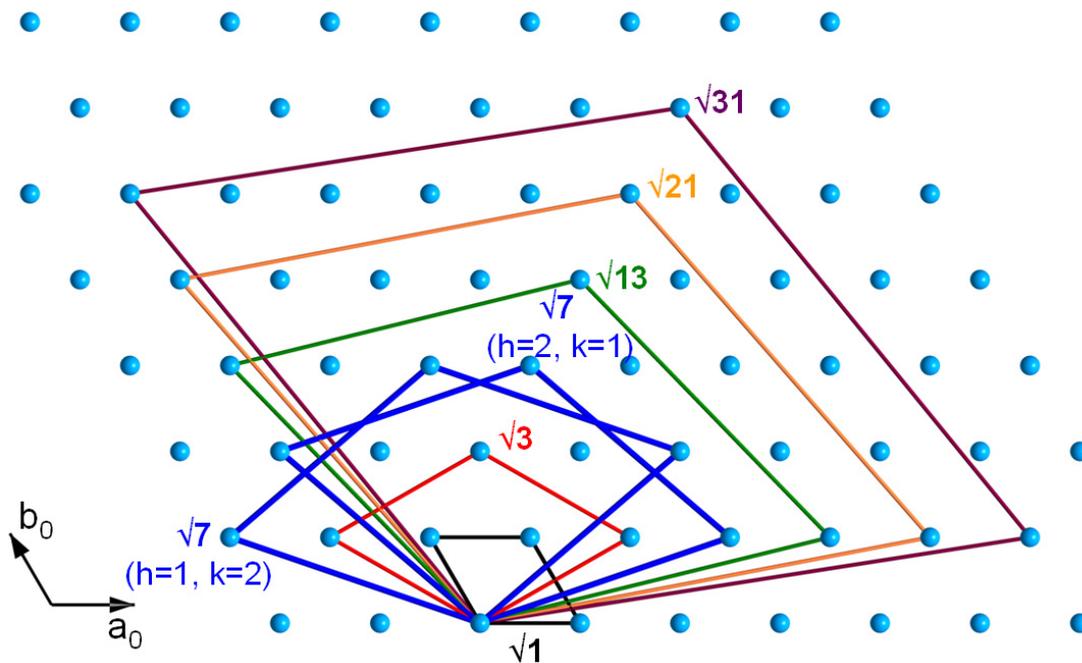


Figure 36 Représentation de quelques super-mailles hexagonales en fonction de $a_s = a_0 \cdot \sqrt{n}$. Pour $\sqrt{7}$, les deux super-mailles correspondant aux couples $(h, k) = (2, 1)$ et $(1, 2)$ sont représentées.

L'indexation (h_0, k_0, l_0) de la petite maille $a_0 \times a_0$ et celle de la maille (h_n, k_n, l_n) en $a_0 \cdot \sqrt{n} \times a_0 \cdot \sqrt{n}$ sont reliées par la matrice de passage :

$$(h_n, k_n, l_n) = (h_0, k_0, l_0) \begin{bmatrix} h+k & -k & 0 \\ k & h & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 30$$

B.II.2.3. Ordre des ions potassium

B.II.2.3.a. Etude cristallographique

La Figure 37 montre, le diagramme de diffraction X expérimental de $P2-K_4Co_7O_{14}$. Toutes les réflexions ont pu être indexées sur la base du groupe d'espace $P6_3/m$ avec $a_s = a_0 \cdot \sqrt{7}$ correspondant à la super-maille hexagonale $a_s = 7.517(1) \text{ \AA}$ ($(h,k) = (1,2)$) et $c_s = 12.371(1) \text{ \AA}$. Les trois pics de faible intensité et marqués par des astérisques dans l'intervalle $35-45^\circ$ sont attribués à l'excès de KOH (fiche JPDS 360791) qui n'a pas réagit. L'excès de KOH est en outre confirmé par la mesure ICP-AES du rapport molaire $K/Co = 0.62(1)$ très supérieur au rapport déterminé par l'affinement Rietveld ($x = 4/7$).

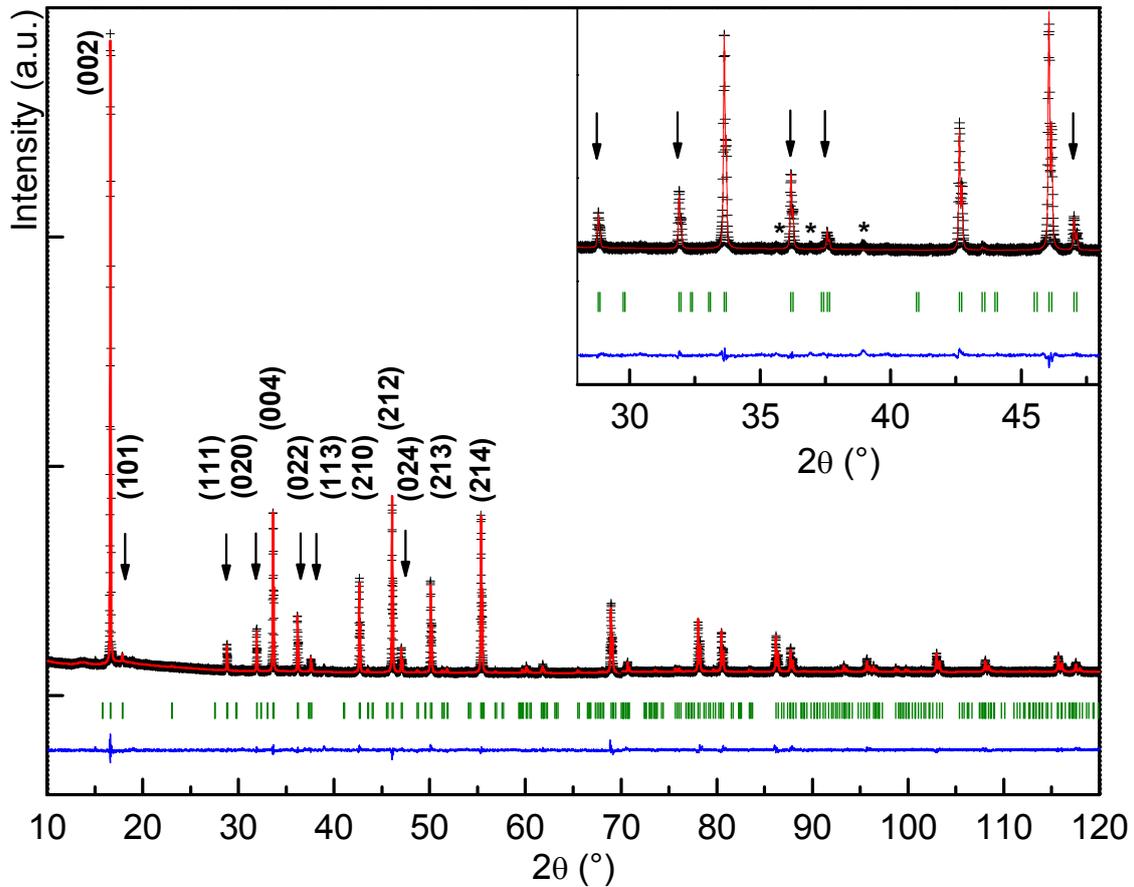


Figure 37 Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (croix) et simulé (trait plein) de la phase $P2-K_4Co_7O_{14}$. Les pics marqués par une flèche sont les pics les plus intenses de la super-maille hexagonale $a_0 \cdot \sqrt{7} \times a_0 \cdot \sqrt{7}$ qui ne sont pas pris en compte par la maille hexagonale classique $P2$. Les réflexions entre $35-45^\circ$ marqués par une étoile (*) sont les trois raies les plus intenses de KOH (JPDS 36-0719). ($\lambda : K\alpha_{Co}$)

Les vecteurs de la super-maille ($\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s, \mathbf{c}_s$) ($(h,k) = (1,2)$) et ceux de la sous-maille ($\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$) sont reliés par la matrice de passage (Figure 36) :

$$(\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s, \mathbf{c}_s) = (\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0) \begin{bmatrix} 3 & -2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 31$$

Les indexations (h,k,l) correspondant aux réflexions de Bragg sont indiquées sur la Figure 37. La présence des réflexions (111) et (113), qui sont interdites pour le groupe d'espace P6₃/mmc ((h,k,l) avec l = 2n), imposent un changement du groupe d'espace : le groupe d'espace centrosymétrique compatible avec ces réflexions et avec l'empilement de type P2 des couches d'oxygènes est le groupe P6₃/m. Ce dernier est un sous-groupe de P6₃/mmc. Le Tableau 10 donne le résultat de l'affinement Rietveld de la phase P2-K₄Co₇O₁₄. Les positions atomiques du cobalt et de l'oxygène sont déduites de l'équation 31 : les atomes de cobalt sont distribués entre deux sites indépendants 2b (0,0,0) et 12i (x,y,z avec x ~ 1/4, y ~ 1/2 et z ~ 0) ; les atomes d'oxygène se répartissent en trois positions indépendantes avec O1 et O2 occupant des sites 12i (x,y,z) et O3 un site 4f (1/3, 2/3, z). Un affinement préliminaire en utilisant ces positions conduit à une valeur de R_{Bragg} ~ 20 % en fixant les facteurs d'agitation thermique à 1 Å². Le calcul de la carte de Fourier différentielle montre que les ions potassium sont uniquement situés en deux positions occupées à 100 % : la première K_e en 6h (x,y,1/4) et l'autre K_f en 2a (0,0,1/4). La Figure 37 montre les profils expérimentaux et calculés à partir de ce modèle structural. L'affinement de la structure en utilisant ces positions conduit à des facteurs de reliabilité cR_{wp} = 8.87 %, cR_{exp} = 5.92 % et R_{Bragg} = 3.60 % montrant un très bon accord entre le modèle et l'expérience. Toutes les positions atomiques sont occupées à 100 % ce qui conduit au composé défini K₄Co₇O₁₄. Les distances interatomiques entre premiers voisins sont listées au Tableau 11 et les représentations de la structure en perspective et en projection dans le plan (z_K = 3/4) sont données à la Figure 38.

Tableau 10 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase P2-K₄Co₇O₁₄.

Paramètres de maille						
S.G. : P6 ₃ /m (Z = 2)						
a _s = 7.517(1) Å – c _s = 12.371(1) Å						
Paramètres atomiques						
Atom	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	S.O.F.
K _e	6h	0.4436(5)	0.4143(5)	1/4	5.4(2)	1
K _f	2a	0	0	1/4	1.6(2)	1
Co _f	2b	0	0	0	2.1(2)	1
Co _e	12i	0.2862(4)	0.4289(5)	-0.0026(3)	= B(Co _f)	1
O1	12i	0.2389(2)	0.1950(2)	0.0752(7)	1.4(2)	1
O2	12i	0.0976(1)	0.4759(2)	0.0753(5)	= B(O1)	1
O3	4f	1/3	2/3	-0.0832(2)	= B(O1)	1
Facteurs de reliabilité conventionnels						
cR _{wp} = 8.87 % – cR _{exp} = 5.92 % – χ ² = 2.24 – R _{Bragg} = 3.60 %						

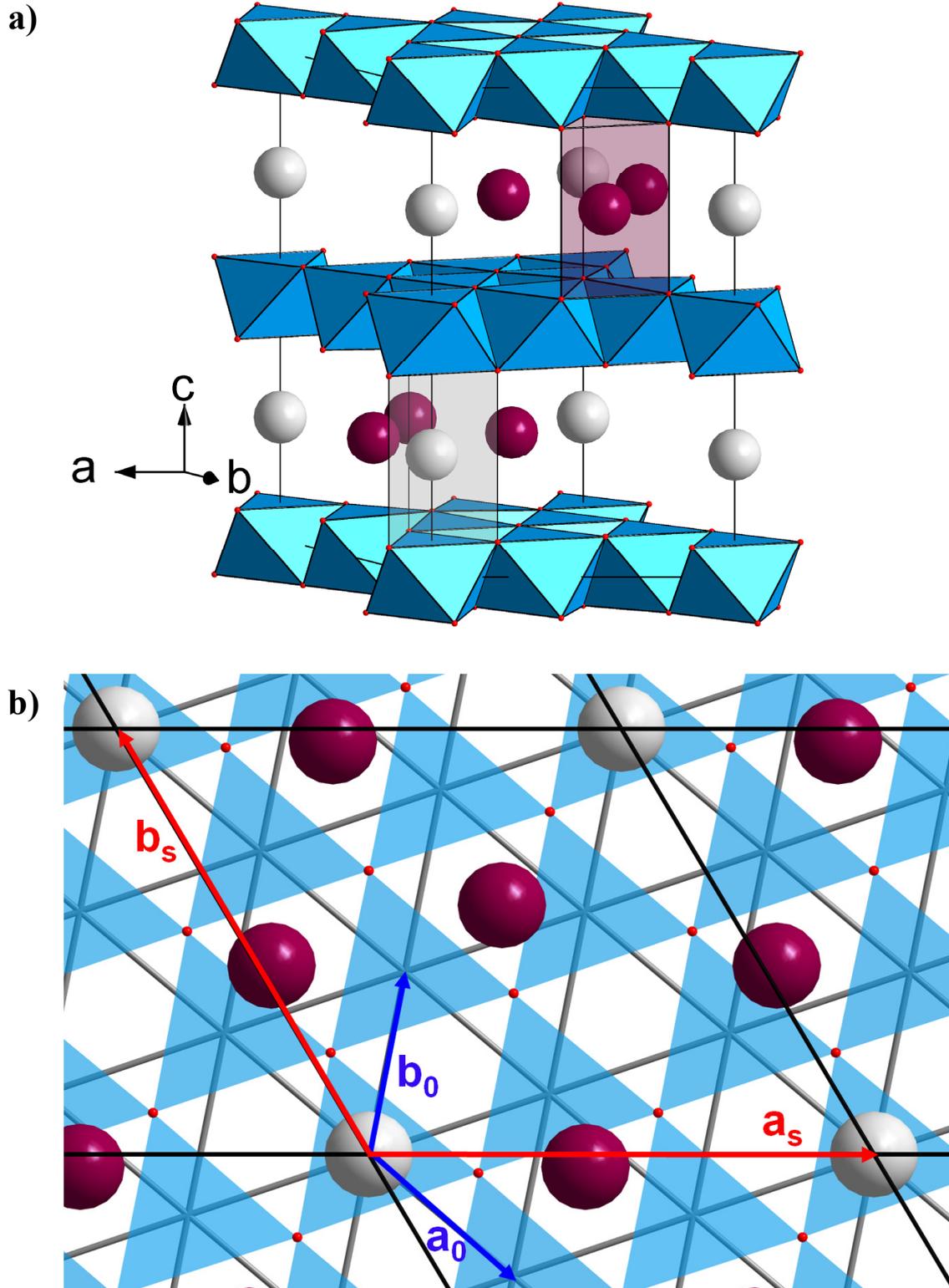


Figure 38 *Ordre des ions potassium dans $K_4Co_7O_{14}$. a) Représentation des environnements des deux sites prismatiques accessibles au potassium K_e (les prismes partagent les arêtes avec les octaèdres CoO_6) et K_f (les prismes partagent les faces avec les octaèdres CoO_6). b) Projection de la structure selon l'axe c montrant le réseau triangulaire des ions cobalt (lignes à $z \approx 1/2$), la distribution ordonnée des sites K_e et K_f du potassium (sphères à $z = 3/4$) et entre, les faces supérieures des octaèdres CoO_6 (triangles pleins).*

La maille élémentaire est constituée d'octaèdres CoO_6 reliés par leurs arêtes et d'ions potassium cristallographiquement ordonnés dans l'interfeuillet. Les deux atomes de potassium occupent des sites prismatiques avec des distances potassium-oxygène allant de 2.554(9) Å à 2.909(14) Å pour K_e et égales à 2.723 Å pour K_f ; la moyenne des distances pour chaque potassium est cependant très proche.

Tableau 11 : Distances interatomiques entre premiers voisins et angle θ caractérisant la distorsion D_{3d} des octaèdres Co_fO_6 et Co_eO_6 de $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$.

Distances Co-O		
Co_f		Co_e
$\text{Co}_f\text{-O1} : 6 \times 1.899(14) \text{ \AA}$	$\text{Co}_e\text{-O1} :$	$1 \times 1.876(13) \text{ \AA}$
		$1 \times 1.887(10) \text{ \AA}$
	$\text{Co}_e\text{-O2} :$	$1 \times 1.889(13) \text{ \AA}$
		$1 \times 1.906(8) \text{ \AA}$
		$1 \times 1.878(13) \text{ \AA}$
		$1 \times 1.919(11) \text{ \AA}$
	<i>Moyenne des distances</i>	$1.893(13) \text{ \AA}$
	$\text{Co}_e\text{-O} :$	
<i>Moyenne des distances Co-O : 1.894(14) Å</i>		
Distances K-O		
$\text{K}_f\text{-O}$		$\text{K}_e\text{-O}$
$\text{K}_f\text{-O1} : 6 \times 2.723(12) \text{ \AA}$	$\text{K}_e\text{-O1} :$	$2 \times 2.688(10) \text{ \AA}$
	$\text{K}_e\text{-O2} :$	$2 \times 2.554(9) \text{ \AA}$
	$\text{K}_e\text{-O3} :$	$2 \times 2.909(14) \text{ \AA}$
		$\text{K}_e\text{-O moyenne} :$
<i>Moyenne des distances K-O : 2.719(14) Å</i>		
Distance $\text{K}_f\text{-K}_e$		$3.230(4) \text{ \AA}$
Epaisseur moyenne du feuillet CoO_2		1.890 \AA
Epaisseur moyenne de l'interfeuillet KO_2		4.295 \AA
Valeur moyenne de θ	$\theta_{\text{Co1}} = 60.68^\circ - \theta_{\text{Co2}} = 59.37^\circ$	$\theta_{\text{Co}} = 59.56^\circ$

Les environnements des deux types de cobalt sont différents. Co_f est uniquement entouré d'oxygène O1 avec six distances $\text{Co}_f\text{-O1}$ identiques et égales à 1.899(14) Å. L'octaèdre Co_fO_6 partage ses deux faces selon l'axe c avec les prismes K_fO_6 . Il présente une symétrie D_{3d} et une forte valeur $\theta_{\text{Co}_f} = 60.68^\circ$ qui dénote un aplatissement conséquent de l'octaèdre Co_fO_6 . Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les deux K_f tendent à stabiliser les orbitales a_{1g} et donc la configuration $e_g^4 a_{1g}^2$, c'est-à-dire le Co_f^{3+} .

L'environnement du site Co_e est plus complexe avec trois types d'oxygène et des distances $\text{Co}_e\text{-O}$ allant de 1.876(13) Å à 1.919(11) Å dont la moyenne est légèrement inférieure à la distance $\text{Co}_f\text{-O1}$. La valeur moyenne de l'angle $\theta_{\text{Co}_e} = 59.37^\circ$ entre les pseudo-axes 4 et 3 est

cette fois-ci plus proche de la valeur de la phase $\text{P2-K}_{0.61}\text{CoO}_2$. L'octaèdre Co_eO_6 ne partage que deux arêtes sur six avec un prisme K_eO_6 .

B.II.2.3.b. Calculs de premier principe : optimisation géométrique

L'optimisation géométrique et le calcul de l'énergie *ab-initio* de différentes mailles présentant un ordre K^+ /lacunes ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'elle est proposée par le programme VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) ^{214,215} et basé sur la méthode PAW (Projected augmented waves) ²¹⁶. Les calculs sont effectués en utilisant la fonctionnelle d'échange corrélation de type GGA (Approximation du Gradient Généralisé) et tiennent compte de la polarisation de spin. Une base d'ondes planes avec une limite de coupure de 400 eV a été utilisée. Le nombre de points k dépend de la taille de la maille et est choisi de telle façon qu'il permet la convergence de l'énergie totale de l'état fondamental avec une précision d'environ 5 meV par groupements K_xCoO_2 .

Le résultat du calcul de la différence d'énergie d'occupation des sites accessibles au potassium conduit à une stabilisation substantielle des sites K_e par rapport à K_f de 112 meV pour $x = 1/14$ et 175 meV pour $x = 1$. Les ions potassium devraient donc occuper les sites K_e . Cependant, l'optimisation de géométrie du composé $\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$, de maille $a_0 \cdot \sqrt{7} \times a_0 \cdot \sqrt{7}$ dans lequel tous les ions K^+ sont initialement placés en site K_e conduit à un déplacement spontané de certains ions K^+ du site K_e vers les sites K_f adjacents. Cet équilibre peut être interprété comme une compétition entre l'énergie du site et la répulsion électrostatique entre cations. L'occupation des sites K_f permet d'augmenter les distances K-K et donc de minimiser la répulsion coulombienne K^+-K^+ . Des effets similaires ont été considérés pour rendre compte des états fondamentaux ordonnés des composés $\text{T}^\#2\text{-Li}_x\text{CoO}_2$ ^{217, 218} et $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ^{116,289} où différents sites sont accessibles aux ions alcalins.

Pour la maille $a_0 \cdot \sqrt{7} \times a_0 \cdot \sqrt{7}$ avec $x = 4/7$, la configuration de l'ordre K^+ /lacunes de l'état fondamental optimisée par les calculs *ab-initio* est en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les principales distances atomiques sont comparées au Tableau 12.

Les paramètres de maille et les distances entre atomes sont correctement reproduits par le calcul. La distribution dans les distances $\text{K}_e\text{-O}$ montre clairement que la répulsion électrostatique K^+-K^+ est suffisamment forte pour déplacer les ions du centre de leurs prismes.

Tableau 12 : Comparaison des distances inter-atomiques issues de l'affinement Rietveld et du calcul *ab-initio*.

		Distance expérimentale (Å)	<i>ab-initio</i> (Å)
	a _s	7.517(1)	7.5974
	c _s	12.37(1)	12.426
Co _f -Co _e	×6	2.844(4)	2.873
Co _f -O1	×6	1.899(14)	1.916
Co _e -O1	×1	1.876(13)	1.900
Co _e -O1	×1	1.887(10)	1.906
Co _e -O2	×1	1.889(13)	1.911
Co _e -O2	×1	1.906(8)	1.921
Co _e -O2	×1	1.878(13)	1.924
Co _e -O3	×1	1.919(11)	1.940
K _f -O1	×6	2.723(12)	2.703
K _e -O1	×2	2.688(10)	2.727
K _e -O1	×2	2.554(9)	2.556
K _e -O1	×2	2.909(14)	2.924
K _f -K _e	×3	3.230(4)	3.321

L'intégration de la densité de spin électronique polarisé (différence entre la densité d'électrons polarisés de spin up et down) dans des sphères de rayon R croissant autour des ions Co_f et Co_e est donné en Figure 39. Pour un cobalt Co³⁺ spin bas, cette différence est égale à 0 alors que pour un Co⁴⁺ spin bas, elle sera égale à 1. L'hybridation 3d-O_{2p} rend difficile la détermination du rayon à utiliser pour décrire au mieux l'orbitale 3d du cobalt, nous avons donc retenu la valeur à R ≈ 1.25 Å correspondant au point d'inflexion de chaque courbe. Les ions cobalt sont donc dans un état d'oxydation intermédiaire entre trivalent et tétravalent. Toutefois, la densité portée par Co_f est inférieure à Co_e ce qui traduit un état moins oxydé de Co_f par rapport à Co_e. Cette tendance est en bon accord avec les distances expérimentales Co_f-O plus longues que les distances Co_e-O, les mêmes distances moyennes issues du calcul *ab-initio* étant identiques (1.916 Å pour Co_f-O et 1.917 Å pour Co_e-O). Les deux ions K_f entourant les Co_f stabilisent beaucoup l'orbitale a_{1g} et donc la configuration e_g⁴a_{1g}², c'est à dire un Co_f plutôt trivalent. Les calculs basés sur la GGA, qui ont tendance à trop délocaliser les électrons (c'est-à-dire qu'un isolant de Mott-Hubbard sera prédit métallique), prévoient donc quand même deux états d'oxydation différents pour les deux types de cobalt. Des calculs réalisés avec la méthode GGA+U (interaction d'Hubbard prise en compte) auraient accentué cette tendance à la localisation.

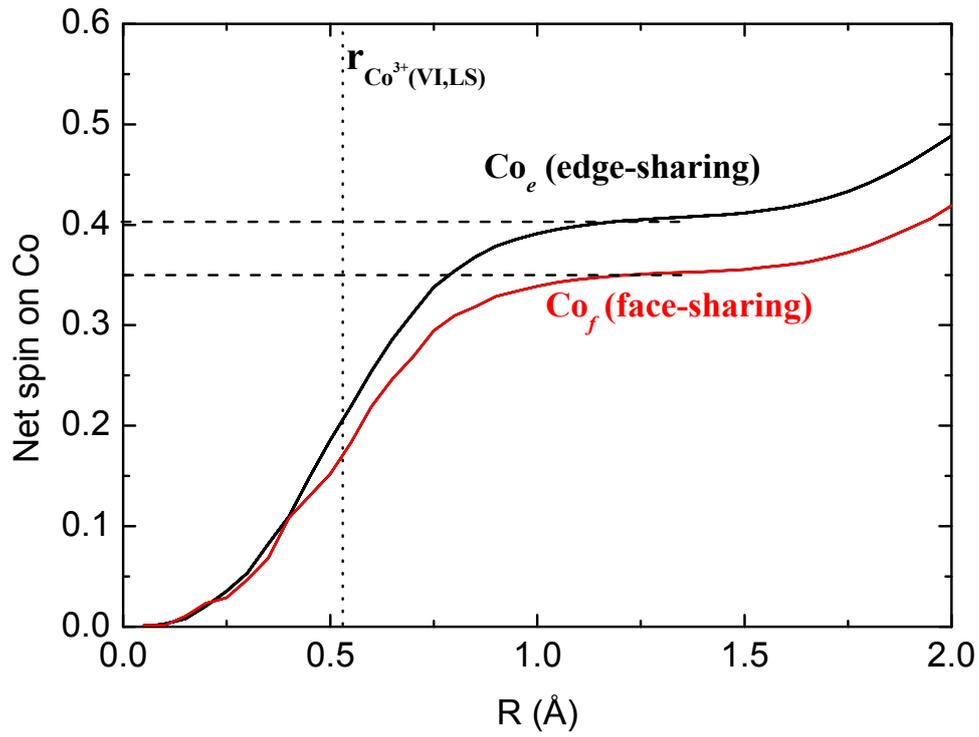


Figure 39

Calcul en GGA de la densité de spin polarisée portée par chaque ion cobalt Co_f (partage ses faces avec les prismes K_fO_6) et Co_e (partage ses arêtes avec les prismes K_eO_6) en fonction de la distance R au noyau.

Chapitre B.III : Propriétés électroniques des systèmes $A_x\text{CoO}_2$

Cette partie rassemble les données issues de l'étude systématique des propriétés de transport, la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique des systèmes $A_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.6$).

B.III.1. Techniques expérimentales

La conductivité électrique en courant continu (DC) a été mesurée sur des pastilles pressées à froid (compacité voisine de 70 %) par la méthode des 4 pointes.²¹⁹

Le pouvoir thermoélectrique a été mesuré grâce à un dispositif expérimental développé au laboratoire par Dordor *et al.*²²⁰. L'échantillon est placé entre deux blocs de cuivre dont l'un est équipé d'une résistance chauffante. La différence de température ΔT est mesurée grâce à un thermocouple différentiel or-fer/chromel. La différence de potentiel ΔV est mesurée à l'aide d'un nanovoltmètre Keithley²⁰⁷.

La susceptibilité magnétique est mesurée à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer) Quantum Design²⁰⁷ dans la gamme 2-350 K sous un champ magnétique maximum de 4 T.

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées à l'aide d'un PPMS (Physical Properties Measurement System) Quantum Design^{207,221} en utilisant la « méthode de relaxation 2-tau »²²² entre 1.8-400 K. La chaleur spécifique de l'échantillon est obtenue en soustrayant les contributions du support de saphir et de la graisse assurant le contact thermique avec l'échantillon.

Les expériences de relaxation de muons* ($\mu^+\text{SR}$) ont été réalisées en collaboration avec Jun Sugiyama (Toyota Central Research and Development Labs., Japon) sur la ligne πE1 -Dolly de l'institut Paul Scherrer en Suisse et sur les lignes M15 et M20 de TRIUMF au Canada.²²³

La technique $\mu^+\text{SR}$ permet entre autre d'étudier le magnétisme au niveau local.^{224,225} Elle repose sur l'implantation de muons polarisés, particules chargées positivement (q) et portant un spin $\frac{1}{2}$ polarisé, au sein de la matière : le muon agit alors comme un magnétomètre

* Pour une revue exhaustive de la zoologie des particules et de leurs propriétés : Review of particle properties, *Phys. Rev. D* **45**, 1 (1992).

sensible à l'environnement local. Dans les oxydes, les muons s'implantent préférentiellement dans les sites interstitiels et à proximité des atomes d'oxygène pour former une paire $\text{O}^{2-}\mu^+$ ($d_{\text{O}^{2-}-\mu^+} = 1 \text{ \AA}$).

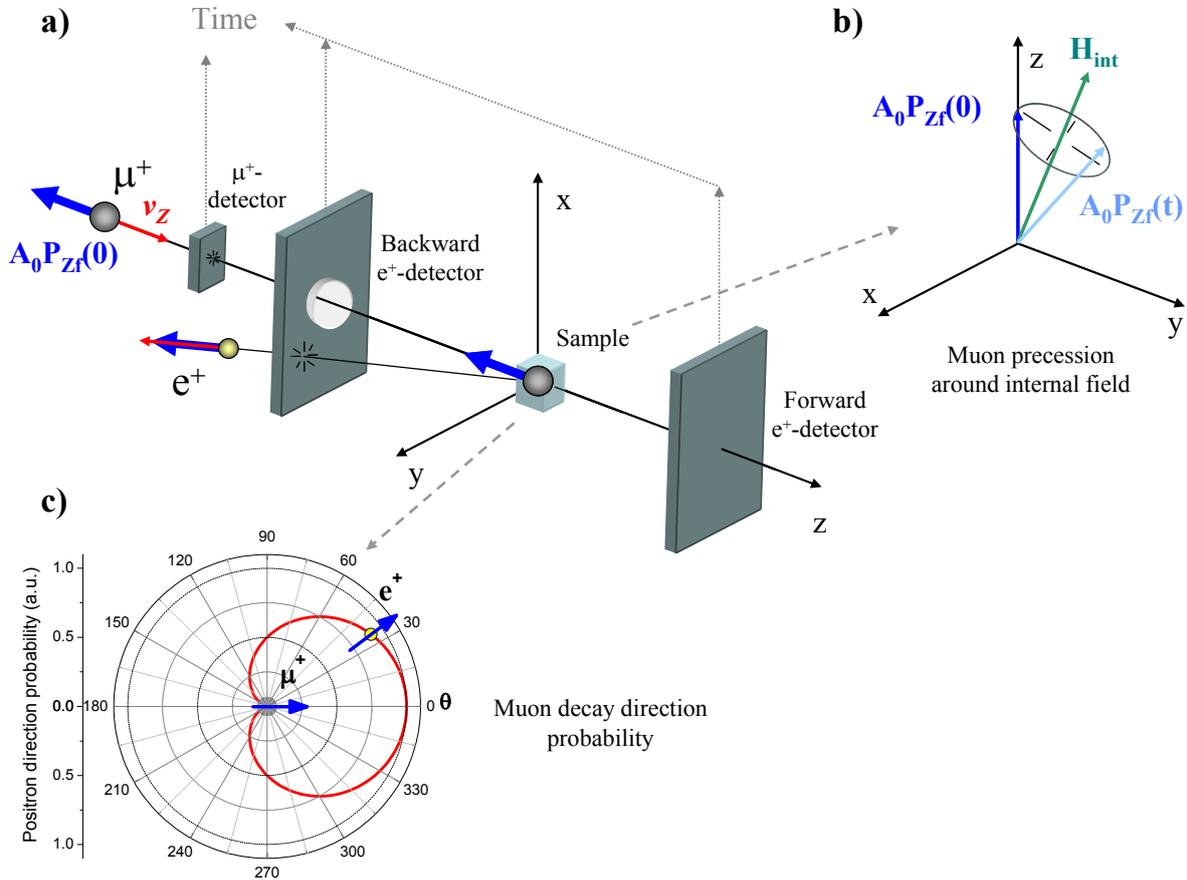


Figure 40 a) Schéma du montage de μ^+ SR sous champs nuls. b) Précession des muons autour de \mathbf{H}_{int} . c) Distribution asymétrique des directions de propagation des positrons, préférentiellement dans la direction d' $\mathbf{A}_0\mathbf{P}_{zf}(t)$.

La configuration longitudinale sous champ magnétique nul (ZF- μ^+ SR) employée lors de cette étude est représentée à la Figure 40. Une fois implantés dans le matériau, les muons précessent autour de la direction du champ local \mathbf{H}_{int} et leur polarisation évolue en fonction du temps. La fonction vectorielle de dépolarisation des muons, aussi appelée asymétrie, s'écrit $\mathbf{A}_0\mathbf{P}_{zf}(t)$, $\mathbf{A}_0\mathbf{P}_{zf}(0)$ étant l'asymétrie initiale. A $t < 0$, les muons sont polarisés antiparallèlement à leur vecteur de propagation \mathbf{v}_z . La décomposition des muons en positrons (e^+) au bout de $\tau_{1/2} = 2.2 \mu\text{s}$ s'effectue préférentiellement dans la direction d' $\mathbf{A}_0\mathbf{P}_{zf}(t)$.²²⁶ Le spin et le vecteur de propagation des e^+ sont cette fois parallèles. La détection des positrons permet de reconstruire l'évolution au cours du temps de la composante selon l'axe z du vecteur $\mathbf{A}_0\mathbf{P}_{zf}(t)$. Cette donnée renseigne sur la distribution spatiale et temporelle des champs magnétiques à

proximité des sites des muons. Le temps est mesuré entre le moment où les muons sont injectés dans le dispositif et le moment où les positrons sont détectés.

B.III.2. Propriétés de transport

B.III.2.1. Résistivité électrique

Les évolutions entre 4 K et 300 K des résistivités électriques des échantillons polycristallins sont présentées à la Figure 41. Toutes les phases présentent un comportement de type métallique ($\partial\rho/\partial T > 0$).

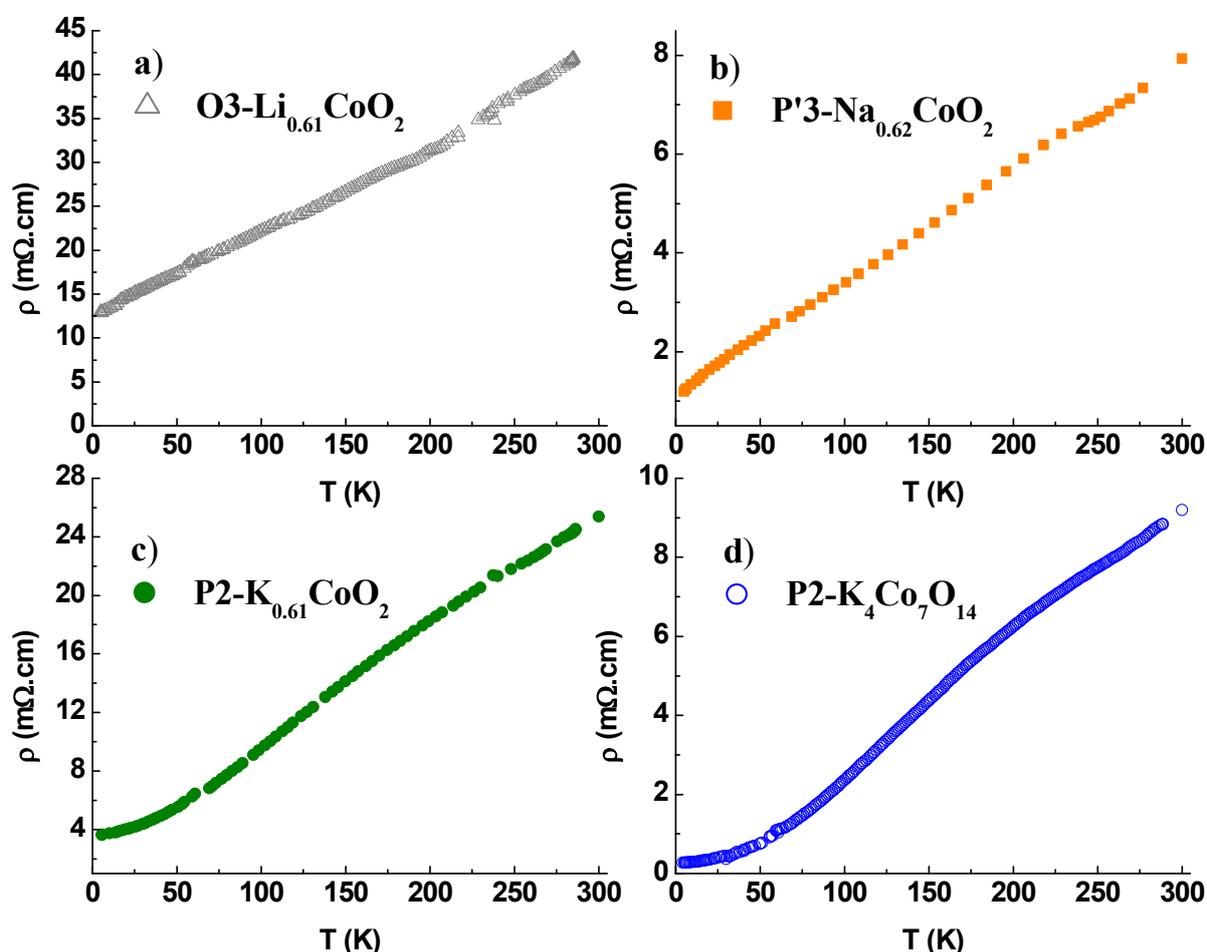


Figure 41 Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour a) $O3-Li_{0.61}CoO_2$, b) $P'3-Na_{0.62}CoO_2$, c) $P2-K_{0.61}CoO_2$ et d) $P2-K_4Co_7O_{14}$.

L'évolution linéaire en température de la résistivité électrique de $O3-Li_{0.61}CoO_2$ et $P'3-Na_{0.62}CoO_2$ ne permet pas de mettre en évidence de changement dans les mécanismes de

diffusion des porteurs comme attendu pour un métal conventionnel. Cet écart de comportement au gaz d'électrons 3D a été attribué aux fortes corrélations électroniques.^{182,193} Au contraire, les deux composés au potassium présentent une résistivité résiduelle à basse température et évoluent vers un comportement classique de diffusion des électrons par les phonons lorsque la température augmente.²²⁷ La résistivité de la phase P2- $K_{0.61}CoO_2$ est supérieure à celle de la phase ordonnée P2- $K_4Co_7O_{14}$, d'un facteur 2 à 300 K et d'un facteur 10 à 4 K. Même si l'influence de la compacité de pastilles ne peut être écartée, ce résultat peut être attribué partiellement à la distribution désordonnée des ions potassium qui provoque des variations aléatoires de l'énergie de Madelung entraînant une diminution de la longueur élastique de diffusion des porteurs.

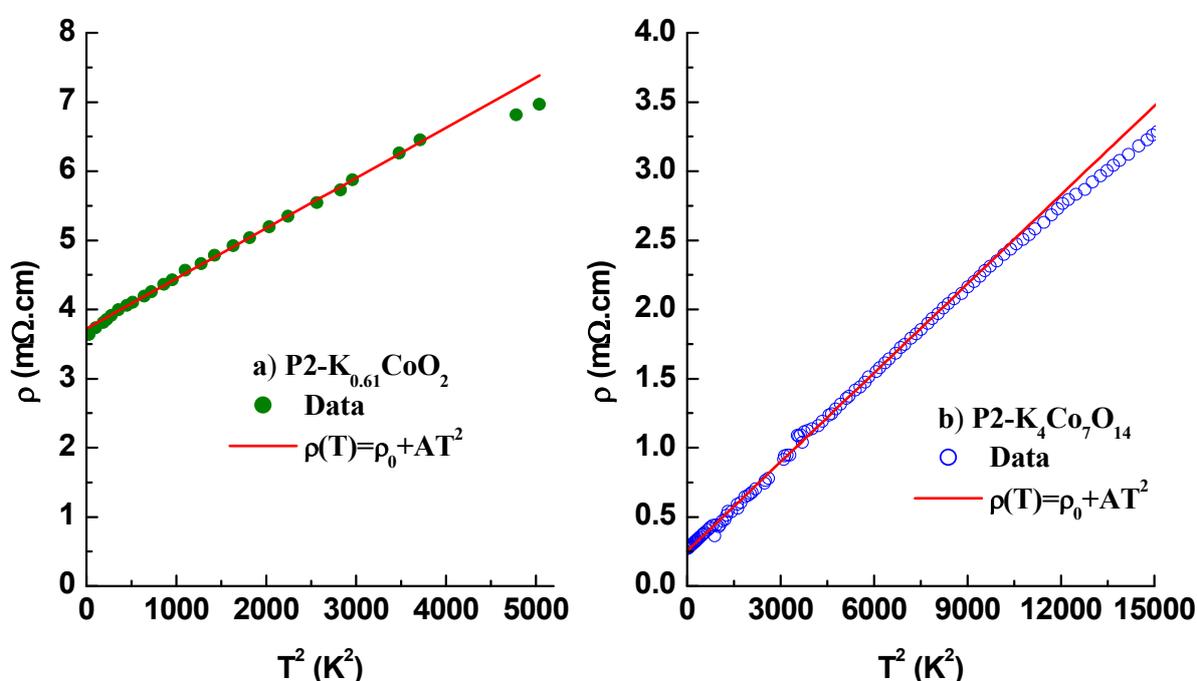


Figure 42 Evolution de la résistivité électrique en fonction de T^2 pour a) P2- $K_{0.61}CoO_2$ et b) P2- $K_4Co_7O_{14}$.

A basse température, les données peuvent être paramétrées avec une loi en T^2 typique de l'interaction électron-électron et d'un comportement de type liquide de Fermi :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad 32$$

Avec une contribution résiduelle ρ_0 qui dépend de facteurs extrinsèques comme la diffusion aux joints de grains, les défauts structuraux, les impuretés... et A une constante caractéristique de l'efficacité de l'interaction électron-électron. L'évolution en T^2 de la résistivité est présentée à la Figure 42 et les paramètres d'ajustement au Tableau 13. Le

domaine de linéarité de la phase ordonnée s'étend jusqu'à 100 K alors qu'il est moins étendu pour la phase statistique (~ 60 K).

Tableau 13 : Paramètres d'ajustement du modèle de la résistivité électrique en fonction de T^2 et coefficient de détermination R^2 pour $\text{P2-K}_{0.61}\text{CoO}_2$ et $\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$.

Phase	domaine linéaire en T^2 (K)	ρ_0 ($\text{m}\Omega.\text{cm}$)	A ($\text{m}\Omega.\text{cm}/\text{K}^2$)	R^2 (%)
$\text{P2-K}_{0.61}\text{CoO}_2$	4 – 60	3.721	7.263×10^{-4}	99.82
$\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$	4 – 100	0.254	2.146×10^{-4}	99.72

Les valeurs de A sont fortes par rapport aux métaux classiques, ($A_{\text{Al}} = 2.8 \times 10^{-10} \text{ m}\Omega.\text{cm}/\text{K}^2$)²²⁸, ($A_{\text{Mo}} = 1.26 \times 10^{-9} \text{ m}\Omega.\text{cm}/\text{K}^2$)²²⁹, et dénotent un effet important des corrélations électroniques²³⁰.

Elles sont toutefois comparables à celles déterminées pour des monocristaux de $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ ($A_{(ab)} = 9.6 \times 10^{-4} \text{ m}\Omega.\text{cm}/\text{K}^2$)¹⁷³ pour lesquels un domaine en T^2 a été mis en évidence en dessous de 2 K, et pour des monocristaux de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ où $A = 3.6 \times 10^{-5} \text{ m}\Omega.\text{cm}/\text{K}^2$ ^{231,232}.

Il est possible de calculer la résistivité maximum ρ_{max} théorique en considérant le critère de Mott-Ioffe-Regel³⁰ dans la limite $\ell \sim d_{\text{Co-Co}}$ et en supposant une surface de Fermi sphérique :

$$\rho_{\text{max}} = \frac{3\hbar\ell}{e^2} \quad 33$$

\hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$). Le calcul conduit à $\rho_{\text{max}} \sim 2.6 \text{ m}\Omega.\text{cm}$, très inférieure à la résistivité expérimentale mesurée à 300 K sur céramique. Des mesures sur monocristaux sont souhaitables afin de déterminer plus finement le comportement intrinsèque de ces liquides de Fermi.

B.III.2.2. Pouvoir thermoélectrique

L'évolution en température des pouvoirs thermoélectriques des quatre cobaltites est comparée à la Figure 43. Leur évolution est très différente en dessous de 150 K avec plusieurs changements de signes pour les composés au lithium et au potassium. Au dessus de 150 K, le pouvoir thermoélectrique croît de façon monotone. Les valeurs du pouvoir thermoélectrique à 280 K et des pentes du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température à haute et basse température sont données au Tableau 14. Les trois composés présentent à haute température des valeurs de pentes similaires et élevées par rapport au gaz d'électrons libres (environ 10 fois plus). Cette augmentation peut être attribuée au renforcement de la masse effective m^* des porteurs de charges, les bandes 3d étant usuellement étroites dans les oxydes

de métaux de transition²³, et au caractère 2D de la structure cristalline. La valeur à 280 K du pouvoir thermoélectrique de $P'3-Na_{0.62}CoO_2$ est plus de 3 fois supérieure à celle des autres cobaltites.

La mesure pour $O3-Li_{0.61}CoO_2$ réalisée lors de cette étude diffère de la mesure de Ménétier *et al.*²³³ où la dépendance en température est quasi-linéaire jusqu'à 300 K avec une pente légèrement supérieure ($0.169 \mu V/K^2$). Cette différence de comportement peut être attribuée à notre méthode de synthèse qui permet d'éviter la substitution du cobalt par le lithium dans les feuillets CoO_2 . Par ailleurs, une légère différence de concentration en alcalin entre les deux échantillons ne peut aussi être exclue.

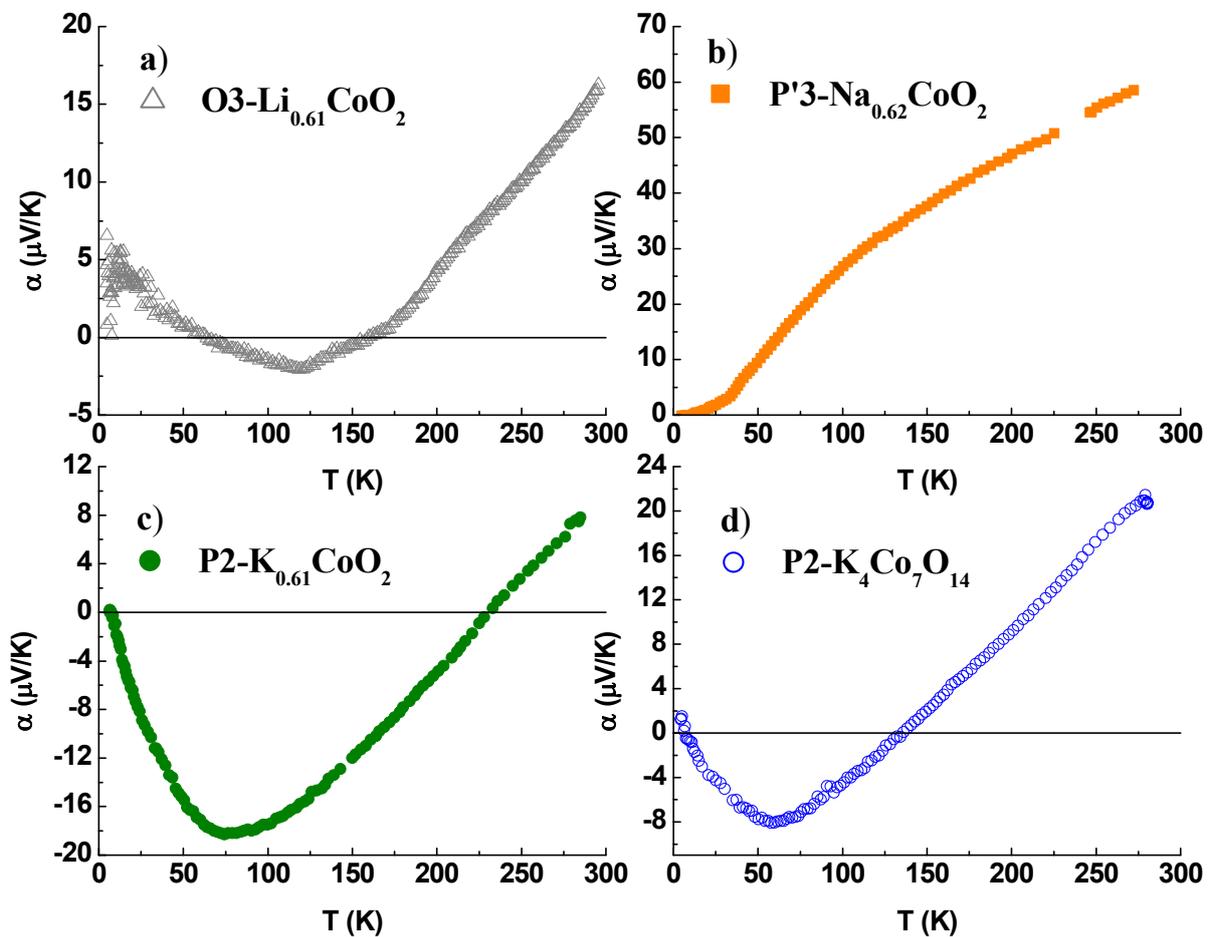


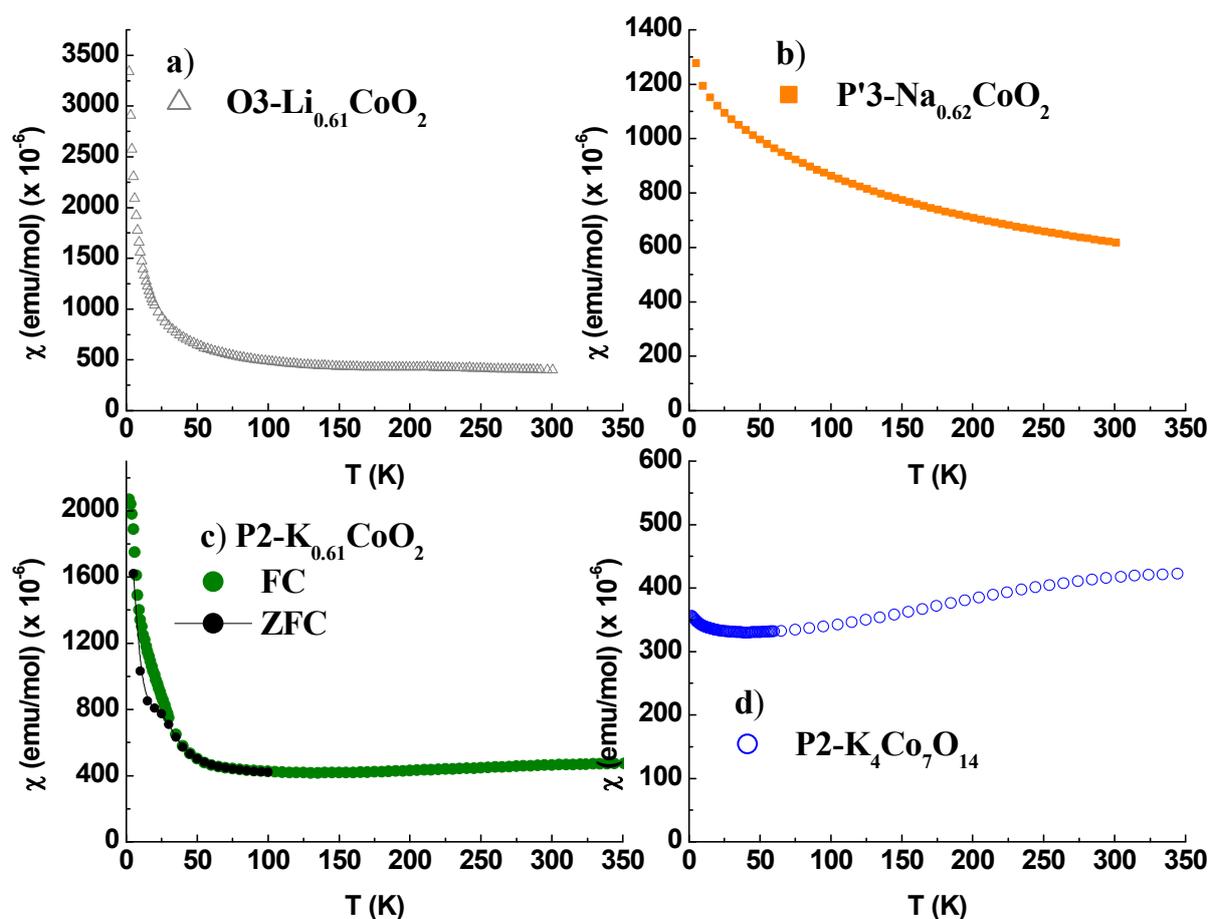
Figure 43 Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour a) $O3-Li_{0.61}CoO_2$, b) $P'3-Na_{0.62}CoO_2$, c) $P2-K_{0.61}CoO_2$ et d) $P2-K_4Co_7O_{14}$.

Tableau 14 : Valeur du pouvoir thermoélectrique à 280 K et pentes P1 et P2 du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température entre 4 – 25 K et 250 – 300 K.

Phase	α (280 K) ($\mu\text{V}/\text{K}$)	P1 (4 – 25 K) ($\mu\text{V}/\text{K}^2$)	R^2 (%)	P2 (250 – 300 K) ($\mu\text{V}/\text{K}^2$)	R^2 (%)
O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$	16.4	-	-	0.133	97.75
P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$	59.0	0.110	97.45	0.165	99.91
P2- $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$	8.0	-0.510	99.51	0.151	99.91
P2- $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$	21.3	-0.342	97.58	0.147	99.86

B.III.3. Magnétisme et chaleur spécifique

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique est très différente d'un composé à l'autre comme le montre la Figure 44. A l'exception de $\text{P2-K}_{0.61}\text{CoO}_2$, un comportement de type paramagnétique jusqu'à 2 K est observé pour tous les échantillons. Deux types de comportements magnétiques sont observés, l'un de type Curie-Weiss pour les composés au lithium et au sodium et l'autre de type Pauli pour les deux composés au potassium.

Figure 44 Evolution de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température pour les phases $A_x\text{CoO}_2$.

L'évolution de la chaleur spécifique (pour $T < 400 \text{ K}$) en fonction de la température est représentée à la Figure 45. Les anomalies à *ca.* 180 K pour $\text{O3-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ et *ca.* 350 K pour $\text{P'3-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ seront discutées à la Partie D : Etude à haute température de la diffusion des alcalins dans $A_x\text{CoO}_2$ avec $A = \text{Na}$ et K .

La limite asymptotique de Dulong et Petit ²⁶ ($3 \times 3.6 \times R \approx 90 \text{ J/mol.K}$) est atteinte rapidement avec Na et K alors que la convergence semble beaucoup plus longue dans le cas de Li .

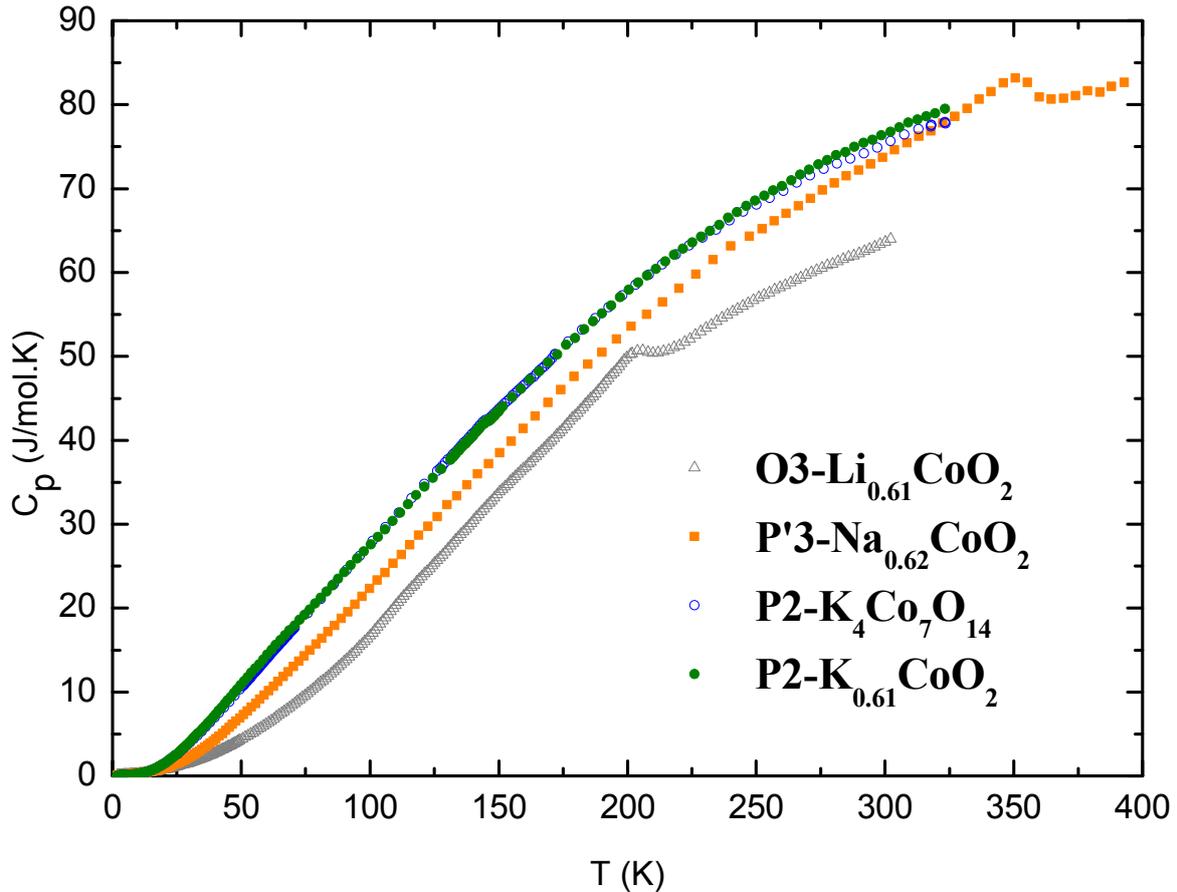


Figure 45 Evolution de la chaleur spécifique molaire en fonction de la température pour les phases $A_x\text{CoO}_2$.

Le coefficient de Sommerfeld γ , a été évalué à l'aide de l'approximation du modèle de Debye classique entre 1.8 et 10 K :

$$\frac{C_p(T)}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad 34$$

β est caractéristique de la contribution du réseau à basse température et dépend de n_D , le nombre de vibreurs de type Debye et de θ_D , la température de Debye :

$$\beta = \frac{12\pi^4 R}{5} \frac{n_D}{\theta_D^3} \quad 35$$

L'évolution de C_p/T en fonction de T^2 est représentée à la Figure 46. L'ajustement des données à l'aide de la relation 34 a permis de déterminer les paramètres rassemblés au Tableau 15. θ_D a été obtenu en considérant n_D égal au nombre total d'atomes dans un groupement moléculaire de $A_x\text{CoO}_2$ ($n_D \sim 3.6$).

Pour le composé $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$, C_p/T augmente rapidement pour $T^2 < 50 \text{ K}^2$. Ce comportement de la chaleur spécifique est caractéristique d'une contribution de type Schottky C_S (relation 36) dont l'origine reste à déterminer dans le cas des cobaltites^{168,234}.

$$\frac{C_p(T)}{T} = \gamma + \beta T^2 + c_0 \frac{T_0^2}{T^3} \frac{\exp(T_0/T)}{(\exp(T_0/T) + 1)^2} \quad 36$$

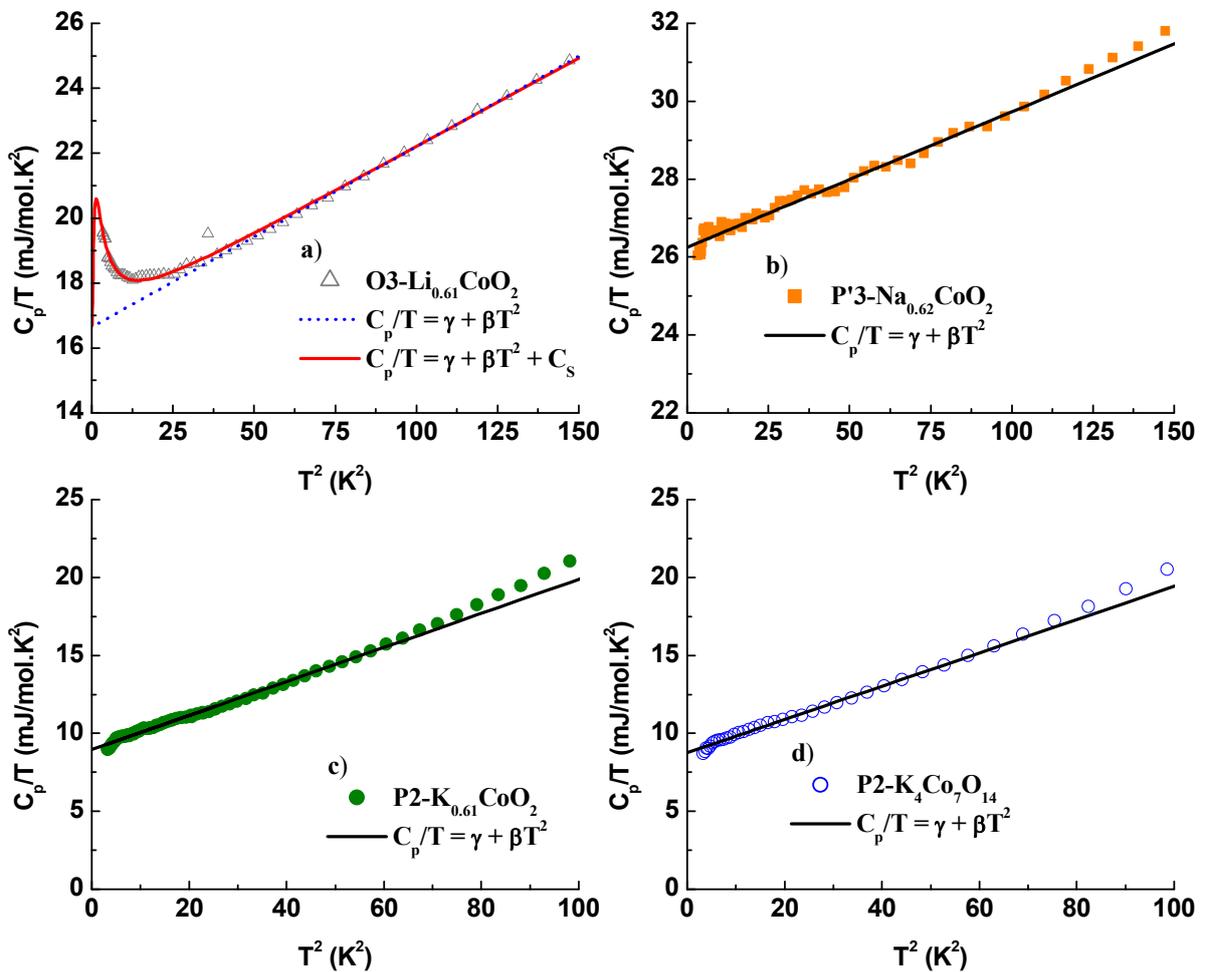


Figure 46 Evolution de la chaleur spécifique molaire divisée par la température en fonction de T^2 pour a) pour $\text{O3-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ avec les paramétrages des relations 34 (Debye, traits pointillés) et 36 (Debye + Schottky, trait plein) et d) pour les phases $A_x\text{CoO}_2$ avec $A = \text{Na}$ et K avec le paramétrage de la relations 34 (Debye).

L'utilisation de la relation 36 (Debye + Schottky) au lieu de 34 (Debye) ne conduit pas à des différences significatives dans les valeurs de γ et θ_D . La température caractéristique de

l'anomalie de Schottky (3.78 K) est aussi très faible et des mesures de C_p en dessous de 2 K seraient souhaitables.

Tableau 15 : Paramètres des relations 34 (Debye) et 36 (Debye + Schottky) obtenus par ajustement de la variation de C_p/T avec T^2 et coefficient de détermination R^2 .

Phase	Modèle	γ	β	θ_D	c_0 (J/mol.K ²)	R^2
		(J/mol.K ²)	(J/mol.K ⁴)	(K)	T_0 (K)	(%)
O3-Li _{0.61} CoO ₂	Debye	16.6×10 ⁻³	5.56×10 ⁻⁵	501	-	99.96
O3-Li _{0.61} CoO ₂	Debye + C _S	16.7×10 ⁻³	5.48×10 ⁻⁵	504	11.75×10 ⁻³ 3.78	99.72
P'3-Na _{0.62} CoO ₂	Debye	26.1×10 ⁻³	3.92×10 ⁻⁵	562	-	97.60
P2-K _{0.61} CoO ₂	Debye	9.0×10 ⁻³	10.9×10 ⁻⁵	401	-	99.29
P2-K ₄ Co ₇ O ₁₄	Debye	8.8×10 ⁻³	10.7×10 ⁻⁵	404	-	97.60

B.III.3.1. Comportement de type liquide de Fermi

Les phases au potassium ont une susceptibilité magnétique quasiment indépendante de la température qui peut comporter les contributions suivantes :

$$\chi = \chi_{\text{Dia.}} + \chi_{\text{Van Vleck}} + \chi_{\text{Pauli}} \quad 37$$

$\chi_{\text{Dia.}}$ est la contribution diamagnétique des ions, $\chi_{\text{Van Vleck}}$ est la contribution orbitale²³⁵ du second ordre des ions Co³⁺ (bas spin) et χ_{Pauli} est la contribution des spins des porteurs de charge itinérants²³⁶. La valeur de la susceptibilité magnétique χ vaut $\sim 450 \times 10^{-6}$ emu/mol à 350 K, la valeur de $\chi_{\text{Dia.}}$ donnée par les tables internationales est d'environ -41×10^{-6} emu/mol²³⁷ et $\chi_{\text{Van Vleck}}$ est estimée à 150×10^{-6} emu/mol par ion Co³⁺^{177,238}. Ces considérations conduisent à une contribution χ_{Pauli} d'environ 400×10^{-6} emu/mol pour K₄Co₇O₁₄ et K_{0.61}CoO₂.

Des mesures de μ^+ SR (Muons Spin Relaxation)²³⁹ ont été effectuées sur les cobaltites au potassium et sont représentées en Figure 47. Elles permettent de confirmer le caractère de type Pauli de K₄Co₇O₁₄ jusqu'à 1.8 K.²⁴⁰ La variation « gaussienne » de $A_0 P_{\text{zf}}(t)$ est typique de celle attendue pour un métal paramagnétique comme le cuivre par exemple.²⁴¹ Le cobaltite K_{0.61}CoO₂ présente une augmentation rapide de la susceptibilité en dessous de 60 K et une différence entre les données obtenues en ZFC et FC qui suggère l'existence de moments localisés. En fait, l'étude par μ^+ SR révèle un comportement de type verre de spin. La diminution rapide de $A_0 P_{\text{zf}}(t)$ entre $0 < t < 1 \mu\text{s}$ est caractéristique de la présence de moments localisés et désordonnés.^{224,242} Ce résultat suggère que P2-K_{0.61}CoO₂ est à la frontière de la transition Curie-Weiss/Pauli ($x_c \sim 0.6$) comme il a été proposé pour le système P2-Na_xCoO₂.^{120,161,243}

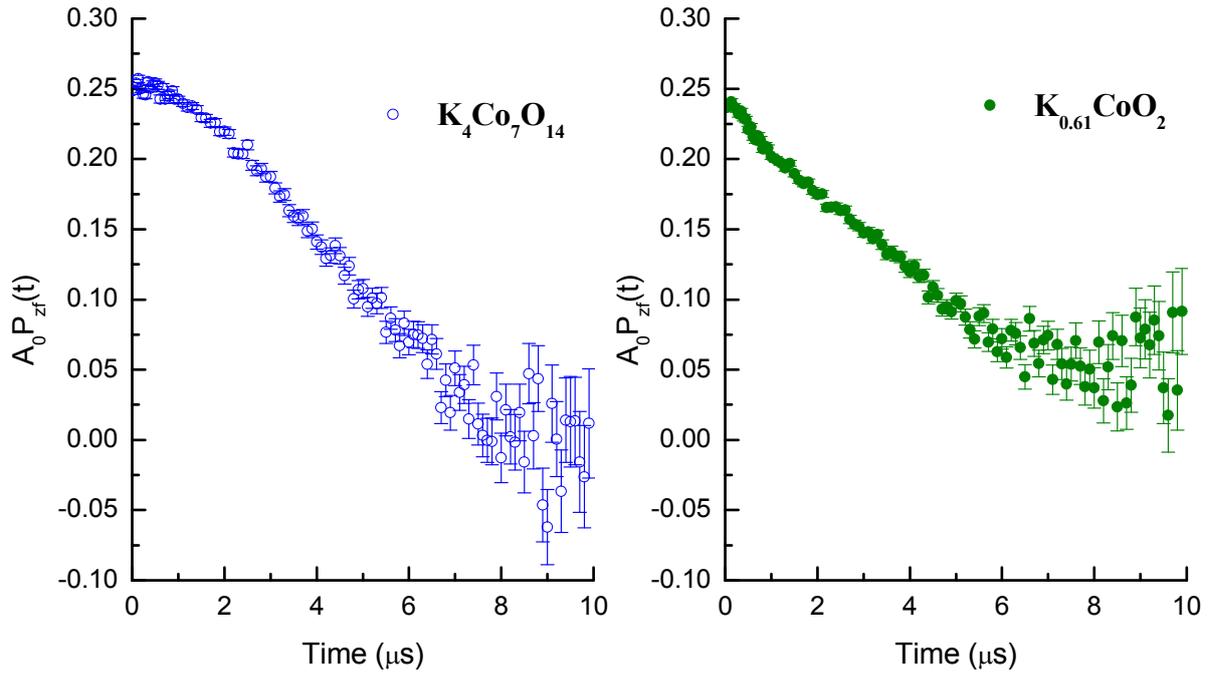


Figure 47 Evolution de l'asymétrie $A_0P_{zf}(t)$ du signal de relaxation de μ^+SR sous champ nul et à 1.8 K au cours du temps des phases $P2-K_4Co_7O_{14}$ et $P2-K_{0.61}CoO_2$. Le comportement au cours du temps de $P2-K_4Co_7O_{14}$ est typique d'un composé paramagnétique.

La forte contribution χ_{Pauli} , environ un ordre de grandeur supérieure aux métaux classiques, peut s'expliquer par l'effet des corrélations électroniques comme il est attendu pour un liquide de Fermi.

L'augmentation de la masse effective des quasi-particules se manifeste principalement dans la susceptibilité χ_{Pauli} , le coefficient de la chaleur spécifique électronique γ , le coefficient A du terme en T^2 de la résistivité électrique et dans la pente à basse température du pouvoir thermoélectrique. De nombreuses relations empiriques permettant de corréler l'évolution de ces quantités ont été proposées. Dans le modèle du liquide de Fermi, χ_{Pauli} , γ et $|\alpha(T)|/T$ s'expriment par comparaison avec le modèle de l'électron libre par les relations^{231,244,245} :

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{m^*}{m_0(1-F^0)} \chi_0 \text{ avec } \chi_0 = 2\mu_B^2 g_0(E_F), \quad 38$$

$$\gamma = \frac{m^*}{m_0} \gamma_0 \text{ avec } \gamma_0 = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) k_B g_0(E_F), \quad 39$$

$$\text{et } \frac{|\alpha(T)|}{T} = \frac{m^*}{m_0} \frac{|\alpha_0(T)|}{T} \text{ avec } \alpha_0(T) = \left(\frac{\pi^2}{6}\right) \frac{k_B^2}{eE_F} T. \quad 40$$

où χ_0 , γ_0 et $\alpha_0(T)$ se rapportent à l'électron libre. F^0 est le paramètre de Landau du liquide de Fermi et vaut ~ -0.5 lorsque l'augmentation de χ_0 est uniquement due à l'augmentation de

m^* .^{245,246} En supposant une surface de Fermi sphérique ($k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$), la densité d'état $g_0(E_F)$ et l'énergie de Fermi E_F sont données par²⁰:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{m_0}, \quad 41$$

$$\text{et } g_0(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}. \quad 42$$

Pour les phases A_xCoO_2 , la concentration en porteurs est $n = (1-x)/(d_{Co-Co}^2 \times c \times \sqrt{3}/2)$ si d_{Co-Co} et c sont les paramètres de la maille hexagonale.

Les valeurs du rapport m^*/m_0 calculées à partir des relations 38, 39 et 40 sont listées au Tableau 16 pour la phase $K_4Co_7O_{14}$. Comme attendu, le comportement du composé $K_4Co_7O_{14}$ s'écarte du comportement du gaz d'électrons libres et un rapport de m^*/m voisin de 16 est ainsi mis en évidence. Les deux valeurs calculées pour le rapport $|\alpha(T)|/T$ seront discutées plus loin. On notera cependant que la valeur de m^*/m_0 calculée à basse température ($T < 50$ K) est très supérieure aux autres valeurs.

Tableau 16 : Valeurs expérimentales et calculées dans le modèle de l'électron libre de χ , γ , α et évaluation du rapport m^*/m_0 pour le composé $K_4Co_7O_{14}$.

	Valeurs expérimentales	Modèle de l'électron libre	$\frac{m^*}{m_0}$
χ (emu/mol)	404×10^{-6}	12.33×10^{-6}	16.4
γ (mJ/mol.K ²)	8.8	0.49	17.9
$ \alpha(T) /T$ ($\mu V/K^2$)			
P1 ($T < 50$ K)	0.342	0.012	29.7
P2 ($T > 120$ K)	0.147	0.012	12.8

Rapport de Wilson

Wilson²⁴⁷ a proposé (strictement dans la limite $T \rightarrow 0$) le ratio R_W entre la susceptibilité de Pauli χ_{Pauli} et le coefficient de Sommerfeld γ . R_W est égal à 1 dans le cas du gaz d'électrons et peut aller jusqu'à 2 dans les systèmes Kondo fortement corrélés ($R_W = 1.1$ dans le cas de UPt_3 et 2.2 dans le cas de UAl_2)^{248,249}.

$$R_W = \frac{\chi_{\text{Pauli}}}{\gamma} \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{\mu_B^2} \right) \quad 43$$

La Figure 48 regroupe quelques R_W de systèmes intermétalliques et d'oxydes. R_W vaut 3.3 pour $K_4Co_7O_{14}$ et $K_{0.61}CoO_2$ ce qui correspond à un comportement de type liquide de Fermi très fortement corrélé. Un comportement semblable avec R_W élevé a également été observé dans d'autres oxydes comme Sr_2RuO_4 ²⁵⁰ et $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ ^{245,251}.

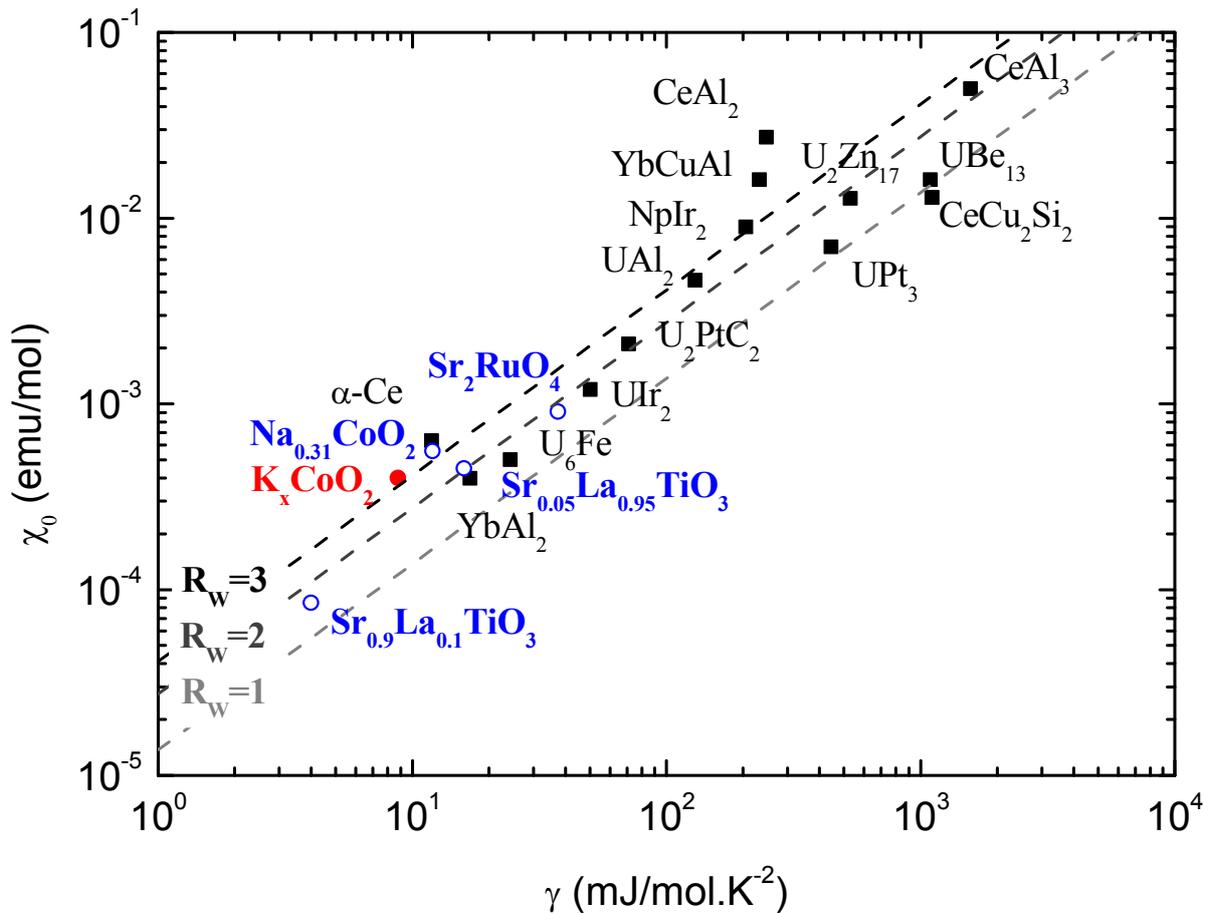


Figure 48 Graphique en échelle logarithmique représentant l'évolution de la contribution paramagnétique χ_{Pauli} en fonction du coefficient γ pour des systèmes intermétalliques et oxydes. Les droites pointillées représentent aux rapports de Wilson égaux à 1, 2 et 3.

Rapport de Kodowaki et Woods

Par ailleurs, Kodowaki et Woods²⁵² ont proposé de relier la valeur de A à celle de γ par le rapport R_{KW} .

$$R_{\text{KW}} = \frac{A}{\gamma^2} \quad 44$$

Ce rapport est universel pour tous les systèmes corrélés et vaut $a_0 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm}(\text{mol.K/mJ})^2$. Dès 1968, M.J. Rice avait montré, dans le cas des métaux de transition, que ce rapport était proche de l'unité.²⁵³ La Figure 49 rassemble les couples (A, γ) de quelques oxydes.²⁵⁴ Les valeurs des phases au potassium y sont aussi reportées. Les valeurs de R_{KW} sont respectivement égales à $277 \times 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm}(\text{mol.K/mJ})^2$ pour $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ et $938 \times 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm}(\text{mol.K/mJ})^2$ pour $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$. La très grande augmentation de R_{KW} est peut être due au fait que la mesure a été réalisée sur des céramiques, ce qui peut augmenter la variation thermique de la résistance apparente et donc le coefficient A.

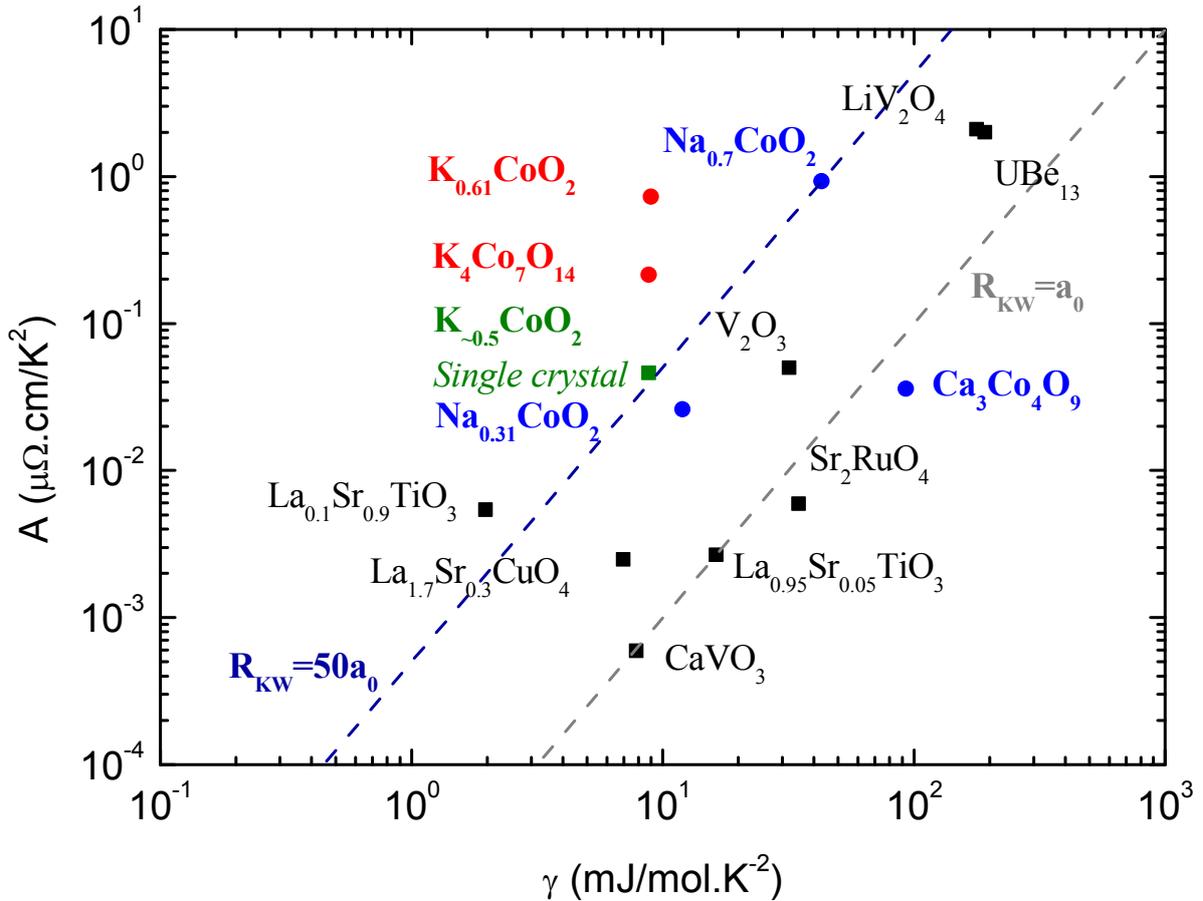


Figure 49 Graphique en échelle logarithmique représentant l'évolution du coefficient A du terme en T^2 de la résistivité électrique en fonction du coefficient γ pour des systèmes intermétalliques et oxydes. Les droites pointillées correspondent à des rapports de Kodowaki et Woods égaux à $a_0 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm} (\text{mol} \cdot \text{K} / \text{mJ})^2$ (en gris) et $50 \times a_0$ (en bleu).

Li *et al.* ont trouvé un rapport $R_{KW} \approx 50 \cdot a_0$ pour un coefficient A mesuré dans le plan (ab) pour $Na_{0.7}CoO_2$.¹⁷³ Des mesures sur monocristal de composition K_xCoO_2 ($x \sim 0.5$) et présentant une évolution métallique similaire aux céramiques K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$) ont permis de déterminer en dessous de 50 K un domaine de ρ linéaire en T^2 dans le plan (ab) avec les paramètres $\rho_{(ab)}(T) = 4.1 \times 10^{-2} + 4.6 \times 10^{-5} T^2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ (Figure 50). La valeur de la résistivité électrique à 300 K est de 1 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ et est compatible avec le critère de Mott-Ioffe-Regel précédemment calculé. Ces valeurs sur monocristal diffèrent d'un facteur 5 à 10 avec les valeurs sur céramique. Des mesures similaires ont été rapportées par Sugiyama *et al.* pour des monocristaux métalliques de K_xCoO_2 avec $x \sim 0.49$.²⁵⁵ Le coefficient A mesuré sur monocristal est plus faible que sur céramique et si l'on suppose $\gamma \sim 9 \text{ mJ} / \text{mol} \cdot \text{K}^2$ comme dans le cas des céramiques K_xCoO_2 , $R_{KW} \sim 50 \times a_0$ et se trouve sur la même droite que $Na_{0.7}CoO_2$.

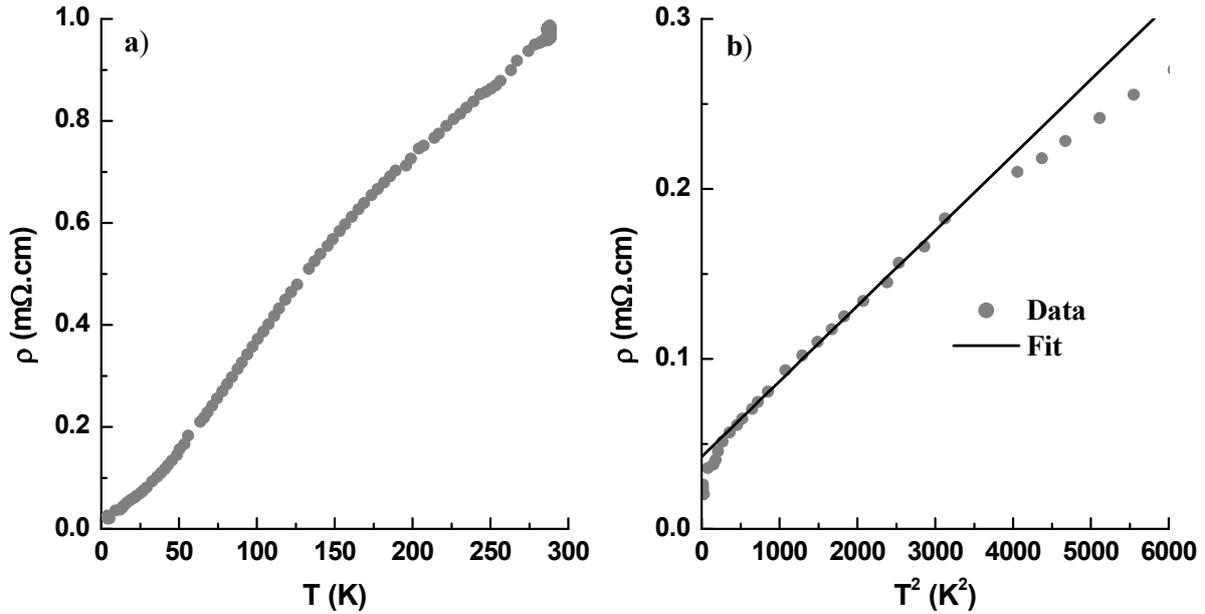


Figure 50 a) Evolution en température de la résistivité dans le plan (ab) de cristaux de K_xCoO_2 avec $x \sim 0.5$, et b) Ajustement des données à basse température, la droite représente l'évolution $\rho_{(ab)}(T) = 4.1 \times 10^{-2} + 4.6 \times 10^{-5} \cdot T^2 m\Omega \cdot cm$.

Li *et al.* ont attribué le renforcement de R_{KW} pour $P2-Na_{0.71}CoO_2$ à la proximité d'un point critique quantique^{172,174} et par la présence de frustrations magnétiques au sein du réseau triangulaire d'ions cobalt.¹⁷³ Un tel renforcement de R_{KW} par des mécanismes de frustrations magnétiques a été mis en évidence pour LiV_2O_4 ($R_{KW} \sim 6.5 \times a_0$).^{256,257}

Rapport de Benhia

Benhia *et al.*²⁵⁸ ont proposé de relier, (en toute rigueur dans la limite $T \rightarrow 0$ K), la pente $|\alpha(T)|/T$ et γ par le rapport sans dimension :

$$\frac{|\alpha(T)|}{T} \frac{N_{AV} e}{\gamma} = q \quad 45$$

où q est une constante « universelle » qui vaut 1 pour des porteurs quasi-libres et pour un temps de relaxation indépendant de l'énergie. Cette relation a été observée expérimentalement pour de nombreux systèmes métalliques aussi bien faiblement que fortement corrélés. La Figure 51 présente l'évolution de ce rapport pour quelques métaux conventionnels, intermétalliques et oxydes, ainsi que la droite $q = 1$.

Le calcul de ce rapport pour les composés K_xCoO_2 est rendu complexe par l'évolution non monotone du pouvoir thermoélectrique et notamment par un extremum vers 60-70 K. Nous proposons ici deux scénarios possibles en considérant les régimes $T < 50$ K et $T > 150$ K.

Le premier s'appuie sur une approche DMFT proposée par Merino *et al.*²⁵⁹. Ils ont prédit dans le cas d'un liquide de Fermi fortement corrélé (avec le rapport $U/t \sim 2-3$ tel que définit

dans l'Hamiltonien de Hubbard) un passage progressif des excitations des quasi-particules de cohérent à basse température à incohérent à plus haute température. La destruction des quasi-particules s'accompagne d'un extremum dans les évolutions du pouvoir thermoélectrique et de la chaleur spécifique²⁶⁰ ainsi que par la fin du domaine $\rho(T) \sim AT^2$. La contribution de C_p peut cependant être masquée par la contribution du réseau et notamment à haute température ou cette dernière est prédominante. On s'attend également à ce que la pente à basse température soit renormalisée par m^*/m_0 par rapport à l'électron libre. Ce régime est suivi d'une évolution non monotone de α à plus haute température comme par exemple pour Sr_2RuO_4 .²⁶¹

Les pentes P1 à basse température de α pour les composés K_xCoO_2 sont données au Tableau 14. Le signe de P1 pose clairement le problème du type de porteurs à considérer. Alors que l'on s'attend à des porteurs majoritaires de type p, α et α/T sont négatifs. Le calcul du critère de Benhia *et al.* conduit à un large écart de comportement par rapport à des porteurs libres avec des valeurs de q atteignant 3.7 pour $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ et 5.5 pour $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$.

L'absence de contribution en C_p , l'incohérence entre le type de porteurs et la tendance de α à basse température et les valeurs élevées du paramètre q poussent à envisager un deuxième scénario. Pour les métaux, le *phonon-drag* est une contribution du pouvoir thermoélectrique issue du couplage électron-phonon.^{262,263} Elle est attendue dans la gamme de température $T_{\text{PhD}} \sim 0.1-0.2 \times \theta_D$ et se traduit par un extremum de α .^{259,264}

D'après les mesures de C_p , θ_D est évaluée à ~ 400 K, ce qui conduit à $T_{\text{PhD}} \sim 40-80$ K. T_{PhD} est voisin du minimum de α (60 K et 75 K pour $x = 4/7$ et 0.61 respectivement) et de la fin du domaine T^2 de ρ (100 K et 60 K pour $x = 4/7$ et 0.61 respectivement). L'évolution complexe de α pour $T < 150$ K pourrait donc traduire l'existence d'un pic lié au *phonon-drag* et non pas à la destruction des quasi-particules pour $T \sim T_{\text{PhD}}$. Il faut également rappeler que pour $T > T_{\text{PhD}}$, α suit un comportement monotone linéaire comme décrit par la relation de Mott (relation 17) avec une pente $\alpha(T)/T$ (*i.e.* pente P2, Tableau 14) positive et renforcée par l'augmentation de m^* . Cette situation pourrait être analogue à celle rencontrée dans les composés CaVO_3 ²⁶⁵ et $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_3$ ²⁶⁶ où le pouvoir thermoélectrique est dominé par une telle contribution à basse température et où le domaine de cohérence des quasi-particules s'étend jusqu'à 1000 K^{267,268}. Dans les cas de VO_x ²⁶⁹ et $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_3$, les couplages électron-phonon sont favorisés à basse température et conduisent à s'écarter du comportement de α linéaire en T et à rendre α négatif. Un comportement similaire peut raisonnablement être attendu pour P2- K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$).

Le rapport q vaut maintenant 1.5 pour $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ et 1.6 pour $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$ et s'accorde avec la tendance générale (Figure 51). On remarquera également que ce scénario conduit à un rapport m^*/m_0 comparable à celui déduit de χ et de γ . Les cobaltites au potassium rejoignent d'autres oxydes et en particulier certains composés misfits ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, BiCaCoO et BiBaRhO)²⁷⁰²⁷¹ pour lesquels un comportement linéaire de α de type métallique a été mis en évidence entre 50 et 150 K.

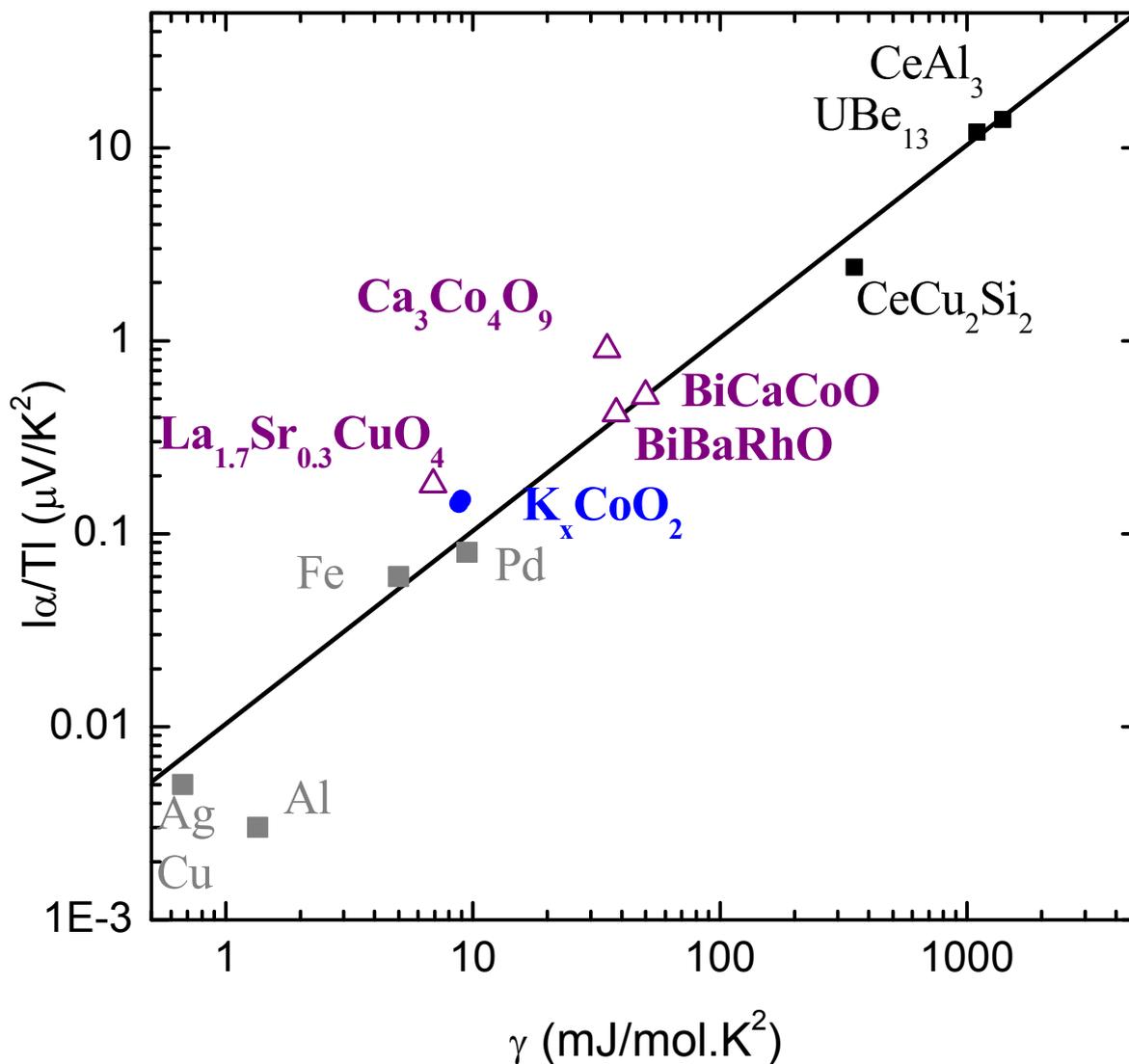


Figure 51 Evolution de la pente $|\alpha(T)|/T$ en fonction de γ pour des cobaltites et oxydes et quelques métaux conventionnels et intermétalliques. La droite représente l'évolution de $|\alpha(T)|/T = \gamma/N_A e$ (i.e. $q = 1$). $|\alpha(T)|/T$ pour le système K_xCoO_2 correspondent aux pentes P2.

B.III.3.2. Comportement de type spin-polarisé

Les évolutions en température des susceptibilités magnétiques des composés $\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ et $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ ont pu être ajustées à l'aide d'un comportement de type Curie-Weiss incluant une contribution paramagnétique χ_0 indépendante de la température.

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \quad 46$$

où C est la constante de Curie et θ_p dépend de la nature des interactions. L'évolution de χ^{-1} en fonction de la température pour $\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ et $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ ainsi que l'ajustement des données à l'aide de la relation 46 sont présentés à la Figure 52. Les paramètres d'ajustement sont rassemblés au Tableau 17.

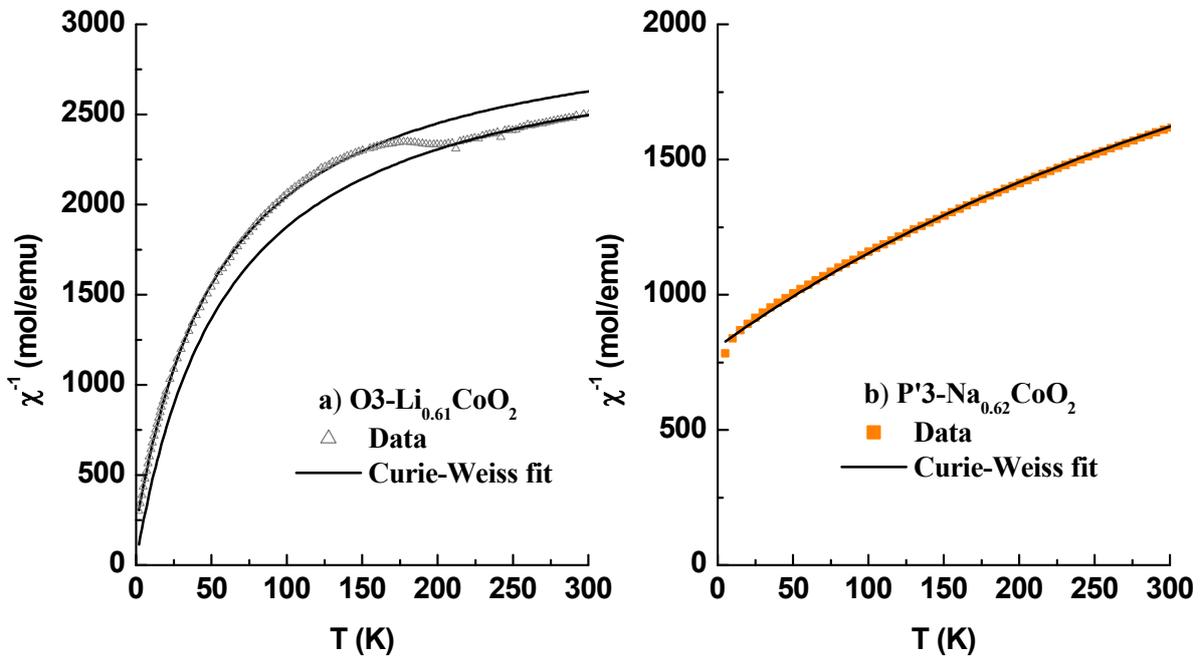


Figure 52 Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de T pour a) $\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ et b) $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$; et paramétrage en fonction d'une loi de type Curie-Weiss (Relation 46).

Tableau 17 : Paramètres d'ajustement de l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de T et coefficient de détermination R^2 pour $\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ à haute et basse température et $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$.

Phase	Domaine de linéarité	χ_0 (emu/mol)	C (emu.K/mol)	θ_p (K)	R^2 (%)
$\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$	$T > 200 \text{ K}$	324×10^{-6}	0.020	-0.38	98.76
$\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$	$T < 150 \text{ K}$	334×10^{-6}	0.017	-3.78	99.97
$\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$	4-300 K	276×10^{-6}	0.14	-142	99.61

B.III.3.2.a. Le composé P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$

Le comportement de type Curie-Weiss (CW) observé expérimentalement (Figure 52 b)) pour la phase P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ est en bon accord avec le diagramme de phase magnétique de $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ pour $x > 0.5$ donné à la Figure 21. Une dérive à ce comportement CW est toutefois observée en dessous de 30 K et peut être attribuée à la présence d'une impureté magnétique telle que Co_3O_4 ($T_N = 34 \text{ K}^{272}$). La forte valeur négative de θ_p révèle des interactions dominantes entre moments de types antiferromagnétiques. La valeur de χ_0 est très élevée et supérieure à celle attendue pour une simple contribution du second ordre du moment orbital des ions Co^{3+} .¹⁷⁵

La constante de Curie conduit à un taux en cobalt IV+ de 39 % en bon accord avec la composition nominale. Ce taux est par contre supérieur à celui mesuré par dosage iodométrique et pose une fois de plus le problème de la validité de cette méthode pour déterminer le degré d'oxydation moyen du cobalt. La valeur du moment effectif μ_{eff} de $1.06 \mu_B$ est en bon accord avec la présence d'ions cobalt III+ et IV+ spin bas, la valeur de leur spin S vaut respectivement $S = 0$ (Co^{3+}) et $S = \frac{1}{2}$ (Co^{4+}).

B.III.3.2.b. Le composé O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$

Le comportement magnétique de la phase O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ est plus complexe et très controversé.

Sugiyama *et al.* ont rapporté l'étude systématique des propriétés magnétiques de O3- Li_xCoO_2 avec $0.7 \leq x \leq 1$.^{273,274,206} Ils ont observé un accident à 170 K pour les échantillons avec $x < 1$ qu'ils ont attribué à une transition de spin des ions Co^{4+} avec passage d'un mélange d'états de spin bas et intermédiaires à basse température ($T < 175 \text{ K}$) à un état haut spin à haute température ($T > 175 \text{ K}$). Ce groupe de recherche avait aussi proposé une transition analogue pour le composé misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$.²⁷⁵

L'ajustement des données pour O3- $\text{Li}_{0.7}\text{CoO}_2$ et pour $T > 175 \text{ K}$ conduit à un moment effectif compatible avec la présence de Co^{4+} haut spin et à une valeur de θ_p très négative ($\sim -800 \text{ K}$). Une telle valeur de θ_p devrait correspondre à des interactions antiferromagnétiques très fortes, rarement observées pour des oxydes de cobalt et pour des composés métalliques. De telles interactions AF ont pu être observées pour des pérovskites où le superéchange à 180° est très important, un exemple bien connu est celui du cuprate isolant de Mott-Hubbard La_2CuO_4 .²⁴ La configuration haut spin de Co^{3+} en environnement octaédrique est rare sauf en présence de fortes distorsions axiales selon l'axe d'ordre 4²⁷⁶ et pour un environnement prismatique elle n'a été annoncée que dans le cas du composé 1D $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.²⁷⁷ Cette configuration haut spin

est encore moins probable dans le cas de Co^{4+} dont la taille plus petite devrait conduire à une valeur plus élevée du paramètre de champ cristallin. Elle est à priori d'autant moins attendue que la distorsion D_{3d} de l'octaèdre CoO_6 est plus faible (*i.e.* l'angle θ est plus faible) pour $Li_{0.61}CoO_2$ par rapport à $Na_{0.62}CoO_2$ et $K_{\sim 0.6}CoO_2$. Notons enfin que ces études de μ^+SR mettent en évidence une fraction de volume magnétique inférieure à 20 % pour Li_xCoO_2 ($x > 0.5$) dont l'origine reste à déterminer.

Les ajustements en termes de Curie-Weiss de la susceptibilité magnétique obtenus dans notre étude pour le composé $O3-Li_{0.61}CoO_2$ sont présentés sur tout le domaine de température à la Figure 52. Les paramètres d'ajustement de l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour les domaines $T > 200$ K et $T < 150$ K sont rassemblés au Tableau 17.

Les paramètres pour les deux domaines sont très proches et mettent en évidence une forte valeur de χ_0 de l'ordre de 330×10^{-6} emu/mol. Les moments effectifs calculés à partir des constantes de Curie valent respectivement $0.40 \mu_B$ pour $T > 200$ K et $0.37 \mu_B$ pour $T < 150$ K. Ces moments sont très inférieurs à celui attendu pour la valence mixte d'ions cobalt III^+ et IV^+ spin bas ($1.08 \mu_B$). Les taux en Co^{4+} déduites à partir de ces valeurs sont respectivement de 5.3 % et 4.5 % à haute et basse température. La valeur de θ_p est faible et négative ce qui suggère des interactions antiferromagnétiques faibles entre moments.

Ce résultat est en outre en bon accord avec une étude récente et systématique du système Li_xCoO_2 avec $0.51 \leq x \leq 1$.²⁷⁸ Il est toutefois différent de celui publié par Sugiyama *et al.*

La Figure 53 montre un comportement hystérétique de la susceptibilité magnétique au cours de la chauffe et du refroidissement qui n'a pas été observé dans les études précédentes.

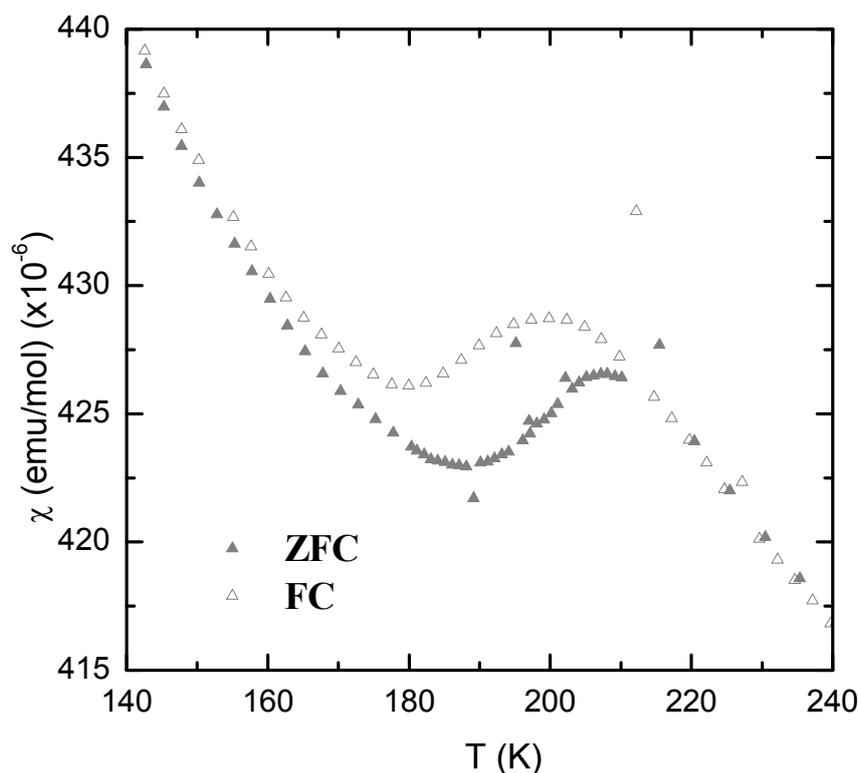


Figure 53 Agrandissement montrant le comportement hystérétique de la susceptibilité magnétique (ZFC : Zero Field Cooled et FC : Field Cooled).

Cette anomalie peut être rapprochée de celle observée en C_p . Comme nous le discuterons à la « Partie D : Etude à haute température de la diffusion des alcalins dans $A_x\text{CoO}_2$ avec $A = \text{Na}$ et K », elle peut avoir une origine structurale et provenir d'une réorganisation des ions Li^+ .

Le comportement magnétique de $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ apparaît donc comme intermédiaire entre celui de $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ où 100 % des spins sont polarisés et celui de K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$), de type Pauli. Comme pour $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$, χ_0 augmente lorsque x diminue dans Li_xCoO_2 .^{206,278,279} L'étude par $\mu^+\text{SR}$ du système Li_xCoO_2 révèle également un comportement de type Pauli pour $x < 0.74$.²⁰⁶ Si l'augmentation de χ_0 est principalement due à l'augmentation de χ_{Pauli} au travers de l'augmentation de la concentration en porteurs (*i.e.* x décroît)²⁰⁶, alors, en utilisant l'équation 37, χ_{Pauli} est évaluée à 266×10^{-6} emu/mol. R_W vaut 1.2, c'est-à-dire légèrement supérieur à la valeur 1 attendue pour l'électron libre, et suggère un effet moins important des corrélations électroniques pour $\text{O3-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$.

B.III.4. Discussion

Dans cette partie, nous tenterons de dégager des pistes afin de comprendre les différences de comportement entre les phases $A_x\text{CoO}_2$ ($x \approx 0.6$) et notamment de répondre aux questions suivantes :

- i) Comment expliquer la différence de comportement électronique entre les composés lithiés et sodiés (spin polarisé) et les composés au potassium (liquide de Fermi) ?
- ii) Quel est l'origine du fort pouvoir thermoélectrique des phases $A_x\text{CoO}_2$?
- iii) Quel est l'influence de la nature du site occupé par l'alcalin ?
- iv)...

B.III.4.1. Dimensionnalité des interactions

Terasaki *et al.* ont mis en évidence la forte anisotropie de la résistivité électrique de cristaux de $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$.^{74,182} La résistivité dans la direction c perpendiculaire aux couches CoO_2 comporte un maximum vers $T^* \approx 180$ K alors qu'elle reste métallique dans le plan (ab) dans toute la gamme de températures. Le rapport de la résistivité inter-plan et dans le plan $\rho_c/\rho_{(ab)}$ excède 225 à 4 K. Valla *et al.*²⁸⁰ ont montré que le système $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ passait d'un comportement métallique anisotrope 3D pour $T < T^*$ à un comportement métallique 2D à plus haute température. Une évolution similaire de la résistivité électrique a été observée pour le cobaltite $(\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_y$ ²⁸¹, le cuprate $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.37}$ ²⁸² et la phase supraconductrice Sr_2RuO_4 ²⁵⁰.

Rivadulla *et al.* ont attribué cette évolution de dimensionnalité à la dilatation thermique anisotrope de la maille.^{182,283} Alors que la dilatation dans le plan (ab) est négligeable sur toute la gamme de température, la dilatation selon l'axe c s'accélère pour $T > T^*$ entraînant une diminution des interactions entre feuillets CoO_2 . Le rapport c/a mesuré sur un monocristal de la phase $\text{P2-Na}_{0.57}\text{CoO}_2$ augmente sensiblement de 3.85 à 100 K à 3.89 à 300 K entraînant une augmentation du caractère bidimensionnel lorsque T augmente. Le rapport c/a augmente également lorsque x diminue et il atteint 3.98 pour le composé $\text{P2-Na}_{0.31}\text{CoO}_2$ (Figure 18).^{113,284} Dans les composés P2, le couplage entre plans CoO_2 peut être favorisé *via* les interactions directes $a_{1g}-a_{1g}$ lorsque le site A_f est vide. Cet effet devrait être plus faible dans les composés O3 et P3.

Pour $x \approx 0.6$, les interactions Co-Co intra et inter-feuillets CoO_2 devraient être plus faibles pour les composés au potassium par rapport au composé sodié : les distances Co-Co dans le plan (ab) augmentent légèrement de 2.82 Å à 2.84 Å ($\Delta a \approx 0.7$ %) et fortement selon c de 5.49 Å à 6.21 Å ($\Delta c \approx 13$ %). Les propriétés physiques des composés K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$) sont en fait plus proches de celles des composés Na_xCoO_2 ($x < 0.5$). Les évolutions en température de la résistivité électrique et de la susceptibilité magnétique dans le plan (ab) du composé $\text{P2-Na}_{0.31}\text{CoO}_2$ sont présentées en Figure 54.¹⁴⁴ La résistivité électrique est typique d'un métal

et un domaine en T^2 pour $T < 30$ K. La susceptibilité magnétique est quasiment indépendante de la température et atteint 580×10^{-6} emu.mol à 300 K.

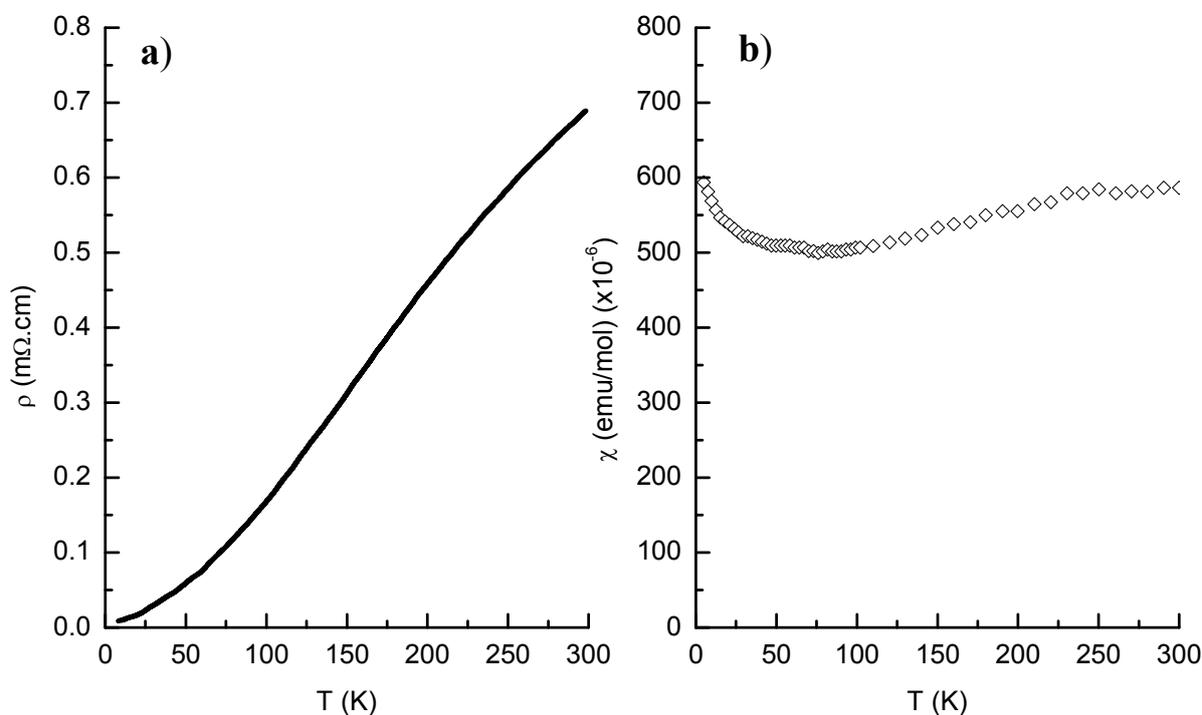


Figure 54 Evolution en température de a) la résistivité électrique et b) la susceptibilité magnétique du composé P2-Na_{0.31}CoO₂ et dans le plan (ab). (D'après Foo et al.¹⁴⁴)

Le rapport c/a (≈ 4.35) pour les composés K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$) est plus proche de celui de $Na_{0.31}CoO_2$ et suppose un caractère 2D plus marqué. Le composé P2-Rb_{~0.5}CoO₂²⁸⁵ qui présente également un plus grand rapport c/a (~ 5) suit un comportement de type métallique conventionnel. On s'attend donc à ce que le passage à un état métallique 3D se produise à plus basse température que pour $Na_{0.7}CoO_2$ avec une anisotropie $\rho_c \gg \rho_{(ab)}$ davantage marquée. Les rapports de Wilson de ces composés sont voisins et égaux à 3.3 (Figure 48) ce qui peut être attribué à la formation d'un liquide de Fermi 2D avec des corrélations fortes entre électrons comme dans Sr_2RuO_4 ²⁵⁰ et $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ²⁸⁶. Ces prédictions devront être confirmées par des mesures de ρ sur monocristal.

B.III.4.2. Entropie de spin

L'origine du fort pouvoir thermoélectrique de Na_xCoO_2 ($x > 0.5$) est très controversée et provient pour les uns de l'augmentation de masse effective m^* par suite des corrélations électroniques^{128,192} et pour les autres de l'entropie due aux électrons localisés sur des états dégénérés^{34,127}. Limelette *et al.* ont apporté des arguments en faveur de la coexistence de ces

deux types de contributions dans les cobaltites misfits $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $[\text{Bi}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ca}_2\text{O}_4]_{0.6}\text{CoO}_2$.²³⁴

Dans le cas de $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$, la dépendance en température de type Curie-Weiss de la susceptibilité magnétique est en accord avec un comportement de type spin polarisé des trous itinérants. Ce comportement peut conduire à une contribution de l'entropie de spin dans l'augmentation du pouvoir thermoélectrique de l'ordre de $\alpha_S = -(k_B/e)\ln(2)$ ($\approx -60 \mu\text{V/K}$).¹⁹³ Un tel terme n'est pas attendu dans le cas des cobaltites au potassium pour lesquelles un comportement de type Pauli est observé. Les valeurs faibles de pouvoir thermoélectrique relevées pour Na_xCoO_2 ($x < 0.5$) ($\sim 20 \mu\text{V/K}$ à 300 K) et comparables à celles du système K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$) suggèrent également l'absence d'une contribution de l'entropie de spin.

La Figure 55 montre l'évolution en température de la différence du pouvoir thermoélectrique de $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ avec $\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$, $\text{P}2\text{-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$, et $\text{P}2\text{-K}_{0.61}\text{CoO}_2$ afin d'évaluer la contribution de l'entropie de spin dans $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$. Dans les trois cas, la différence de α montre qu'un régime asymptotique est rapidement atteint pour $T > 150$ K. La valeur asymptotique est comparée à la contribution de l'entropie de spin α_S au Tableau 18. Le même type de comportement pourrait être observé en soustrayant le pouvoir thermoélectrique de Na_xCoO_2 avec $x < 0.5$ à celui de Na_xCoO_2 avec $x > 0.5$.²⁰¹

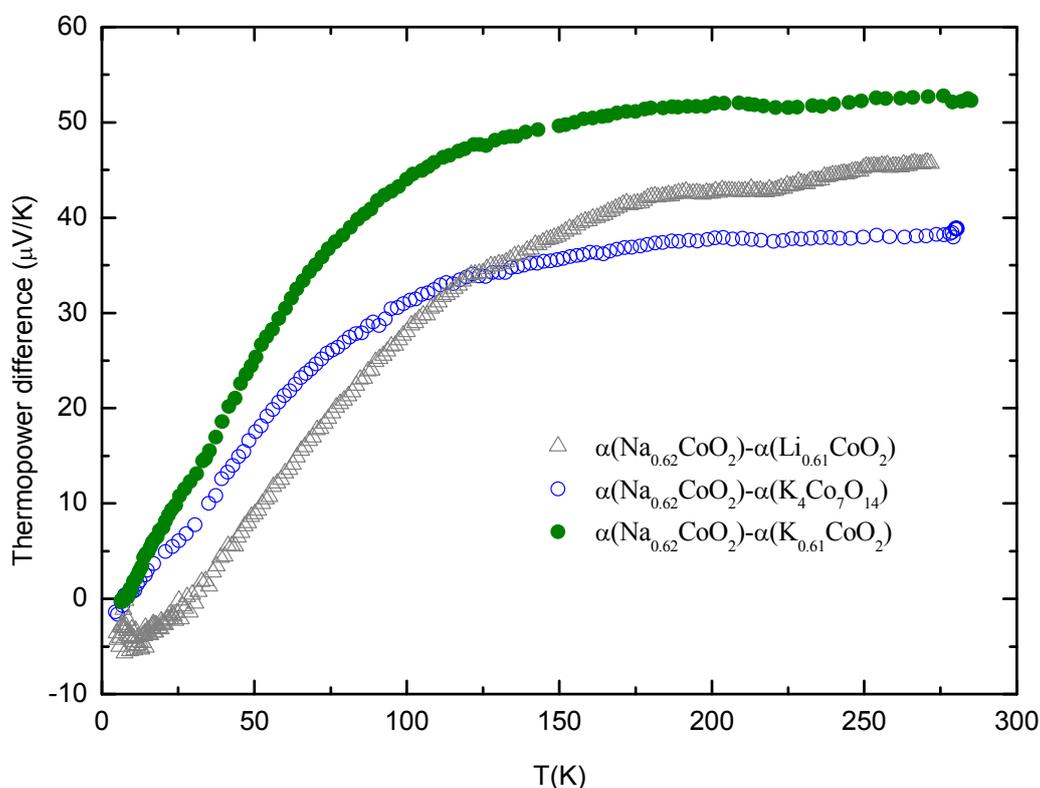


Figure 55 Evolution en température de la différence du pouvoir thermoélectrique de $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ avec $\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$, $\text{P}2\text{-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$, et $\text{P}2\text{-K}_{0.61}\text{CoO}_2$.

Les différences des pouvoirs thermoélectriques sont dans tous les cas très proches de la valeur de α_S ce qui confirme une contribution majoritaire de l'entropie de spin pour Na_xCoO_2 ($x > 0.5$).¹⁹³ Les mesures de chaleur spécifique ont révélé une valeur de γ élevée qui peut résulter de fortes corrélations électroniques. Les fortes pentes $\partial\alpha/\partial T$ et les valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique ($\sim 20 \mu\text{V/K}$ à 300 K) par rapport aux métaux conventionnels (α_{Cu} et $\alpha_{\text{Ag}} = 2 \mu\text{V/K}$ ²⁸⁷, $\alpha_{\text{Al}} = -1.7 \mu\text{V/K}$ ²⁸⁸ à 300 K) révèlent également une augmentation importante de masse effective m^* .^{182,234}

Tableau 18 : Limite asymptotique de la différence du pouvoir thermoélectrique de P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ avec O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$, P2- $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$, et P2- $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$ et comparaison à l'entropie de spin $\alpha_S = -(k_B/e)\ln(2)$ ($\approx 60 \mu\text{V/K}$).

Phase	Différence du pouvoir thermoélectrique à 280 K ($\mu\text{V/K}$)	Pourcentage de $\alpha_S = -(k_B/e)\ln(2)$ (%)
O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$	46	77
P2- $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$	39	65
P2- $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$	53	88

Nous apportons donc une preuve supplémentaire de l'augmentation du pouvoir thermoélectrique de Na_xCoO_2 ($x > 0.5$) par l'entropie de spin à laquelle nous proposons d'ajouter, comme proposé par Limelette *et al.*, une contribution électronique linéaire en T renforcée par la forte masse effective m^* des porteurs. Seule cette dernière semble subsister dans le cas de O3- Li_xCoO_2 et P2- K_xCoO_2 mais elle ne permet pas d'expliquer le comportement complexe de α en dessous de 150 K.

B.III.4.3. Effets du site et de l'ordre des ions alcalins

Pour $x > 0.5$, le caractère mixte de la susceptibilité magnétique de Na_xCoO_2 (forte valeur de χ_0 associée à une contribution Curie-Weiss) pose problème. Plusieurs études *ab-initio*, menées sur le système P2- Na_xCoO_2 ,^{289,290} ont prédit que le potentiel des ions sodium favorise la formation des corrélations électroniques. L'existence de deux sites cristallographiques différents Na_e et Na_f et de lacunes dans les plans de sodium créent un potentiel électrostatique non-uniforme dans les plans CoO_2 qui peut contribuer à la localisation des charges.²⁹¹

En particulier, Marianetti *et al.* ont proposé un Hamiltonien tenant compte du potentiel électrostatique créé par les ions sodium.²⁹² Ils ont ainsi mis en évidence que la perturbation des plans de conduction par ce potentiel électrostatique est bien plus importante à $x = 0.7$ qu'à $x = 0.3$. La localisation des charges au sein des plans CoO_2 serait donc nettement plus forte dans la région $x > 0.5$. Ils ont en particulier reconstruit à l'aide d'une approche Monte Carlo le

comportement en température de type Curie-Weiss pour $x = 0.7$ et Pauli pour $x = 0.3$. Ce même groupe de recherche avait déjà mis en évidence pour Li_xCoO_2 ($1 > x > 0.98$), que le comportement isolant résulte du piégeage des trous par les lacunes de Li^+ .¹¹⁰

La situation du site Na_f en environnement P2 est particulièrement intéressante : ce site est entouré dans la direction z par deux ions cobalt. Son occupation nécessite un coût énergétique plus important que celle de Na_e qui est compensée par la diminution de la répulsion coulombienne entre cations Na^+ . Les orbitales a_{1g} ($d_{z^2-r^2}$ en considérant l'axe 3 comme axe de quantification) des ions cobalt pointent directement en direction des sites Na_f . Cette caractéristique peut favoriser une localisation des électrons sur les ions cobalt situés au dessus et en dessous de Na_f .^{175,182} Des études par RMN du ^{59}Co confirment cette idée : plusieurs sites distincts sont observés pour $x \approx 0.7$ alors qu'un seul est identifié pour $x \approx 0.3$.^{293,294,295,296} Le fait qu'un seul site soit observé pour $x \approx 0.3$ soutient l'idée que le potentiel des Na^+ est écranté par la forte concentration en porteurs et ne constitue plus une perturbation pour les ions cobalt.²⁹⁷ Les découvertes récentes d'ordre cationique et notamment les configurations en clusters de Na_f et Na_e pour $x > 0.7$ suggèrent toutes la présence simultanée de moments localisés et de porteurs de charge itinérants.^{298,299,300,301} Des expériences récentes de μ^+SR ont en outre permis de mettre en évidence la présence de moments localisés pour P2- Na_xCoO_2 ($x \geq 0.7$) et qui s'organisent progressivement en clusters lorsque x croît et tend vers 1.³⁰² Notons enfin que la coexistence d'électrons itinérants et de moments localisés a été observée pour les systèmes à fermions lourds³⁰³.

Comment se manifeste cette tendance à la localisation pour les composés P'3- $Na_{0.62}CoO_2$ et P2- K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$) ? L'évolution du rapport expérimental Ψ des taux d'occupation des sites A_e et A_f du système P2- Na_xCoO_2 sont représentés à la Figure 56. Ce rapport permet de comparer le nombre d'ions cobalt perturbés par les ions sodium. Nous allons dans un premier temps restreindre notre analyse à $x \sim 0.6$.

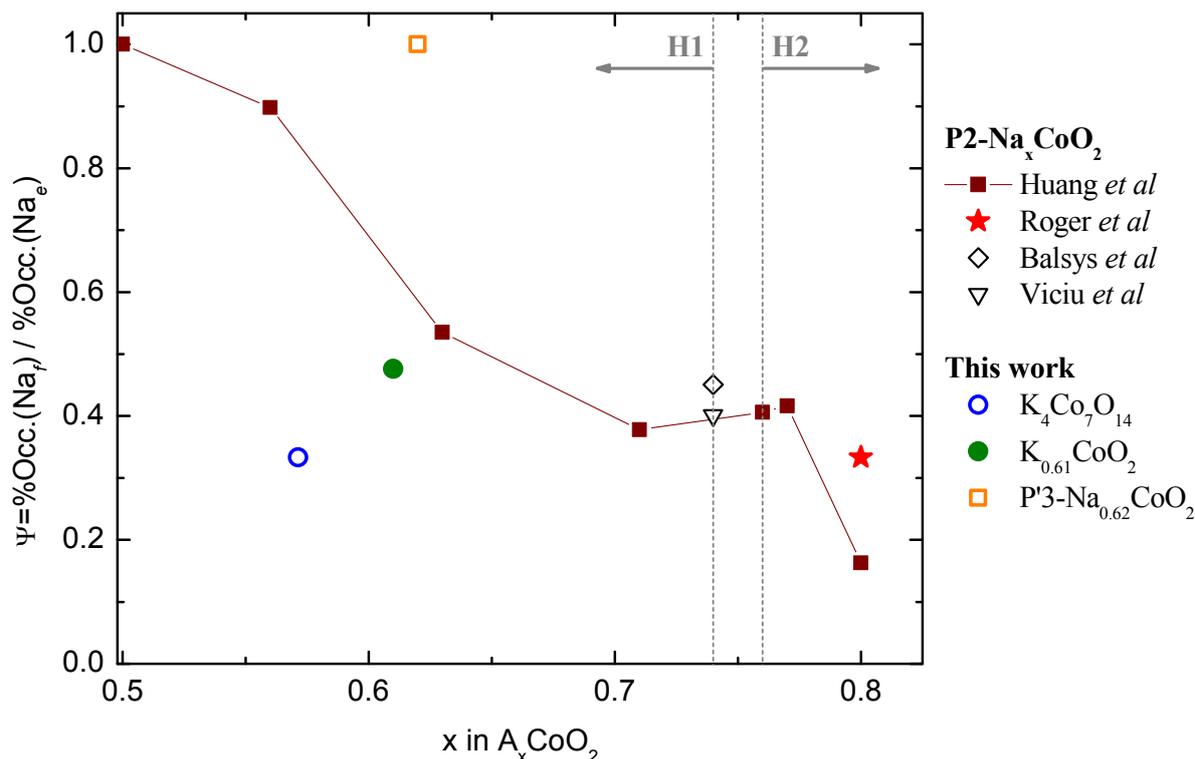


Figure 56 Evolution du rapport des taux d'occupation Ψ des sites A_f et A_e dans $A_x\text{CoO}_2$ ($A = \text{Na}$ et K) en fonction de x . (Ce taux est nul pour les composés $\text{O}3\text{-Li}_x\text{CoO}_2$)

Le site Na_{ef} du composé $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ partage systématiquement une de ses bases avec un octaèdre CoO_6 , ce qui correspond à un rapport hypothétique $\Psi = 1$. Ce rapport est très supérieur à celui du composé $\text{P}2\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ ($\Psi \sim 0.5$). Il y a donc autant d'ions cobalt perturbés que de sites Na_{ef} . Les propriétés physiques de ces deux systèmes sont aussi très différentes : $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ a un comportement de type Curie-Weiss et $\gamma \sim 26 \text{ mJ/mol.K}^2$ alors que le composé $\text{P}2$ ($x \sim 0.62$) a un comportement de type Pauli et un γ plus faible ($\sim 15 \text{ mJ/mol.K}^2$).^{114,161} L'amplitude des corrélations électroniques à $x \sim 0.6$ est fortement augmentée dans le système $\text{P}'3$ par rapport au système $\text{P}2$.

Le système K_xCoO_2 est également marqué par une occupation plus faible du site A_f par rapport aux composés sodiés. Ce rapport vaut $\frac{1}{3}$ pour $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ et environ 0.5 pour le composé statistique $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$. γ ($\sim 9 \text{ mJ/mol.K}^2$) diminue par rapport au composé sodié ($x \sim 0.6$ avec $\gamma \sim 26 \text{ mJ/mol.K}^2$). Il est raisonnable de rapprocher ces effets moins marqués des corrélations pour K_xCoO_2 ($x \sim 0.6$) de l'augmentation du nombre de sites Co perturbés par les ions A_f dans $\text{P}2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$.

Dans $\text{O}3\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$, les variations de potentiel induites par les ions Li^+ (distribution au sein de sites Li_e) sur les feuillets CoO_2 sont attendues moins grandes ce qui peut en partie expliquer le faible pourcentage de Co^{4+} ($\sim 5\%$ d'après la constante de Curie) localisés comparé aux composés sodiés.

Ce mécanisme simple ne permet cependant pas d'expliquer l'apparition du domaine Curie-Weiss et les valeurs élevées de $\gamma \sim 35 \text{ mJ/mol.K}^2$ pour le système $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x > 0.67$) alors que l'augmentation de x s'accompagne d'une diminution de Ψ . Roger *et al.* ont proposé un modèle de remplissage ordonné de l'interfeuillet Na^+ fondé sur la présence de larges clusters de Na_e et Na_f séparés par des lacunes (Figure 17, p.14). Lorsque x augmente, l'extension spatiale des clusters Na_e augmente plus rapidement que celle des clusters Na_f , ce qui peut être attribué à la déstabilisation du site Na_f à cause de la diminution du paramètre c .^{116,353} Les calculs révèlent que les clusters Na_e agissent comme des pièges pour les trous et les A_f comme des pièges à électrons (par la stabilisation des orbitales a_{1g}). Une partie des trous se trouve ainsi localisée sur des sites Co^{4+} et participe au magnétisme.^{298,291,299} L'autre partie est délocalisée et participe à la conduction électronique et à la forte valeur de χ_{Pauli} .^{120,304}

Conclusion de la Partie B

Les caractérisations des structures et des propriétés physiques des composés $A_x\text{CoO}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$ et K et $x \approx 0.6$) ont permis de mettre en exergue les relations complexes entre les degrés de liberté cristallochimiques (nature, site et distribution des alcalins) et le comportement des porteurs de charges au sein des feuillettes CoO_2 .

Les composés au sodium et au potassium ont été élaborés par synthèse directe de poudres et ceux au lithium par désintercalation électrochimique à partir de LiCoO_2 . Les différentes structures ont été caractérisées par diffraction X sur la base de réseaux hexagonaux ou pseudo-hexagonaux. Des pics surnuméraires intenses par rapport à ces structures approchées apparaissent dans les cas du sodium et du potassium et peuvent être attribués à la mise en ordre des alcalins au sein de l'interfeuille.

C'est ainsi que le composé $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ apparaît comme le premier cobaltite lamellaire pour lequel une surstructure commensurable $a_0.\sqrt{7} \times a_0.\sqrt{7}$ liée à une distribution ordonnée des ions potassium a été mise expérimentalement en évidence. Les calculs *ab-initio* montrent que la répulsion coulombienne $\text{K}^+ - \text{K}^+$ est la force motrice de la mise en ordre.

L'augmentation de la taille de l'alcalin s'accompagne de changements structuraux importants et en particulier de l'augmentation du paramètre c et de l'aplatissement de l'octaèdre CoO_6 qui conduit à une plus forte levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} .

L'étude systématique des propriétés électroniques (χ et $\mu^+\text{SR}$, C_p , ρ et α) permet d'établir une gradation de l'effet des corrélations électroniques et des comportements métalliques qui en résultent.

Le composé $\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ est caractérisé par une variation thermique quadratique de la résistivité électrique en dessous de 90 K et une susceptibilité paramagnétique de type Pauli qui définissent un liquide de Fermi. Les valeurs élevées des rapports de Wilson ($\chi_{\text{Pauli}}/\gamma^2$), Kodowaki-Woods ($\sim A/\gamma^2$) et Benhia ($\alpha/\gamma T$) révèlent de fortes corrélations électroniques. Les propriétés du composé statistique $\text{P2-K}_{0.61}\text{CoO}_2$ sont très voisines de celles de la phase ordonnée. Les évolutions de χ et du signal de $\mu^+\text{SR}$ révèlent toutefois la présence de moments localisés et non-ordonnés en dessous de 20 K. Ce composé pourrait donc se situer à la frontière de comportement Pauli/Curie-Weiss. Cette observation est en accord avec les études récentes du système $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ qui situent la limite Pauli/Curie-Weiss à $x_c \sim 0.6$. La résistivité plus élevée du composé statistique peut être attribuée à une diminution du libre

parcours des porteurs de charge due à la variation aléatoire du potentiel de Madelung. Le changement de signe du PTE à $T \sim 150$ K suggère la contribution de deux types de porteurs (trous et électrons). Le minimum de PTE à $\sim \theta_D/5$ peut être attribué à une interaction électron-phonon.

Les composés au lithium et au sodium ont un comportement métallique plus fortement corrélé. La résistivité électrique suit un comportement linéaire jusqu'à 4 K. Le coefficient de Sommerfeld est renforcé d'un facteur 2 à 3 par rapport aux composés au potassium ce qui tend à confirmer, à dopage constant ($x \sim 0.6$) une augmentation significative de la masse effective m^* des porteurs. La susceptibilité magnétique est de type Curie-Weiss et inclut une forte contribution χ_0 indépendante de la température bien supérieure à la contribution orbitale des ions Co^{3+} . Pour $O3-Li_{0.61}CoO_2$, nos mesures ne révèlent pas de transition de spin à 180 K mais un comportement hystérétique de la susceptibilité. Seul un faible taux de Co^{4+} participe au terme de Curie-Weiss. Au contraire, la constante de Curie de $P'3-Na_{0.62}CoO_2$ révèle un comportement métallique spin polarisé. L'effet des corrélations électroniques ($x \sim 0.6$) est également plus fort dans le cas de $P'3$ que pour le composé sodié de type P2 et de même composition. Dans les quatre cas, la pente $\partial\alpha/\partial T$ pour $T > 100$ K est renforcée par rapport au gaz d'électrons libres ce qui suggère une augmentation de m^* . Ce comportement est en accord avec l'étroitesse des bandes 3d usuellement observées pour les métaux de transition et le caractère 2D de la structure.

Ces différences de comportement sont toutefois nombreuses et trois aspects peuvent les illustrer :

- i) Les interactions Co-Co selon l'axe c sont affaiblies dans le composé au potassium à cause de l'augmentation de la distance interfeuillet Co-O-O-Co, ce qui renforce le caractère 2D du système. Pour le système $P2-Na_xCoO_2$, la distance interfeuillet augmente également lorsque x diminue. Dans ces deux cas, cet effet rend compte d'un comportement liquide de Fermi en dessous de 30 K pour $P2-Na_{0.31}CoO_2$ et 90 K pour $P2-K_4Co_7O_{14}$.
- ii) Si, pour les quatre composés, les pentes $\partial\alpha/\partial T$ sont très voisines, les valeurs de α à 300 K sont très différentes. Elle est plus élevée pour le composé sodié et a été attribuée à l'entropie de spin ($60 \mu V/K$), en accord avec le comportement Curie-Weiss de l'oxyde. Cette contribution n'est pas attendue dans le cas des composés au potassium pour lesquels la susceptibilité de Pauli suggère que la plupart des électrons sont appariés.
- iii) De plus en plus de preuves expérimentales mettent en évidence le rôle du site et de la répartition des alcalins au sein de l'interfeuillet. Les variations du potentiel Coulombien

généérées par ces deux degrés de liberté influencent les porteurs de charge pouvant aller jusqu'à leur localisation partielle. Ces paramètres exercent un contrôle des propriétés thermoélectriques et magnétiques et favorisent les corrélations électroniques. Pour les composés sodiés P2- Na_xCoO_2 ($x > 0.5$), $\chi(T)$ peut s'interpréter en distinguant deux populations de porteurs : les premiers sont itinérants et participent à χ_0 , les seconds sont localisés et participent à la contribution Curie-Weiss. Ces effets sont exacerbés pour les composés sodiés P'3 car chaque ion Na_{ef} crée un potentiel coulombien qui vient perturber l'orbitale a_{1g} d'un ion cobalt. Au contraire, dans O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$, l'interaction $\text{Li}_e^+ - \text{Co}$ est moins directe ce qui conduit à un plus faible taux de porteurs localisés. Enfin pour les composés au potassium, la diminution du nombre de sites K_f suggère également une diminution de la perturbation des sites cobalt.

Partie C : Etude des systèmes $P'3-K_{0.5}CoO_2$ et $P2-K_{0.5}CoO_2$

Introduction de la Partie C

L'évolution des propriétés électroniques de P2-Na_xCoO₂ du domaine Curie-Weiss ($x > 0.5$) à Pauli ($x < 0.5$) est marquée par une discontinuité à $x = 0.5$. A cette composition, une surstructure orthorhombique associée à l'ordre en zigzag des ions Na⁺ et commensurable avec les feuillets hexagonaux CoO₂ est observée à 300 K.^{115,156} A température ambiante, P2-Na_{0.5}CoO₂ est un *dirty* métal avec une résistivité 20 fois plus élevée que les composés avec $x \neq 0.5$. Ce composé est caractérisé par l'établissement d'un ordre antiferromagnétique à T_N , suivi de deux transitions à T_{CO} (~ 53 K) et T_3 (~ 20 K). T_N correspond à une transition métal-isolant dont le mécanisme est très discuté. (*c.f.* Chapitre C.I.).

Des échantillons polycristallins de P'3-K_{0.5}CoO₂ et monocristallins de P2-K_{0.5}CoO₂ ont été élaborés puis caractérisés par diffraction des rayons X. Watanabe *et al.* ont montré que la surstructure orthorhombique de P2-K_{0.5}CoO₂ est identique à celle du composé au sodium. Nous proposons, à l'aide d'une super-maille monoclinique, un modèle structural décrivant l'ordre potassium/lacunes du cobaltite P'3-K_{0.5}CoO₂.

Les propriétés électroniques des variétés P'3 et P2 au potassium ($x = 0.5$) sont comparées à celles de P2-Na_{0.5}CoO₂.

Chapitre C.I : Rappels sur les systèmes P2 et P'3-Na_{0.5}CoO₂

C.I.1. L'ordre des ions sodium

Huang *et al.* ont déterminé la structure du composé P2-Na_{0.5}CoO₂ à l'aide de la diffraction de neutrons et de TEM.¹⁵⁶ A 300 K, la maille est orthorhombique (Pnmm) avec les paramètres $a_s = \sqrt{3}.a_h$ et $b_s = 2.a_h$ (où a_h représente le paramètre de la maille hexagonale de base). Les ions sodium se répartissent de façon égale entre les deux sites Na_f et Na_e (*c.f.* A.II.2.2.b, p.32) et s'ordonnent en zigzag dans la direction de l'axe b_s . Cet ordre entraîne deux sites pour les ions cobalt (Figure 57) : le premier Co_f, partage une base et une arête respectivement avec les prismes Na_fO₆ et Na_eO₆ et le second Co_e, deux arêtes avec les prismes Na_eO₆. Les chaînes de Co_e et Co_f, parallèles à l'axe b_s , alternent selon la direction de l'axe a_s .

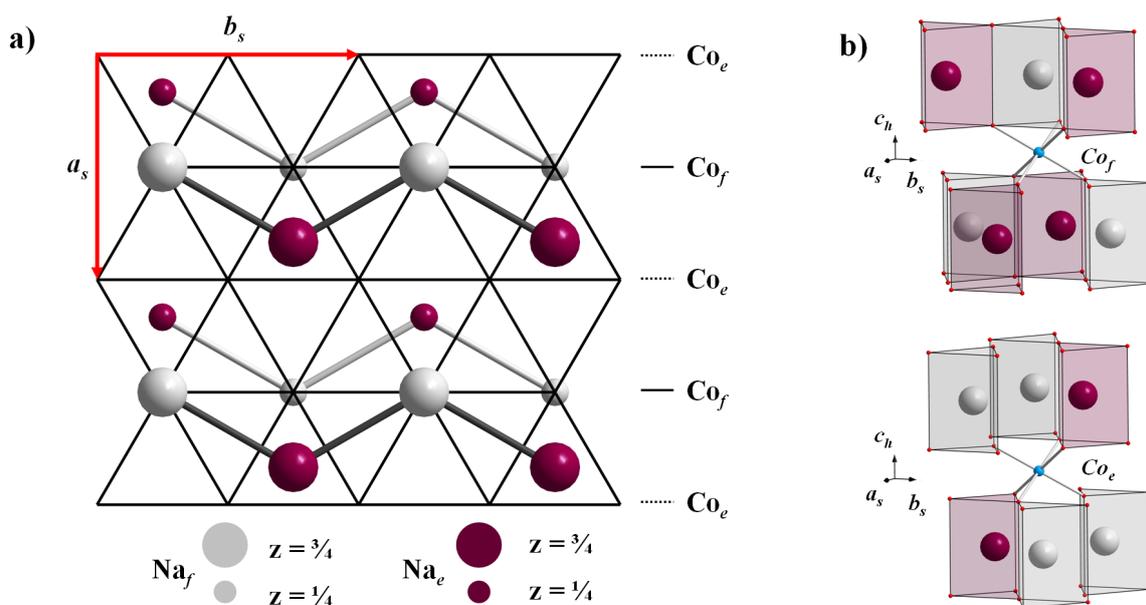


Figure 57 a) Projection selon l'axe c des sites Na_e, Na_f, Co_e et Co_f de la structure P2-Na_{0.5}CoO₂. Le sous-réseau hexagonal des ions cobalt est à la côte $z = 1/2$, les oxygènes ne sont pas représentés. b) Environnement en alcalins des octaèdres Co_eO₆ et Co_fO₆.

A l'approche de $T_N \approx 88$ K, l'analyse MET révèle une faible distorsion du réseau dont l'origine est très discutée. Pour certains, elle proviendrait de la décomposition de l'échantillon sous le faisceau d'électrons^{115,156}, alors que d'autres l'attribuent à un comportement intrinsèque (onde de densité de spin, onde de densité de charge, incommensurabilité entre les deux sous-réseaux Na⁺ et CoO₂, ...) ^{156,357}. Enfin, l'ordre cationique disparaît pour $T > 470$ K, la structure est alors décrite à l'aide de la maille hexagonale P2 classique.

Viciu *et al.*¹¹⁴ ont étudié le composé P'3-Na_{~0.51}CoO₂ sans toutefois mettre en évidence d'ordre cationique.¹¹⁴ Ils ont décrit la structure à l'aide d'une maille monoclinique, les ions Na⁺ étant distribués de façon statistique entre A_e et A_f. La distance inter-plans Co-Co est plus longue pour P'3 (≈ 5.77 Å) que pour P2 (≈ 5.56 Å).

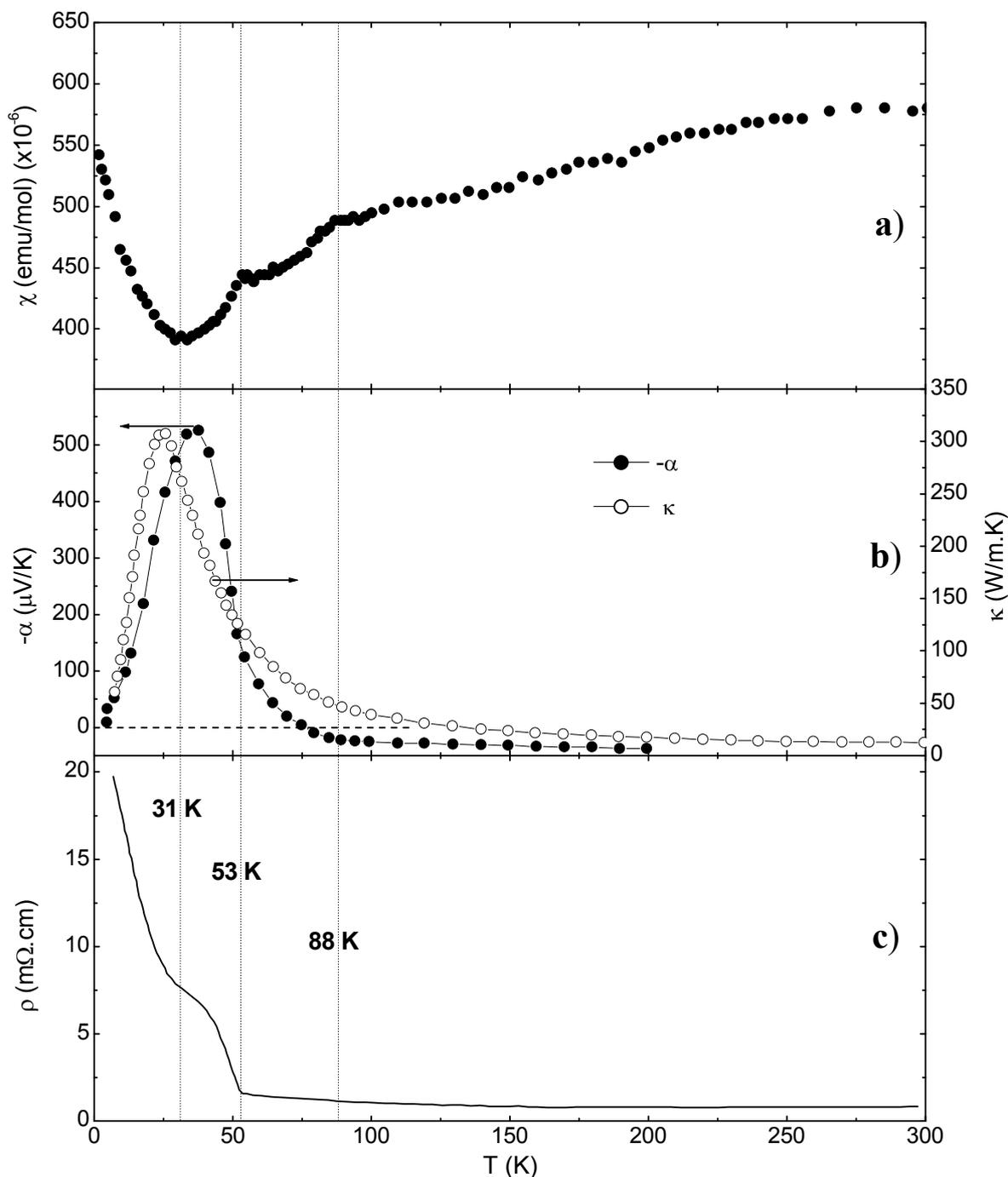


Figure 58 Evolutions des propriétés électroniques en fonction de la température de monocristaux de P2-Na_{0.5}CoO₂, dans le plan (ab) : a) χ , b) α (cercles pleins) et κ (cercles vides) et, c) ρ . (Données d'après Foo *et al.*¹⁴⁴). Les lignes verticales indiquent les positions de T_N (≈ 88 K), T_{Co} (≈ 53 K) et T_3 (≈ 31 K).

C.I.2. Evolution des propriétés physiques à l'approche de T_N et T_{CO}

Les propriétés physiques de $P2-Na_{0.5}CoO_2$ ont été très étudiées. Les évolutions des grandeurs χ , α , κ et ρ en fonction de la température, dans le plan (ab) sont représentées à la Figure 58.¹⁴⁴ Elles présentent une cascade de transition à T_N (≈ 88 K), T_{CO} (≈ 53 K) et T_3 (≈ 31 K).

A T_N , le pouvoir thermoélectrique et le coefficient de Hall changent de signe. La résistivité électrique change de pente et passe d'un régime métallique à un régime isolant ($\partial\rho/\partial T < 0$). Les variations thermiques de ces quantités augmentent rapidement en dessous de T_{CO} jusqu'à atteindre des extrémums locaux vers T_3 avec en particulier, des valeurs très élevées de α (≈ -550 $\mu V/K$) et κ (≈ 325 W/m.K).

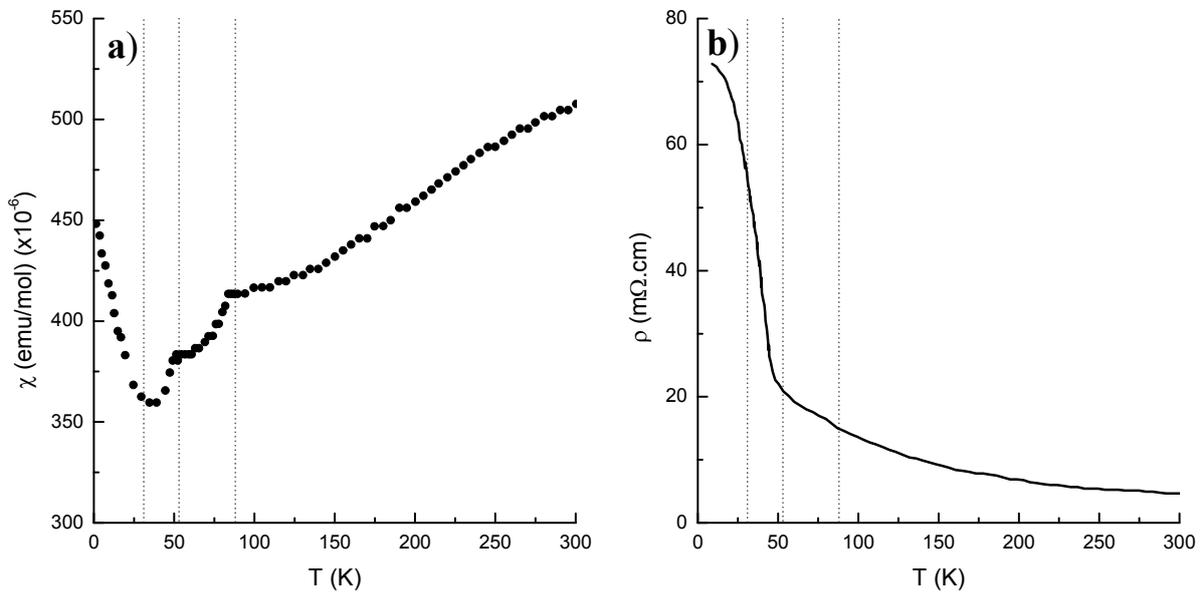


Figure 59 Evolutions de la susceptibilité magnétique (a) et de la résistivité électrique (b) en fonction de la température de monocristaux de $P'3-Na_{0.5}CoO_2$, dans le plan (ab) (Données d'après Viciu et al.¹¹⁴). Les lignes verticales indiquent les positions de T_N (≈ 88 K), T_{CO} (≈ 53 K) et T_3 (≈ 31 K).

Viciu *et al.* ont également observé les mêmes comportements de la susceptibilité magnétique et de la résistivité électrique pour des monocristaux de $P'3-Na_{\sim 0.51}CoO_2$.¹¹⁴ Malgré des différences structurales importantes, notamment la séquence d'empilement des plans CoO_2 le long de l'axe c_h , leurs mesures n'ont pas permis de mettre en évidence une différence significative des comportements de χ et ρ . L'étude des deux hydrates supraconducteurs P2 et $P'3-Na_{0.35}CoO_2 \cdot 1.3H_2O$ n'a pas, non plus, permis de mettre en évidence de différences de comportement électronique et de T_C (≈ 5 K).³⁰⁵ Les expériences de ^{59}Co -RMN montrent des évolutions similaires du champ magnétique interne induit par l'ordre antiferromagnétique, marqué entre autre par une saturation à $T < T_{CO}$, et de la quantité $(T_1T)^{-1}$ (temps de relaxation

spin-réseau). L'évolution de cette dernière est également similaire pour les composés P2-Na_{0.5}CoO₂ et P2-K_{0.5}CoO₂.³⁰⁶ La variation thermique de la résistivité électrique est toutefois plus progressive pour P'3 ; à la différence du composé P2 où un changement de pente est visible, elle augmente de façon monotone entre 300 K et T_{CO}.

C.I.3.La transition isolant-métal

Le mécanisme de la transition métal-isolant est très controversé. Il a tout d'abord été interprété en termes d'ordre de charge dans les feuillets CoO₂ induits par l'ordre des ions sodium.^{115,144,156,307,308,309} D'après ces auteurs, cette surstructure conduirait à une ségrégation de charges entre colonnes d'ions non-magnétiques Co_f³⁺ (S = 0) et d'ions magnétiques Co_e⁴⁺ (S = 1/2) (Figure 66). Toutefois, cette interprétation n'explique pas pourquoi l'ordre de charge ne se produit par pour T > T_{CO} alors que l'ordre des Na⁺ est déjà observé à température ambiante.

Récemment, Bobroff *et al.* ont proposé un mécanisme de la transition métal-isolant faisant intervenir une onde de densité de spin et/ou de densité de charge associée à la présence de vecteurs d'emboîtement (*nesting*) de la surface de Fermi hexagonale 2D.¹⁵⁹ Sur la base d'expériences de ⁵⁹Co-NMR, ils montrent que la dismutation du cobalt est seulement partielle en Co_e^{(3.5+ε)+}/Co_f^{(3.5-ε)+} avec ε ≤ 0.2. D'autres auteurs ont également apporté des arguments en faveur de ce scénario à l'aide de mesures d'ARPES et ²³Na-NMR.^{161,162,310,311} Ces résultats suggèrent qu'à T_N, seule la composante de spin s'ordonne, et que l'ordre de charge ne s'établit qu'à T_{CO}.

Cette situation n'est pas sans rappeler celle des bonzes A_xMoO₃ (A = Alcalin).³¹² Ces systèmes ont une surface de Fermi 2D présentant des vecteurs de *nesting* qui conduisent à l'établissement d'une onde de densité de charge, et à une transition métal-isolant lorsque la température diminue.³¹³

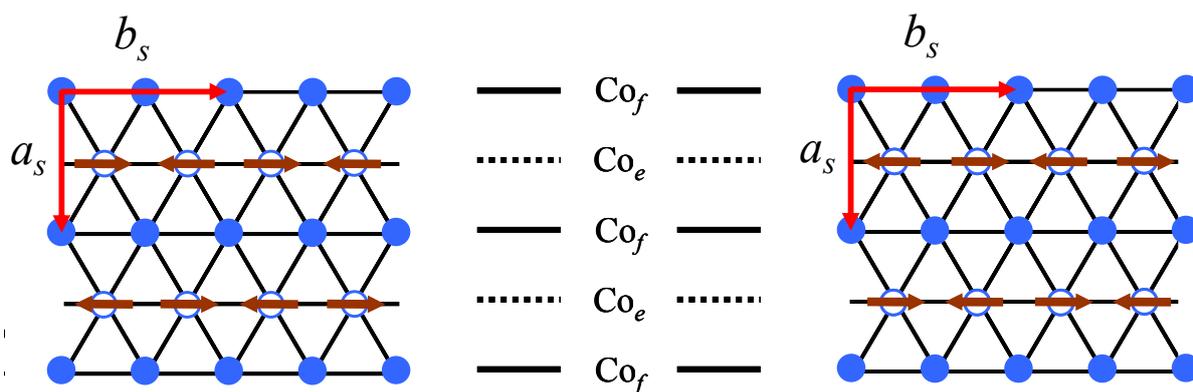


Figure 60 $z = 0$ $z = 1/4$
 Ordre magnétique au sein de deux feuillets CoO_2 adjacents dans $\text{P2-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$. Seuls les réseaux triangulaires de cobalt ($z = 0$ et $z = 1/4$) sont représentés. (Figure d'après Gašparović *et al.*¹⁶⁰)

Toutefois, l'établissement successif d'un ordre antiferromagnétique statique à grande distance en dessous de T_N (88 K) et d'un ordre de charge à T_{CO} (53 K) est accepté par tous.^{144,155,156} Sur la base d'expériences de diffraction de neutron, Gašparović *et al.* ont proposé une maille magnétique de même périodicité que la super-maille orthorhombique.¹⁶⁰ Les chaînes d'ions $\text{Co}_e^{(3.5+\varepsilon)+}$ (dans le cas le plus général $\varepsilon \leq 1$) sont couplées antiferromagnétiquement selon a_s et également selon c (Figure 60). Les moments magnétiques ne possèdent pas de composante selon c ($\leq 0.04 \mu_B$) ; ils sont orientés dans la direction de l'axe b_s et portent un moment de $0.26(2) \mu_{B/Co}$. Cette dernière est faible comparée à la valeur attendue pour un spin $1/2$ ($1 \mu_{B/Co}$), ce qui suggère la présence de fluctuations magnétiques où bien une dismutation seulement partielle des ions cobalt.

L'anomalie à T_3 est peu documentée. Mendels *et al.* ont proposé que se produise une réorientation des moments, ce qui est contredit par les études de diffraction de neutron.¹⁵⁵ Pour d'autres, le caractère peu reproductible entre échantillons de cette anomalie est attribué à des impuretés.³¹⁰

Chapitre C.II : Structure et ordre cationique

C.II.1. Elaboration et dosage chimique

C.II.1.1. Synthèse de poudres de la variété monoclinique P'3-K_{0.5}CoO₂

La synthèse directe du composé polycristallin P'3-K_{0.5}CoO₂ est réalisée par action de la potasse KOH sur l'oxyde Co₃O₄ sous courant d'oxygène. Afin de compenser l'évaporation de l'oxyde K₂O, un excès massique de 5 % de KOH est ajouté au mélange. La réaction se poursuit à 450°C pendant 15h. Ces conditions expérimentales sont analogues à celles rapportées par Delmas *et al.*⁹⁸. Afin d'éviter l'hydratation, le produit de la réaction est extrait du four à 200°C puis conservé sous atmosphère anhydre d'argon.

C.II.1.2. Synthèse de monocristaux de la variété hexagonale P2-K_{0.5}CoO₂

Un flux de potasse KOH, jouant également le rôle de réactif, a été utilisé pour synthétiser le composé P2-K_{0.5}CoO₂. La potasse est mélangée avec du cobalt métallique dans des proportions massiques de 1:10. La réaction est effectuée en creuset d'alumine sous air. Le mélange est chauffé à 600°C pendant 5 jours puis refroidit lentement à 1°C/h jusqu'à température ambiante.

Le produit de la réaction est séparé par dissolution de la potasse dans l'éthanol (~ 400 g/L à 20°C). Les plaquettes hexagonales de dimensions 2×2×0.1 mm³ sont ensuite conservées en boîte sèche (Figure 61).

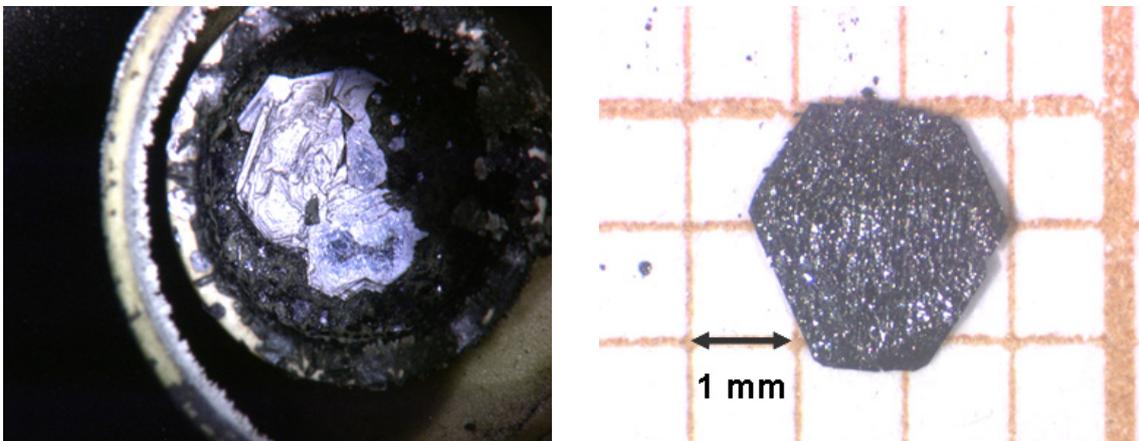


Figure 61 Cristaux du composé P2-K_{0.5}CoO₂

C.II.1.3. Dosages chimiques

Les résultats des différents dosages et analyse élémentaire pour les composés P'3 et P2-K_{0.5}CoO₂ sont rassemblés au Tableau 19. Le rapport des pourcentages atomiques du potassium et du cobalt (K/Co) a été déterminé par ICP. Ce rapport est voisin de 0.5, et légèrement plus faible dans le cas de l'échantillon polycristallin P'3. Le degré d'oxydation des ions cobalt a été déterminé par dosage iodométrique. Ce dosage ne permet pas de mettre en évidence d'écart significatif du taux en oxygène, ce dernier restant voisin de 2 dans les deux composés.

Pour les cristaux P2, il a en outre été possible de faire une analyse par microsonde WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*) des éléments K, Co et O. Une étude statistique réalisée sur 250 points conduit à la composition P2-K_{0.50(6)}Co_{1.00(3)}O_{2.00(3)} en très bon accord avec l'ICP et l'iodométrie.

Tableau 19 : Résultats de l'analyse élémentaire (ICP et WDS) et du dosage iodométrique pour les composés P'3 et P2-K_{0.5}CoO_{2-δ}.

Analyse ICP						
	K		Co		K/Co	
	% m théor.	% m exp.	% m théor.	% m exp.	K/Co théor.	K/Co exp. (±0.01)
P'3-K _{0.5} CoO ₂	17.69	15.97	53.34	49.53	0.50	0.49(1)
P2-K _{0.5} CoO ₂	17.69	16.41	53.34	50.02	0.50	0.50(1)

Iodométrie				
	Coⁿ⁺		2-δ	
	n théor.	n exp.	2-δ théor.	2-δ exp.
P'3-K _{0.5} CoO ₂	3.50+	3.40(5)+	2	1.95(2)
P2-K _{0.5} CoO ₂	3.50+	3.45(5)+	2	1.98(2)

WDS						
	K		Co		O	
	% at théor.	% at exp. (σ)	% at théor.	% at exp. (σ)	% at théor.	% at exp. (σ)
P2-K _{0.5} CoO ₂	14.29	14.33 (1.59)	28.57	28.72 (0.86)	57.14	57.30 (0.72)

C.II.2. Caractérisation structurale de la variété monoclinique P'3-K_{0.5}CoO₂

C.II.2.1. Description statistique

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X du composé P'3-K_{0.5}CoO₂ montre que l'empilement des couches d'oxygènes est du même type que pour P'3-Na_{0.62}CoO₂

(AABBCC...). Le dédoublement de certaines réflexions révèle la présence d'une distorsion monoclinique. A l'exception de quelques raies situées entre $2\theta = 25^\circ$ et 45° , le diffractogramme X de P'3-K_{0.5}CoO₂ s'indexe dans le système monoclinique (groupe d'espace C2/m) avec les paramètres $a_m = 4.9037(6)$ Å, $b_m = 2.8281(3)$ Å, $c_m = 6.4172(5)$ Å et $\beta = 104.06(1)^\circ$.

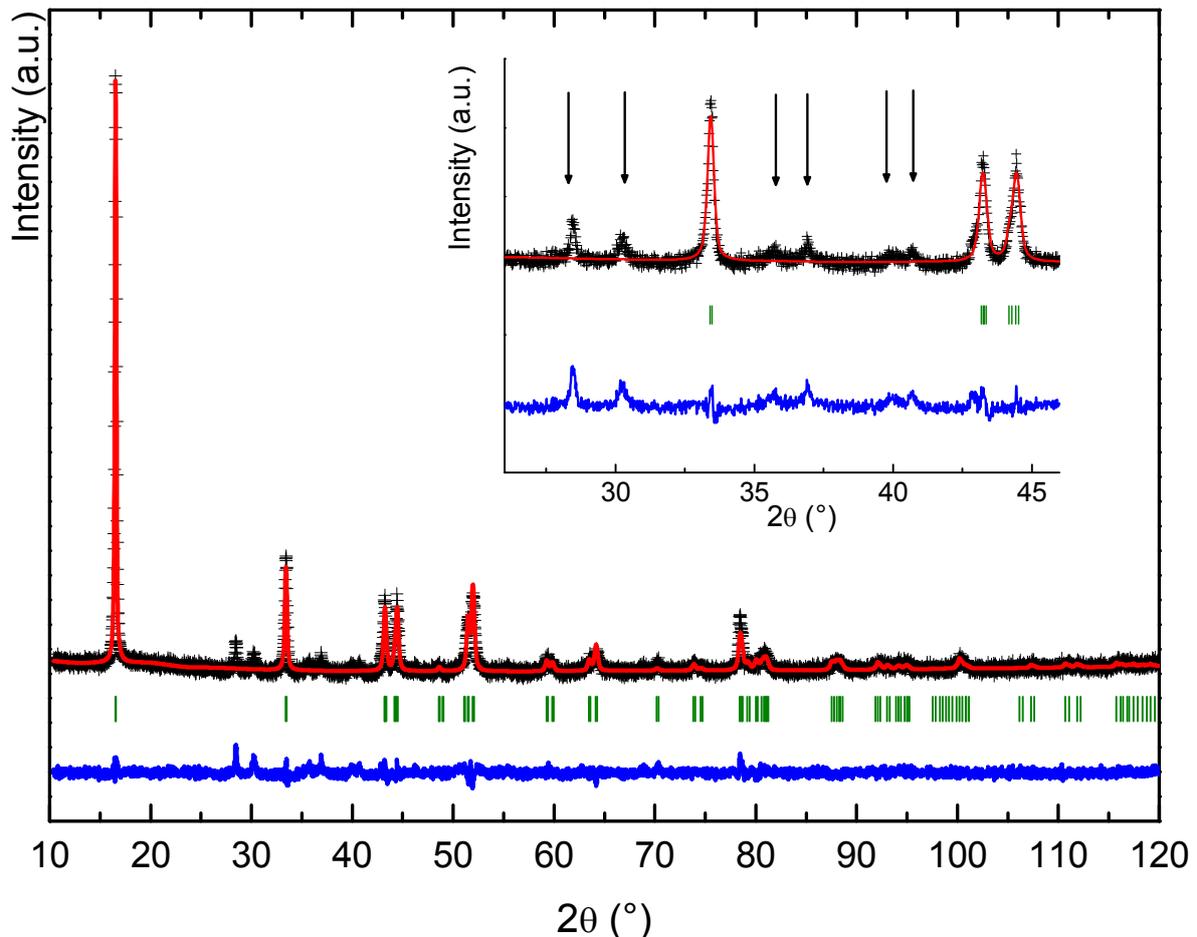


Figure 62 *Diagramme de diffraction X sur poudre expérimental (croix) et calculé (trait continu) du composé P'3-K_{0.5}CoO₂ en considérant une distribution statistique des ions potassium en sites 4i. Insert : les pics indiqués par une flèche ne sont pas indexés à l'aide de la maille monoclinique classique.*

Viciu *et al.* ont proposé un modèle structural pour le composé P'3-Na_{0.5}CoO₂ fondé sur une distribution statistique du sodium au sein de l'interfeuillet¹¹⁴. Ce modèle structural diffère de celui de P'3-Na_{0.62}CoO₂ uniquement par le site prismatique occupé par l'alcalin qui passe de 8j (x,y,z) pour le composé $x = 0.62$ à 4i (x,0,z) pour $x = 0.5$. Le cobalt occupe un site 2a et l'oxygène un site 4i. Un affinement préliminaire à l'aide de ce modèle conduit à $R_{\text{Bragg}} = 8.35\%$. Le résultat de l'affinement Rietveld à l'aide de ces positions atomiques est donné à la Figure 62 et au Tableau 20. L'affinement conduit à des distances cobalt-oxygène

courtes ($2 \times 1.811(9)$ Å et 4×1.843 Å) et inférieures aux distances moyennes observées dans O'3-Li_{0.5}CoO₂ (1.914 Å)¹¹¹ et P2-Na_{0.5}CoO₂ (1.895 Å)¹⁵⁶.

Tableau 20 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase P'3-K_{0.5}CoO₂ en considérant une distribution statistique des ions potassium au sein d'une maille monoclinique conventionnelle.

Paramètres de maille						
S.G. : C2/m (Z = 2)						
$a_m = 4.9037(6)$ Å – $b_m = 2.8281(3)$ Å – $c_m = 6.4172(5)$ Å – $\beta = 104.06(1)^\circ$						
Positions atomiques						
Atom	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	S.O.F.
K	4i	0.803(3)	0	0.499(2)	0.7(3)	0.25
Co	2a	0	0	0	0.8(2)	1
O	4i	0.371(2)	0	0.133(1)	0.5(2)	1
Facteurs de reliabilité conventionnels						
$cR_{wp} = 25.5$ % – $cR_{exp} = 19.05$ % – $\chi^2 = 1.80$ – $R_{Bragg} = 8.35$ %						

C.II.2.2. L'ordre potassium/lacunes

Le doublement du paramètre b_m permet de rendre compte des réflexions dans le domaine 25° - 45° qui n'étaient pas indexées par le précédent modèle. Les paramètres de la super-maille ($\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s, \mathbf{c}_m$) et ceux de la sous-maille monoclinique ($\mathbf{a}_m, \mathbf{b}_m, \mathbf{c}_m$) sont reliés par la matrice de passage :

$$(\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s, \mathbf{c}_m) = (\mathbf{a}_m, \mathbf{b}_m, \mathbf{c}_m) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 47$$

Les indexations (h,k,l) correspondant aux réflexions de Bragg sont indiquées sur la Figure 63. La présence des réflexions (-102), (120), (-121) et (-122) n'autorise plus le groupe d'espace C2/m où $h + k = 2n$. Le nouveau groupe d'espace monoclinique autorisant ces réflexions est P2₁/m. Le Tableau 21 donne le résultat de l'affinement Rietveld de la phase P'3-K_{0.5}CoO₂. Les positions atomiques du cobalt et de l'oxygène sont déduites à l'aide de la relation 47 : les atomes de cobalt sont distribués entre deux sites indépendants 2a (0,0,0) et 2e (x, ¼, z avec $x \sim \frac{1}{2}$ et $z \sim 0$) ; les atomes d'oxygène se répartissent en trois positions indépendantes avec O1 et O2 occupant des sites 2e (x, ¼, z) et O3 un site 4f (x,y,z). Un affinement préliminaire en utilisant ces positions conduit à une valeur de $R_{Bragg} \sim 20$ % en fixant les facteurs d'agitation thermique à 1 Å². Le calcul de la carte de Fourier différentielle montre que les ions potassium sont uniquement situés en une position 2e (x, ¼, z avec $x \sim \frac{2}{3}$ et $z \sim \frac{1}{2}$) occupée à 100 %. La Figure 63 montre les profils expérimentaux et calculés à partir de ce modèle structural.

L'affinement de la structure en utilisant ces positions conduit à des facteurs de reliabilité cR_{wp} et cR_{exp} élevés à cause d'une mauvaise statistique de comptage. Il n'a pas été possible d'améliorer le rapport signal/bruit notamment à cause de la fenêtre de l'enceinte hygrosopique (diffusion importante des RX) et de la mauvaise cristallinité du produit (pics de diffraction relativement larges). Le coefficient d'agitation thermique du cobalt est faiblement négatif bien que toutefois inférieur à la précision du calcul. La valeur acceptable de $R_{Bragg} = 8.45\%$ montre un bon accord entre le modèle et l'expérience. Toutes les positions atomiques sont occupées à 100 % ce qui conduit au composé défini KCo_2O_4 que nous appellerons par la suite P'3-K_{0.5}CoO₂.

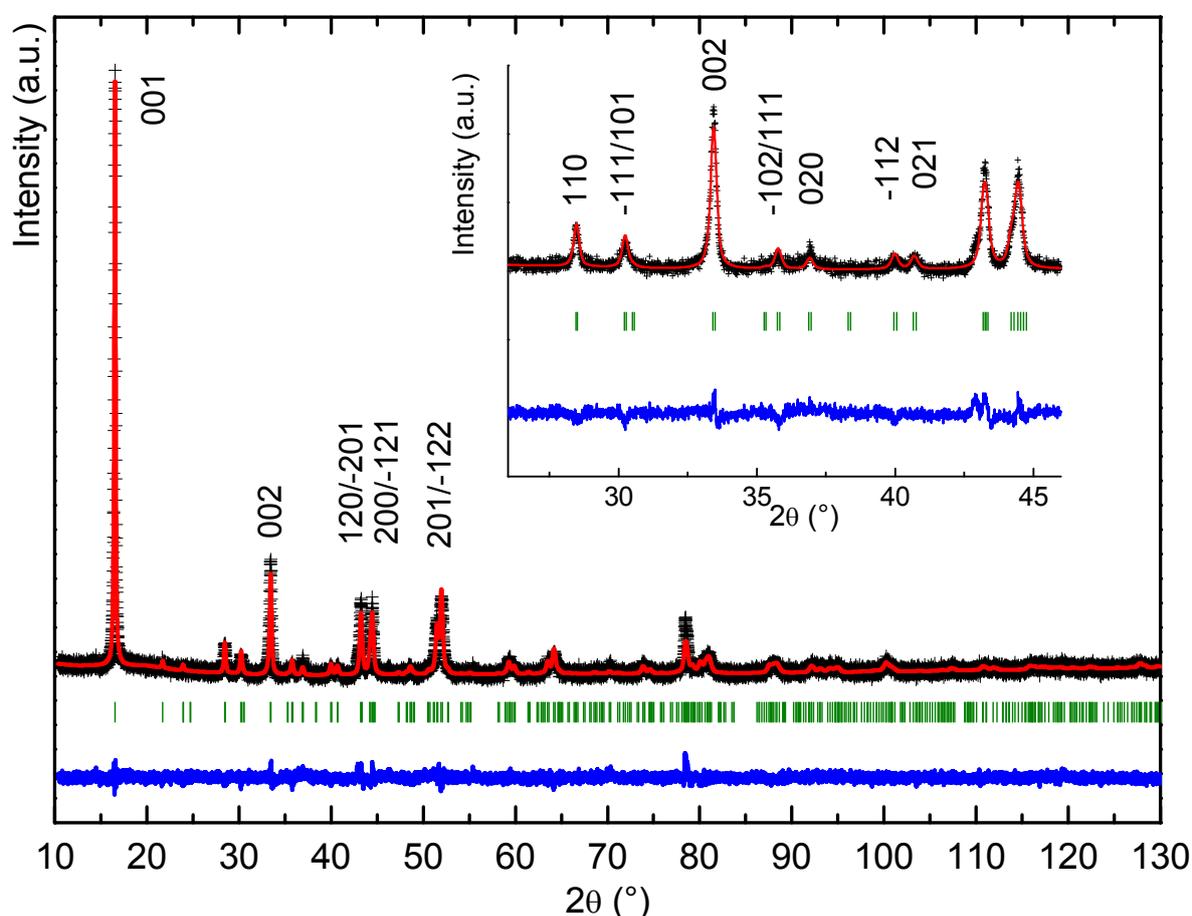


Figure 63 *Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre expérimental (croix) et calculé (trait continu) du composé P'3-K_{0.5}CoO₂ à l'aide de la super-maille. Insert : détail des pics de surstructure.*

Tableau 21 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase P'3-K_{0.5}CoO₂ à l'aide de la super-maille monoclinique.

Paramètres de maille						
S.G. : P2 ₁ /m (Z = 2)						
$a_s = 4.9032(4) \text{ \AA} - b_s = 5.6553(4) \text{ \AA} - c_s = 6.4164(4) \text{ \AA} - \beta = 104.063(5)^\circ$						
Positions atomiques						
Atom	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	S.O.F.
K _{ef}	2e	0.688(2)	¼	0.503(1)	3.1(2)	1
Co _e	2a	0	0	0	0.0(1)	1
Co _f	2e	0.503(1)	¼	-0.010(1)	=B(Co _e)	1
O1	2e	0.130(2)	¼	0.868(2)	0.9(1)	1
O2	2e	0.870(2)	¼	0.132(2)	=B(O1)	1
O3	4f	0.371(2)	0.014(3)	0.137(2)	=B(O1)	1
Facteurs de reliabilité conventionnels						
$cR_{wp} = 27.6 \% - cR_{exp} = 23.07 \% - \chi^2 = 1.43 - R_{Bragg} = 8.45 \%$						

Les distances interatomiques entre premiers voisins sont listées au Tableau 22. La maille élémentaire est constituée d'octaèdres CoO₆ reliés par leurs arêtes et d'ions potassium cristallographiquement ordonnés dans l'interfeuillet. Les atomes de potassium occupent des sites prismatiques et partagent à la fois une face et trois arêtes avec les octaèdres CoO₆ adjacents.

Tableau 22 : Distances interatomiques entre premiers voisins de P'3-K_{0.5}CoO₂.

Distances Co-O	
Co _e	Co _f
Co _e -O1 : 2×1.840(8) Å	Co _f -O1 : 1×1.805(11) Å
Co _e -O2 : 2×1.840(8) Å	Co _f -O2 : 1×1.810(10) Å
Co _e -O3 : 2×1.820(9) Å	Co _f -O3 : 2×1.842(16) Å
	Co _f -O3 : 2×1.874(16) Å
Moyenne des distances Co _e -O : 1.833(9) Å	Moyenne des distances Co _f -O : 1.837(16) Å
Moyenne des distances Co-O : 1.835(16) Å	
Distances K-O	
K-O _e	K-O _f
K-O _e : 1×2.777(12) Å	K-O _f : 1×2.741(16) Å
K-O _e : 2×2.821(16) Å	K-O _f : 2×2.818(14) Å
Moyenne des distances K-O _e : 2.806(16) Å	Moyenne des distances K-O _f : 2.792(16) Å
Moyenne des distances K-O : 2.799(16) Å	
Distance K-K	3.368(6) Å
Epaisseur moyenne du feuillet CoO ₂	1.671 Å
Epaisseur moyenne de l'interfeuillet KO ₂	4.554 Å

L'octaèdre Co_fO₆ partage une face et une arête avec les prismes K_eO₆, l'ion Co_f est légèrement déplacé du centre de l'octaèdre afin d'augmenter la distance K-Co et ainsi diminuer les répulsions électrostatiques. L'amplitude de ce déplacement est en accord avec celle prédite par Roger *et al.*¹¹⁹ Les distances moyennes Co-O sont courtes par rapport aux distances moyennes observées dans O'3-Li_{0.5}CoO₂ (1.914 Å)¹¹¹ et P2-Na_{0.5}CoO₂ (1.895 Å)¹⁵⁶. La Figure 64 montre l'évolution de la distance Co-O en fonction de la distance interfeuillet AO₂ de ces trois composés. La diminution de la distance Co-O lorsque la distance AO₂ augmente pourrait traduire l'augmentation de la covalence des feuillets CoO₂ avec l'augmentation de l'espace interfeuillet[†] comme suggéré par Delmas *et al.*¹²⁴.

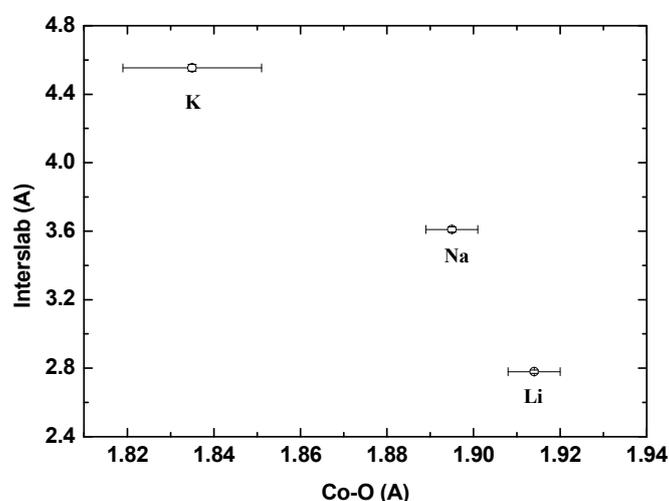


Figure 64 Evolution de la distance interfeuillet AO₂ en fonction de la distance Co-O pour O'3-Li_{0.5}CoO₂, P2-Na_{0.5}CoO₂ et P'3-K_{0.5}CoO₂.

C.II.3. Caractérisation structurale des cristaux de la variété hexagonale P2-K_{0.5}CoO₂

L'hygroscopicité des cristaux a rendu impossible l'étude de cristaux de taille adaptée à la diffraction X dans les conditions expérimentales à notre disposition. Quelques cristaux ont été finement broyés en boîte à gants avec de la silice amorphe afin de diminuer l'orientation préférentielle.

Le composé P2-K_{0.5}CoO₂ est isotype du composé P2-Na_{0.5}CoO₂ dont la structure a été déterminée par Huang *et al.*¹⁵⁶. L'ordre des ions sodium entraîne une surstructure orthorhombique en $\sqrt{3}.a_h \times 2.b_h \times c_h$ où l'indice « h » se rapporte à la maille hexagonale.

[†] Ainsi qu'en terme de liaisons concurrentielles, les liaisons A-O devenant de plus en plus ioniques en passant du lithium au potassium.

Watanabe *et al.*³¹⁴ ont été les premiers à élaborer puis caractériser le cobaltite de potassium P2-K_{0.5}CoO₂. La Figure 65 représente le diagramme de diffraction X des cristaux broyés ainsi que les positions de Bragg de la maille orthorhombique. Les pics de surstructure sont clairement visibles entre 25° et 45° et sont indexés dans le groupe d'espace Pnmm à l'aide des paramètres de maille $a_s = 4.9082(6)$ Å, $b_s = 5.6548(7)$ Å et $c_h = 12.438(3)$ Å. Ces paramètres sont en très bon accord avec ceux de Watanabe *et al.*³¹⁴. Les positions atomiques déterminées à 423 K par ces mêmes auteurs sont données au Tableau 23.

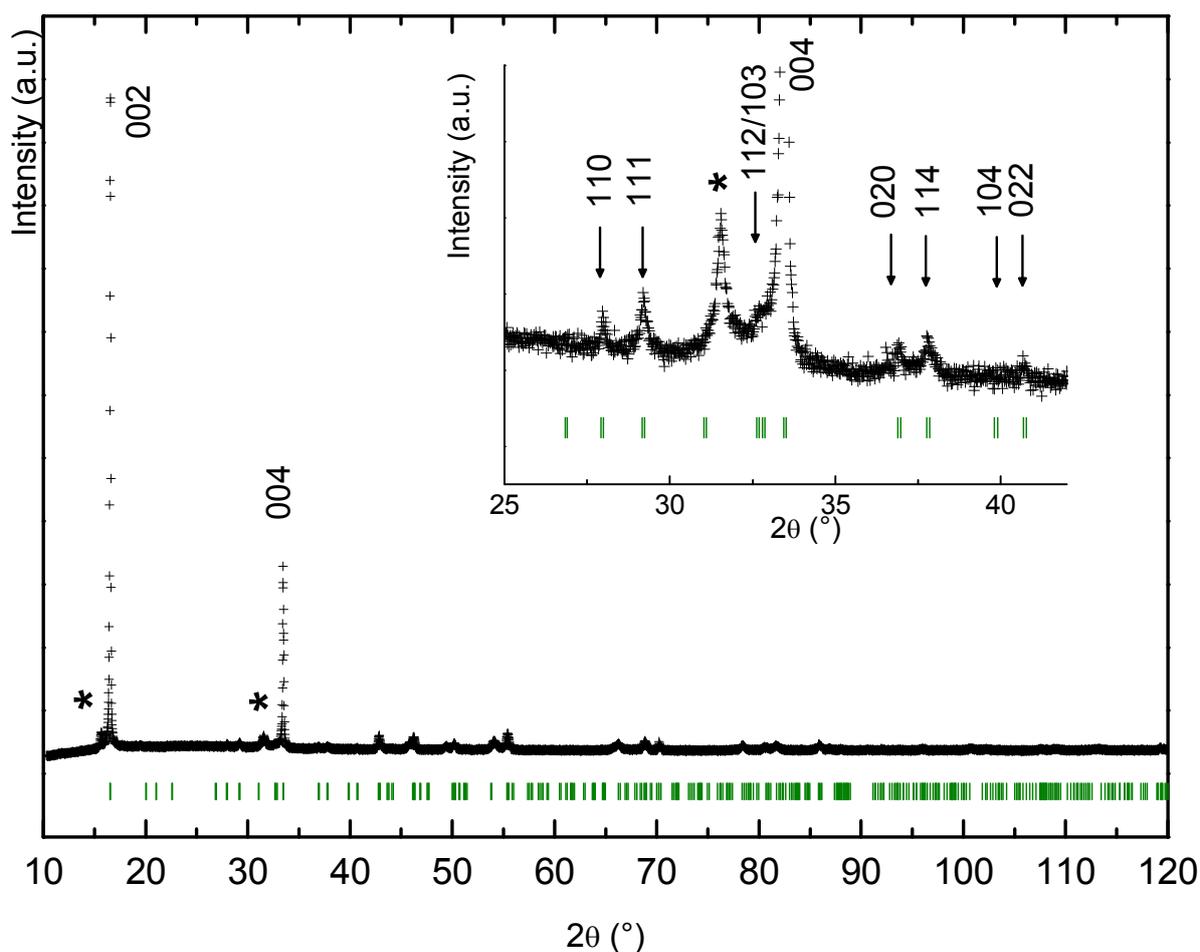


Figure 65 Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre expérimental (croix) et positions de Bragg (trait verticaux) du composé P2-K_{0.5}CoO₂ à l'aide du modèle proposé par Watanabe *et al.*³¹⁴. Insert : détail des pics de surstructure de la maille orthorhombique. Les pics indiqués par une étoile sont attribués aux réflexions (00l) d'un hydrate K_xCoO₂·yH₂O ($x \sim 0.4$ et $y \sim 0.3$).

Tableau 23 : Modèle structural proposé à 423 K par Watanabe *et al.*³¹⁴ pour le composé P2-K_{0.5}CoO₂.

Atome	Site	x	y	z	S.O.F.
K _f	2b	0.970(2)	1/4	3/4	1
K _e	2a	0.350(2)	3/4	3/4	1
Co _f	4f	0	1/4	0	1
Co _e	4d	1/2	0	0	1
O1	4f	1/3	1/4	0.0772(6)	1
O2	4f	1/3	3/4	0.0757(6)	1
O3	8g	5/6	0	0.0785(3)	1

Les pics marqués par une étoile sont attribués aux réflexions (002) et (004) d'une impureté lamellaire et leurs distances réticulaires conduisent à $c \approx 13.80 \text{ \AA}$. Ces réflexions indiquent la présence en faible quantité d'un composé hydraté $K_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.4$ et $y \sim 0.3$)^{315,316}. Le rapport des intensités des pics (004) de l'hydrate et de P2-K_{0.5}CoO₂ est d'environ 0.05. L'impureté hydratée s'est probablement formée lors de l'extraction des cristaux. Sa présence pourrait expliquer la marge d'erreur importante sur le dosage du potassium obtenue au cours de l'analyse par WDS.

C.II.4. Représentation des structures P'3 et P2-K_{0.5}CoO₂

Les structures P'3 et P2 se différencient par l'empilement des couches d'oxygènes. Dans P'3, l'empilement de type AABBCc définit un site prismatique unique K_{ef} dont l'une des bases partage une face et l'autre trois arêtes avec les octaèdres des plans CoO₂. Dans P2, l'empilement AABB définit deux sites prismatiques accessibles K_e et K_f dont le premier ne partage que des arêtes avec les octaèdres CoO₆ et le second que des faces avec les octaèdres CoO₆. L'ordre cationique dans le plan (*ab*) est illustré à la Figure 66 pour les deux types d'empilements. Cet ordre conduit à deux sites cristallographiques Co_f et Co_e différents pour le cobalt et distribués en chaînes parallèles à l'axe *b*_s. Pour P2, K_e et K_f relient donc respectivement les chaînes de Co_eO₆ et de Co_fO₆ alors que pour P'3, K_{ef} partage ses bases d'un côté avec une chaîne Co_eO₆ et de l'autre côté une chaîne Co_fO₆.

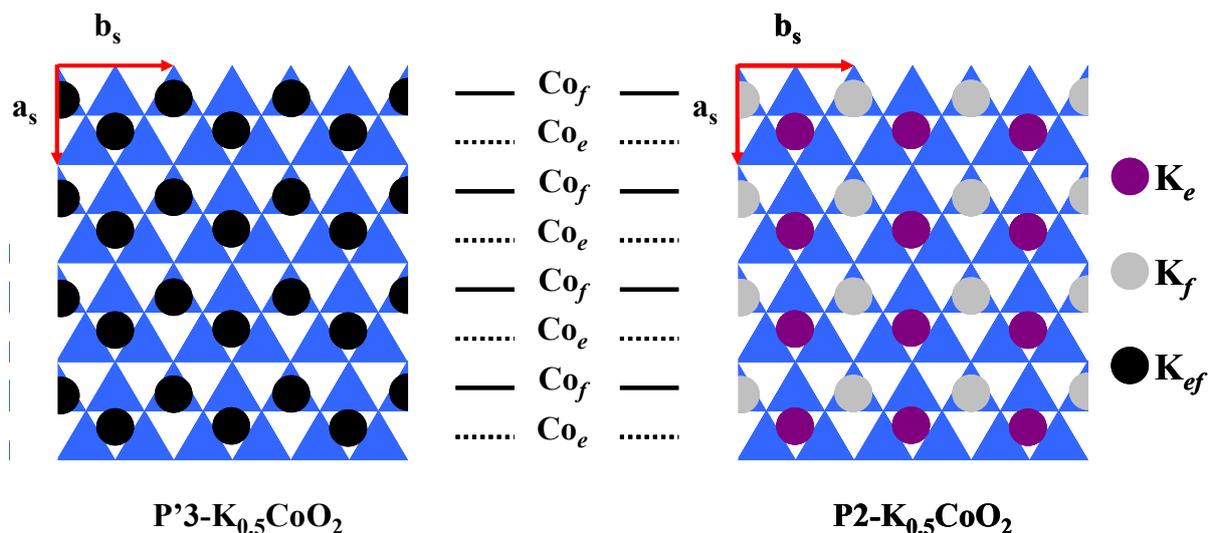


Figure 66 *Ordre potassium/lacunae des composés P'3-K_{0.5}CoO₂ et P2-K_{0.5}CoO₂. Les indices e et f indiquent les sites octaédriques des ions cobalt et prismatiques des ions potassium qui partagent leurs faces (f) ou bien les arêtes (e) Les triangles bleus représentent les faces partagées par les prismes KO₆ et les octaèdres CoO₆.*

Les empilements des ions cobalt selon l'axe *c* des phases P2 et P'3 sont également différents (Figure 67 et Figure 68). Dans P2, les ions cobalt occupent les sites C de l'empilement hexagonal compact, les coordonnées (x,y) des Co situés aux côtes $z=0$ et $\frac{1}{2}$ sont donc identiques. Pour P'3, la séquence d'empilement des ions cobalt est ACBA...

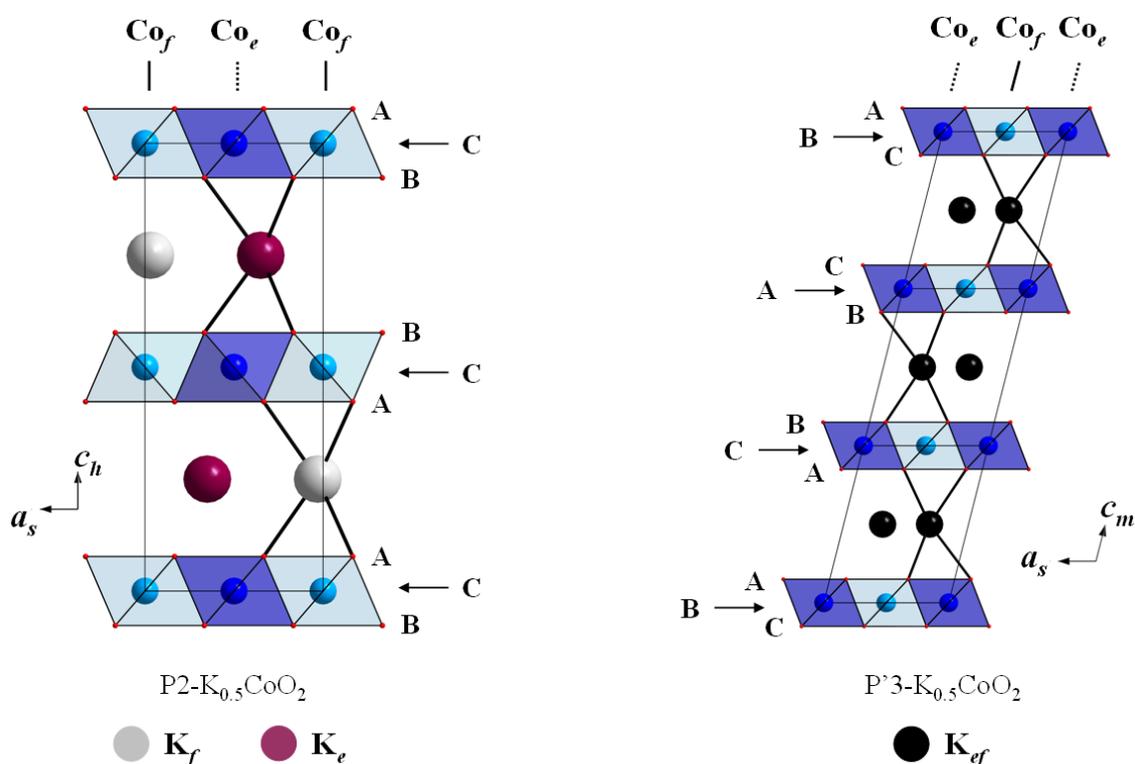


Figure 67 *Structure des composés P'3 et P2-K_{0.5}CoO₂ projetée selon l'axe b_s. Les ions cobalt occupent successivement les sites ACBA pour P'3 et uniquement le site C pour P2. Les octaèdres Co_eO₆ sont de couleur foncée et s'ordonnent en lignes parallèlement aux directions des axes c_h et c_m.*

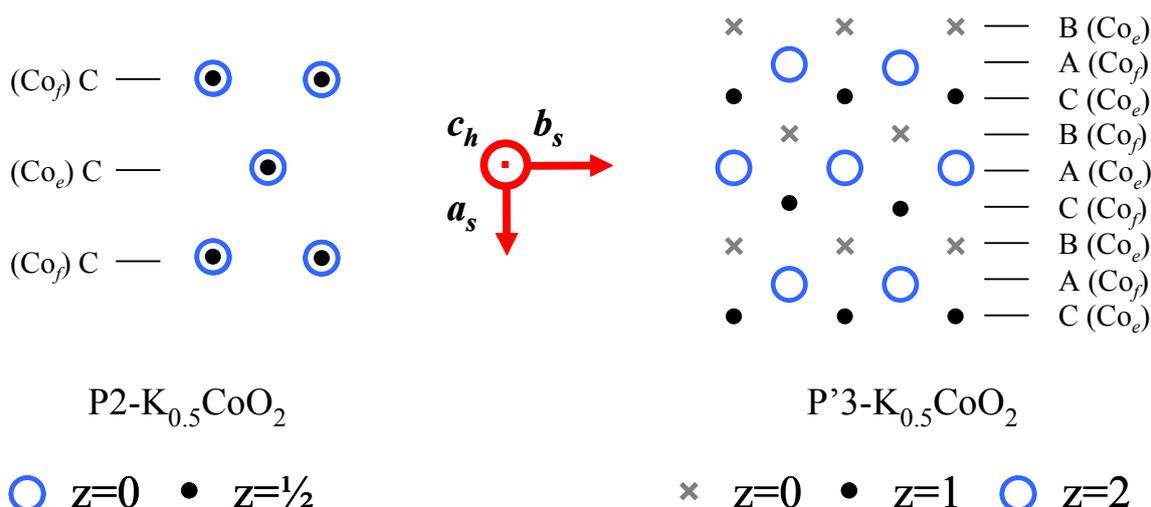


Figure 68 Empilement des ions cobalt au sein de deux feuillets CoO_2 adjacents dans les composés P2 et P'3- $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ en projection selon l'axe c_h .

Les distances Co-Co intra et inter-plans pour les composés O'3-Li_{0.5}CoO₂¹¹¹, P'3 et P2-Na_{0.5}CoO₂^{156,114} et P'3 et P2-K_{0.5}CoO₂ sont données au Tableau 24.

L'augmentation de la taille de l'alcalin conduit à une forte augmentation des distances $(\text{Co-Co})_c$ entre feuillets CoO_2 alors que la distance dans le plan varie peu. Les distances interfeuillelet sont en outre plus longues dans P'3-K_{0.5}CoO₂ (≈ 6.42 Å) que dans P2-K_{0.5}CoO₂ (≈ 6.20 Å), cet écart (≈ 0.22 Å) étant le même que celui observé pour les composés sodiés P'3 et P2-Na_{0.5}CoO₂. Les distances interfeuillelets KO₂ dans P'3 et P2 (4.554 Å et 4.358 Å) sont également supérieures aux distances interfeuillelets NaO₂ (3.628 Å et 3.610 Å) et LiO₂ (2.779 Å).

Tableau 24 : Distances Co-Co moyennes dans le plan (ab) et entre feuillets CoO_2 et distance AO₂ pour les composés O'3-Li_{0.5}CoO₂¹¹¹, P'3 et P2-Na_{0.5}CoO₂^{156,114} et P'3 et P2-K_{0.5}CoO₂.

Composé	$d_{\text{Co-Co}}$ dans le plan (Co-Co) _(ab) (Å)	$d_{\text{Co-Co}}$ inter-plan (Co-Co) _c (Å)	d_{AO_2} (Å)
O'3-Li _{0.5} CoO ₂	2.808	4.81	2.779
P'3-Na _{0.5} CoO ₂	2.817	5.77	3.628
P'3-K _{0.5} CoO ₂	2.829	6.42	4.554
P2-Na _{0.5} CoO ₂	2.815	5.56	3.610
P2-K _{0.5} CoO ₂	2.831	6.20	4.358

Ces différences structurales suggèrent des conséquences importantes sur la dimensionnalité des interactions et de leur amplitude dans la direction c . Si les chaînes Co_e et Co_f alternent dans la direction de l'axe a , ce n'est pas le cas selon les axes c_h (P2) et c_m (P'3) où le type

d'ions Co est conservé. Les ions Co de deux feuillets CoO₂ sont superposés pour P2, ce qui n'est pas le cas pour P'3 (Figure 68). Pour cette dernière, les chaînes Co_{*i*} (*i* = *e,f*) sont équidistantes des chaînes Co_{*e*} et Co_{*f*} des feuillets CoO₂ adjacents.

Chapitre C.III : Ordre magnétique et transition métal-isolant

C.III.1. Mesure des propriétés de transport et électroniques

Les mesures de la susceptibilité magnétique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité électrique des monocristaux de P2-K_{0.5}CoO₂ et de la poudre de P'3-K_{0.5}CoO₂ sont respectivement présentées aux Figure 69 (p.132) et Figure 70 (p.133).

Les cristaux de P2-K_{0.5}CoO₂ ont été caractérisés dans le plan (*ab*) à l'aide de l'option TTO (« Thermal Transport Option ») du PPMS²⁰⁷ qui permet de mesurer simultanément α , ρ et κ .^{317,318} Le comportement des poudres reflète essentiellement le comportement du plan (*ab*) par suite de la morphologie en plaquettes des cristallites, ce qui permettra une comparaison qualitative des résultats entre poudre et cristaux.⁷⁴ La conductivité thermique κ et la magnétorésistance des monocristaux P2 sera étudiée au paragraphe C.III.3 (p.147).

Les mesures de α , ρ et χ révèlent des accidents très marqués à ~ 60 K et ~ 20 K pour les cristaux P2 et à ~ 57 K et ~ 20 K pour la poudre P'3. Ces deux accidents sont désignés par T_N (~ 60 K) et T_{CO} (~ 20 K). La troisième transition à T_3 (~ 11 K) sera traitée séparément (*cf.* C.III.3.1.).

C.III.1.1. Résistivité électrique : transition isolant-métal

Dans les deux cas, la résistivité suit un régime métallique entre 400 K et 100 K. Ce régime est suivi au refroidissement, d'une augmentation de ρ à T_N (~ 60 K). L'augmentation de ρ se poursuit de façon monotone pour P'3-K_{0.5}CoO₂ alors qu'elle s'accélère rapidement pour P2-K_{0.5}CoO₂ en dessous de T_{CO} (~ 20 K). Les cristaux sont également caractérisés par un accident à T_3 (~ 11 K).

Les augmentations successives de ρ pour $T < T_N$ et $T < T_{CO}$ sont compatibles avec l'établissement d'ondes de densité de spin annoncées par des vecteurs de *nesting* comme l'a suggéré Bobroff *et al.*¹⁵⁹ Les portions de la surface de Fermi tronquées par les ouvertures de gap dues aux ondes de densité de spin ne contribuent plus à la conductivité électrique. Il en résulte une augmentation rapide pour $T < T_N$ et $T < T_{CO}$ de la résistivité électrique par la diminution successive de la concentration en porteurs.³¹³ Ce type de mécanisme a été très étudié dans le cas du chrome et des bronzes A_xMoO_3 .^{319,320}

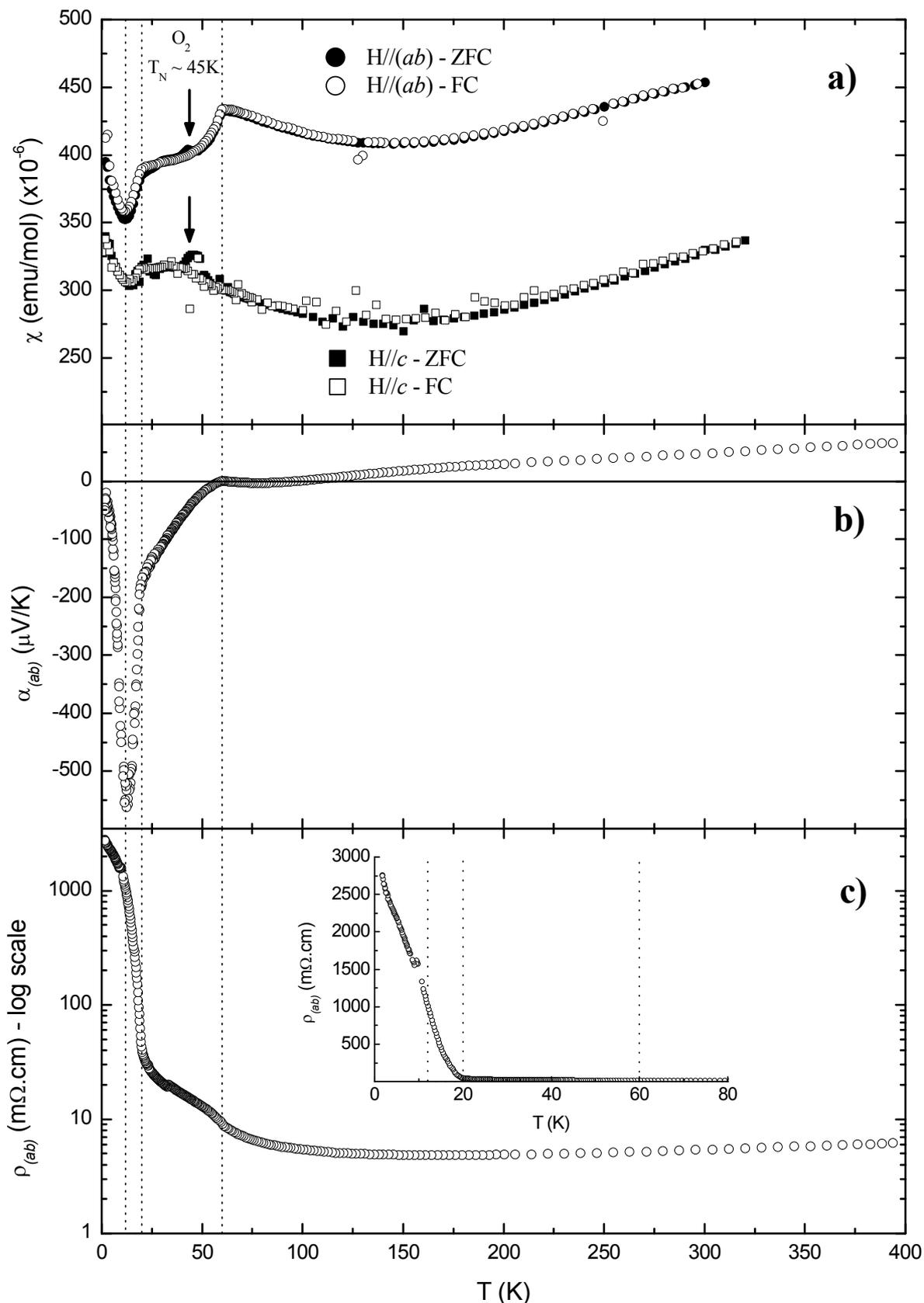


Figure 69 Monocristaux de $P2-K_{0.5}CoO_2$. Evolution en température de la susceptibilité magnétique pour $H//ab$ et $H//c$ en Zero Field Cooled (ZFC) et Field Cooled (FC) (a), du pouvoir thermoélectrique dans le plan (ab) (b) et, de la résistivité électrique dans le plan (ab) (c). Les lignes verticales sont des guides et indiquent T_N (~ 60 K), T_{CO} (~ 20 K) et T_3 (~ 12 K).

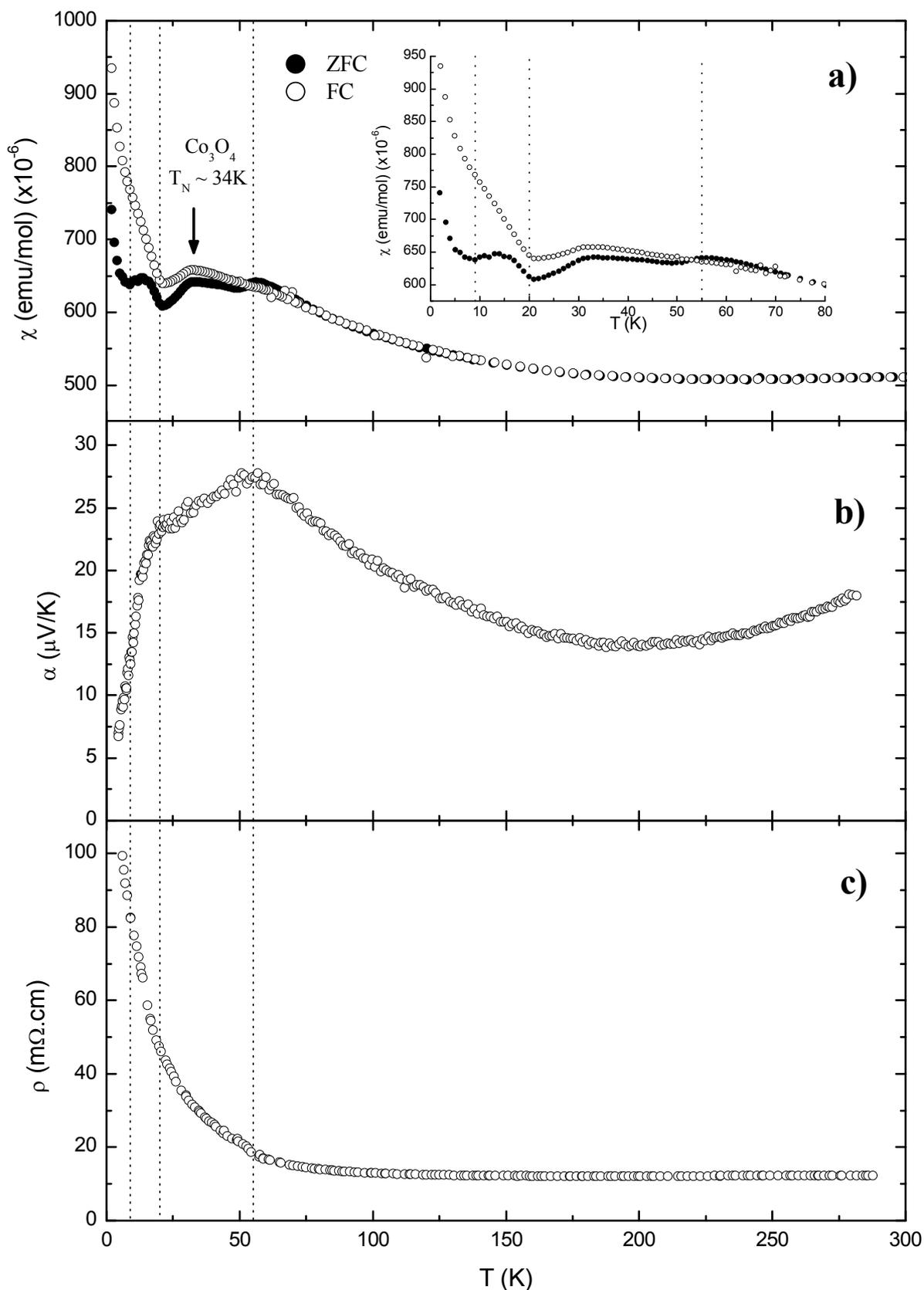


Figure 70 Poudre de P'3-K_{0.5}CoO₂. Evolution en température de la susceptibilité magnétique en Zero Field Cooled (ZFC) et Field Cooled (FC) (a), du pouvoir thermoélectrique (b) et, de la résistivité électrique (c). Les lignes verticales sont des guides et indiquent T_N ($\sim 57\text{ K}$), T_{CO} ($\sim 20\text{ K}$) et T_3 ($\sim 9\text{ K}$).

C.III.1.2. Pouvoir thermoélectrique

Les pouvoirs thermoélectriques des composés P'3 et P2-K_{0.5}CoO₂, sont très différents. Les variations thermiques sont caractérisées par des points anguleux à T_N (~ 60 K) et T_{CO} (~ 20 K). Le pouvoir thermoélectrique de P2-K_{0.5}CoO₂ se distingue par un changement de signe à T_N et par une valeur très négative de $-600 \mu\text{V/K}$ à T_3 (~ 11 K). Dans les deux cas, l'évolution du pouvoir thermoélectrique à basse température (comportement quasi-linéaire et limite finie lorsque $T \rightarrow 0$ K) révèle une densité d'état $g(E)$ finie au niveau de Fermi. Le comportement de la phase isolante en dessous de T_{CO} est plutôt celui attendu dans le cas d'un isolant de localisation que dans le cas d'un isolant de bande.

C.III.1.3. Susceptibilité magnétique

La caractérisation magnétique des monocristaux P2-K_{0.5}CoO₂ a pu être conduite à la fois dans le plan (ab) et selon l'axe c . L'aimantation en fonction du champ est linéaire pour les deux directions (Figure 71). Les comportements ZFC et FC sont identiques à l'exception d'une anomalie à 45 K attribuée à la transition antiferro-paramagnétique de l'oxygène³²¹ qui provient de la contamination de la chambre de mesure du MPMS³²². Entre 300 K et 100 K, $\chi_{(ab)}$ et χ_c varient peu avec la température et valent respectivement ~ 400 et 300×10^{-6} emu/mol (Figure 69). Les trois transitions à *ca.* T_N (~ 60 K), T_{CO} (~ 20 K) et T_3 (~ 11 K) se traduisent par des points particuliers sur les courbes relatives au plan (ab). Aucun accident n'est observé à T_N dans la direction c ce qui suggère l'absence de moments orientés selon l'axe c .¹⁶⁰

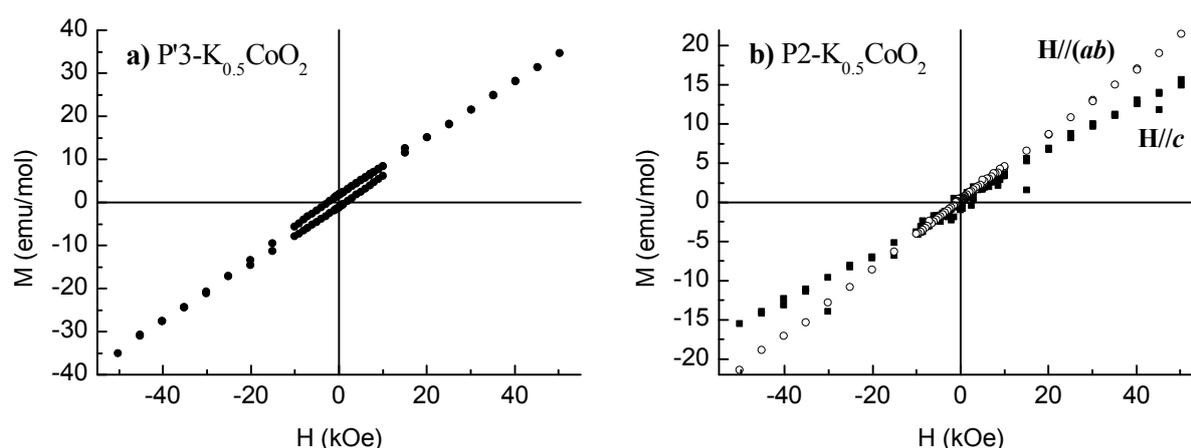


Figure 71 Evolution de l'aimantation en fonction du champ à 2 K pour P'3-K_{0.5}CoO₂ (a) et P2-K_{0.5}CoO₂, dans le plan (ab) et selon l'axe c (b).

Ces trois transitions sont également observées respectivement vers ~ 57 K, ~ 20 K et ~ 9 K pour la poudre de P'3-K_{0.5}CoO₂ (Figure 70). En dessous de $T_N \sim 57$ K, les données de ZFC et

FC ne sont plus superposées et l'ouverture du cycle d'aimantation en fonction du champ montre la présence d'une composante ferrimagnétique probablement due à une impureté (Figure 71). La susceptibilité magnétique de la poudre est également marquée par une forte contribution du spinelle Co₃O₄ dont la transition antiferro-paramagnétique se situe vers $T_N(\text{Co}_3\text{O}_4) \sim 34 \text{ K}$.^{323,324}

La transition T_N ($\sim 57 \text{ K}$) de la poudre de P'3-K_{0.5}CoO₂ n'est pas observée en mode FC. A 300 K, la valeur moyenne de l'aimantation $\frac{2}{3}\chi_{(ab)} + \frac{1}{3}\chi_c$ sur monocristal P2 est de $415 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$, sensiblement inférieure à celle mesurée sur la poudre P'3 ($\sim 511 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$). On peut donc penser que le comportement intrinsèque du composé P'3 est masqué par la présence de Co₃O₄.

La Figure 72 présente l'évolution de $(M/H)_{\text{Co}}$ en mode FC après soustraction de la contribution de 4% massique de Co₃O₄. La valeur sur poudre à 300 K est compatible avec la valeur moyenne déterminée sur monocristal. La transition à $T_N \sim 60 \text{ K}$ est aussi davantage marquée. L'anomalie indiquée par un astérisque à 29 K n'est pas attribuée et pourrait provenir de la difficulté de soustraire le signal de Co₃O₄ en dessous de 34 K (l'aimantation macroscopique χ de Co₃O₄ dépend de l'orientation des cristallites comme $\frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}$)¹⁸.

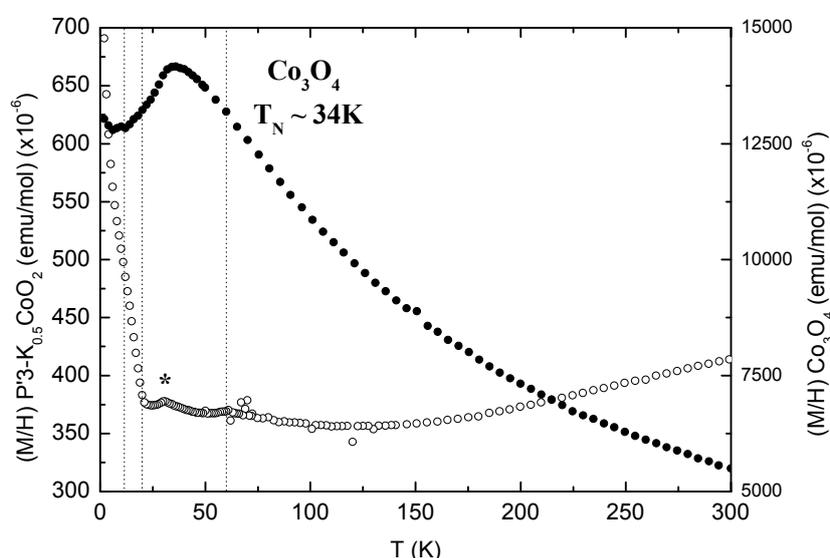


Figure 72 Evolution en température de $(M/H)_{\text{Co}}$ en FC du composé P'3-K_{0.5}CoO₂ après avoir soustrait la contribution de 4% massique de Co₃O₄. Les données de Co₃O₄ sont aussi indiquées pour comparaison. (*) : l'anomalie vers 29 K n'est pas attribuée.

C.III.1.4. Expérience de μ^+ SR

L'évolution de l'asymétrie $A_0P_{zf}(t)$ du signal de relaxation de μ^+ SR sous champ nul (ZF- μ^+ SR) à 1.8 K au cours du temps de la phase P'3-K_{0.5}CoO₂ (Figure 73) présente des oscillations qui indiquent l'établissement d'un champ statique interne \mathbf{H}_{int} à basse température.²⁴⁰ Cette observation est similaire à celle précédemment rapportée pour les composés P2-K_{0.5}CoO₂²⁵⁵ et P2-Na_{0.5}CoO₂¹⁵⁵. La transformée de Fourier de $A_0P_{zf}(t)$ du composé P'3-K_{0.5}CoO₂ dépend fortement de la température (Figure 74 a)). Les résultats des monocristaux P2-K_{0.5}CoO₂ élaborés lors de cette étude sont également présentés à la Figure 74 b). A l'exception du domaine entre T_N et 45 K où l'on dénombre 2 contributions pour P'3 contre 3 pour P2, l'évolution de la transformée de Fourier est quasiment identique pour les deux systèmes. Entre 45 K et T_{CO} , trois contributions distinctes sont observées et, pour $T < T_{CO}$ (~ 20 K), le signal comporte plusieurs pics (environ 4) de plus faible intensité.

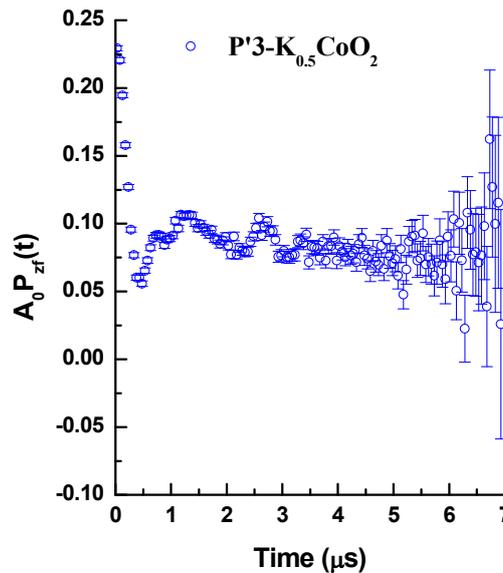


Figure 73 Evolution de l'asymétrie $A_0P_{zf}(t)$ du signal de relaxation de μ^+ SR sous champ nul du composé P'3-K_{0.5}CoO₂ à 1.8 K au cours du temps.

L'analyse par μ^+ SR révèle l'établissement d'un ordre antiferromagnétique statique et commensurable avec la périodicité du réseau en dessous de T_N (~ 60 K), comme dans le cas de P2-Na_{0.5}CoO₂ ($T_N \sim 88$ K).^{155,240} Les volumes de fraction magnétique v_F des deux échantillons sont voisins de 100 % ce qui indique l'absence de ségrégation de phase et d'impureté. v_F est sensiblement supérieur à celui précédemment mesuré par Sugiyama *et al.* sur d'autres monocristaux *métalliques* de P2-K_{0.5}CoO₂ ($v_F \sim 80$ %), pour lesquels la présence d'une impureté peut être envisagée.³²⁵ Les muons sont sensibles à des champs dipolaires jusqu'à quelques dixièmes de Gauss (sensibilité spatiale de l'ordre de 30 Å). La nature de

l'ordre antiferromagnétique supposé pour $x \sim 0.5$ avec des distances caractéristiques d'interaction de 5-6 Å est donc incompatible avec un volume de fraction non-magnétique intrinsèque aussi élevé ($\sim 20\%$). La présence d'une deuxième phase non-magnétique représentant les $1/5$ du volume total doit donc être envisagée.

A $T < T_{CO}$ (~ 20 K), l'augmentation du nombre des fréquences caractéristiques composant le signal $A_0P_{zf}(t)$ suggère une augmentation du nombre des sites d'implantation des μ^+ . Il y a entre deux et trois sites entre T_{CO} et T_N , et quatre à cinq sites principaux accessibles aux μ^+ en dessous de T_{CO} . Cette observation est qualitativement raisonnable : le nombre d'environnements différents à proximité des plans CoO_2 pour $T < T_{CO}$ (les μ^+ se lient aux ions O^{2-}) doit augmenter lors de l'établissement d'un ordre de spin et/ou charge.

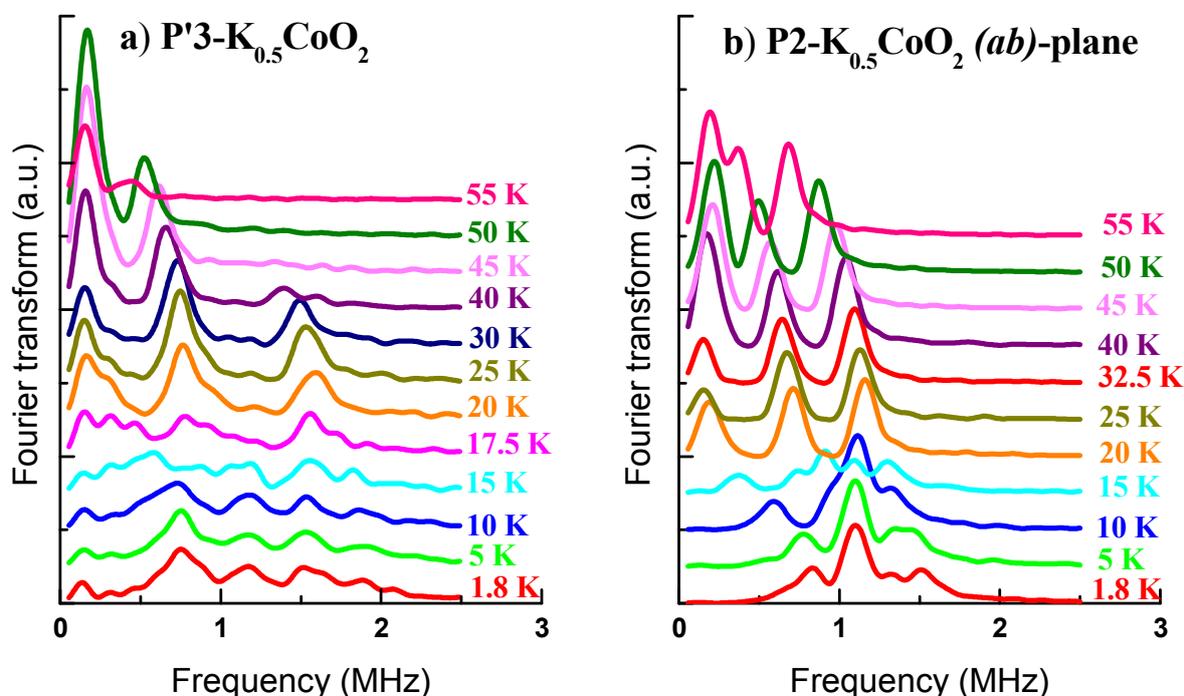


Figure 74 Evolution en fonction de la température de la transformée de Fourier de l'asymétrie $A_0P_{zf}(t)$ du signal de relaxation de μ^+SR sous champ nul des composés a) P'3-K_{0.5}CoO₂ sur poudre, et b) P2-K_{0.5}CoO₂ dans le plan (ab) du monocristal.

C.III.1.5. Chaleur spécifique

L'évolution en température de la chaleur spécifique des composés P'3 et P2-K_{0.5}CoO₂ est représentée à la Figure 75. A 300 K, les valeurs de la chaleur spécifique sont compatibles avec la limite asymptotique de Dulong et Petit, c'est-à-dire légèrement inférieure à $3 \times 3.5 \times R \approx 87$ J/mol.K.

Le bruit de mesure entre 250 K et 300 K pour P2-K_{0.5}CoO₂ est probablement dû à la contribution de la graisse utilisée (Apiezon N²⁰⁷) pour le contact thermique entre l'échantillon et le support de saphir.^{326,327}

Le paramétrage de C_p/T en fonction de T² à l'aide d'une loi de Debye (relation 34) a été réalisé en dessous de 10 K ((c) et (d)), les valeurs ajustées de γ et β sont données au Tableau 25. γ est faible et inférieur aux valeurs de K_xCoO₂ (x ~ 0.6) où un comportement métallique est expérimentalement observé jusqu'à 4 K. La valeur plus forte de γ mesurée sur la poudre P'3 par rapport aux cristaux P2 proviendrait de la plus forte concentration en défauts. On peut en effet considérer un écart à la stœchiométrie en x et δ qui donne naissance à des porteurs extrinsèques dont l'existence explique également une plus forte résistivité pour les cristaux P2 que pour la poudre P'3 pour T < T_{CO}. Dans Na_xCoO₂, γ passe par aussi par un minimum pour x = 0.5, cette tendance semble également se préciser pour K_xCoO₂.^{114,161}

La valeur de θ_D est inférieure pour P'3 par rapport à P2 ; la différence de l'empilement des couches d'oxygènes et l'augmentation de la distance Co-Co interfeuillet affectent donc légèrement la rigidité du réseau. Ces valeurs de θ_D sont également voisines de celle déterminée pour K_xCoO₂ (x ~ 0.6, θ_D ~ 400 K) et inférieures à celles des composés Na_xCoO₂ (x ~ 0.5-0.8) de l'ordre de 550 K^{161,328,329,330,372}. Ceci est compatible avec l'augmentation de la masse atomique des alcalins en passant de Na à K.

Tableau 25 : Paramètres de la relation 34 obtenus par ajustement de la variation de C_p/T avec T² et coefficient de détermination R². La variation d'entropie S de l'anomalie à 60 K est donnée pour chaque composé.

Composés	γ (J/mol.K ²)	β (J/mol.K ⁴)	θ_D (K)	R ² (%)	S (J/mol.K)
P'3-K _{0.5} CoO ₂	2.7(1)×10 ⁻³	1.33(1)×10 ⁻⁴	376(1)	99.97	14.2×10 ⁻³
P2-K _{0.5} CoO ₂	5.4(1)×10 ⁻⁴	1.12(1)×10 ⁻⁴	398(1)	99.91	23.9×10 ⁻³

La transition magnétique à T_N ~ 60 K s'accompagne d'un changement d'entropie. L'entropie magnétique S associée à T_N a été évaluée en soustrayant la contribution du réseau à l'aide d'un polynôme (Figure 75 (d) et (e)). S a été obtenue par intégration de C_p/T entre 45 K et 65 K selon :

$$S = \int_{45K}^{65K} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad 48$$

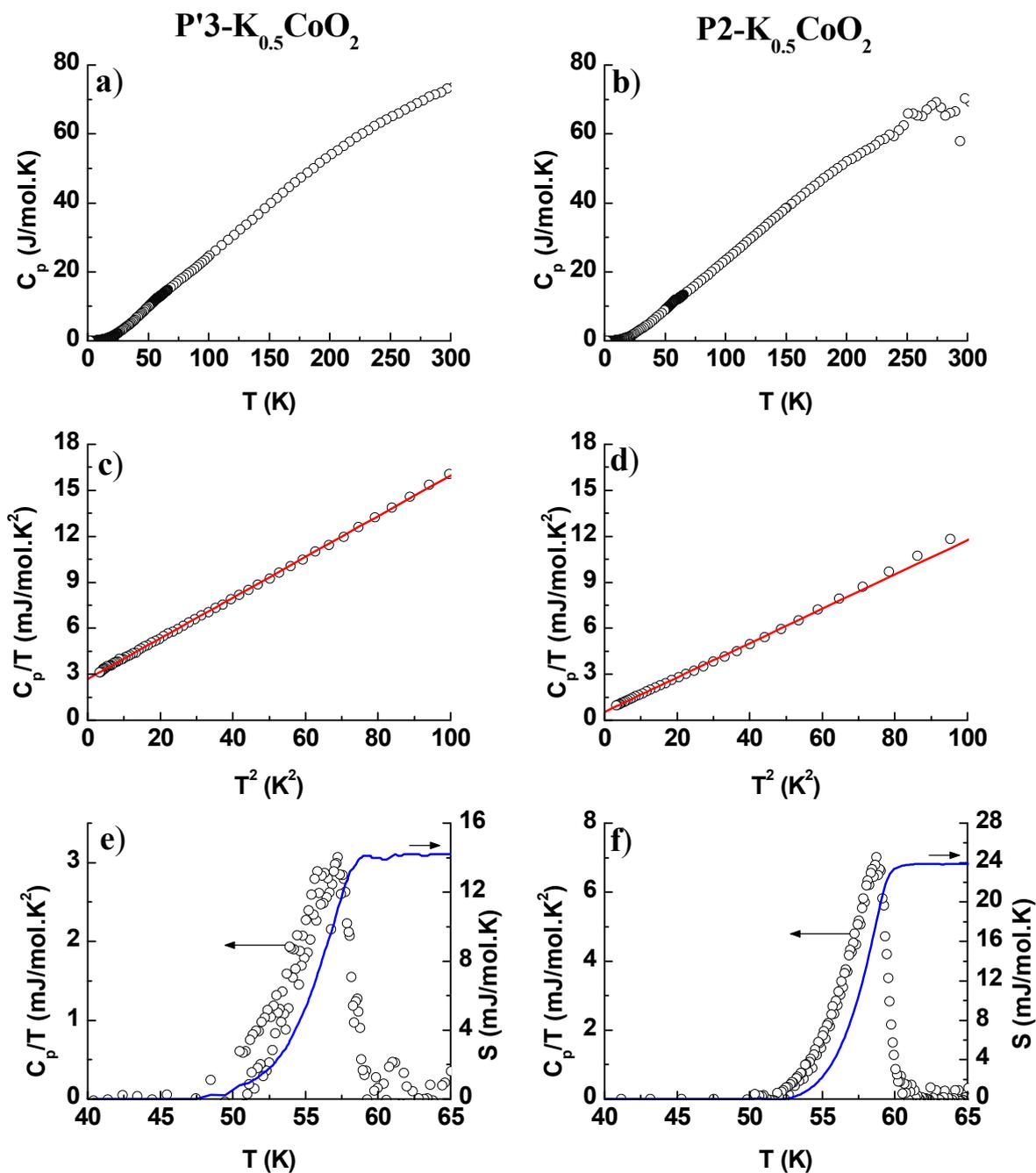


Figure 75 Evolution en fonction de la température de la chaleur spécifique (a) et (b), du paramétrage à basse température (relation 34) (c) et (d) et de l'entropie associée à l'anomalie à $T_N \sim 60$ K (relation 48) (e) et (f) des composés P'3-K_{0.5}CoO₂ sur poudre, et P2-K_{0.5}CoO₂ sur monocristal.

Les valeurs de S sont données au Tableau 25. On observe un facteur 1.5 entre la poudre P'3 et les cristaux P2. Les valeurs de l'entropie S des composés K_{0.5}CoO₂ sont du même ordre de grandeur que celles mesurées lors de l'établissement d'une onde de densité de spin antiferromagnétique à $T_N \approx 22$ K pour les composés P2-Na_{0.71}CoO₂ (85 mJ/mol.K)^{331,364}, P2-Na_{0.75}CoO₂ (48 mJ/mol.K)³²⁸ et P2-Na_{0.88}CoO₂ (~ 80 mJ/mol.K)³³².

Dans le cas des composés sodiés $0.71 < x < 0.9$, l'entropie magnétique est environ deux ordres de grandeur inférieure à celle associée à un spin $\frac{1}{2}$ ($S_0 = R \times \ln(2) \approx 5.76 \text{ J/mol.K}$). Cette dernière valeur théorique est usuellement observée dans le cas de transitions Curie-Weiss / antiferromagnétique classiques.^{333,334} Bayrakci *et al.* ont proposé que les fluctuations magnétiques à l'approche de T_N ($\approx 22 \text{ K}$) étaient à l'origine de ce défaut d'entropie.³³²

Pour $x = 0.5$, le système passe d'un comportement métallique paramagnétique de type Pauli à un comportement isolant antiferromagnétique ($T_N \approx 60 \text{ K}$).¹⁵⁹ Si l'on suppose que seuls les spins situés dans une bande $k_B T$ autour de E_F participent à l'entropie magnétique, la variation attendue à la transition est de l'ordre de $(k_B T/E_F) \times S_0 \sim 1/200 \times S_0$ en supposant $E_F \sim 1 \text{ eV}$.²⁰ Cette valeur théorique est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale. Cette dernière pourrait également être réduite par les fluctuations magnétiques à l'approche de T_N ($\sim 60 \text{ K}$) comme pour P2-Na_xCoO₂ ($x > 0.7$).

C.III.1.6. Résumé

Les évolutions thermiques de la susceptibilité magnétique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité électrique des cristaux P2-K_{0.5}CoO₂ et P2-Na_{0.5}CoO₂ sont analogues (Figure 58 et Figure 69) et marquées pour des accidents à T_N , T_{CO} et T_3 .¹⁵⁰ Les températures T_N et T_{CO} sont inférieures respectivement de 28 K et 33 K dans le composé au potassium par rapport au composé sodié.³¹⁴ La différence est portée à 31 K pour T_N dans le cas de P'3-K_{0.5}CoO₂. Dans tous les cas, la résistivité électrique est thermiquement activée en dessous de T_N . Toutefois, les évolutions de α , ρ et C_p entre les cristaux P2-K_{0.5}CoO₂ et la poudre P'3-K_{0.5}CoO₂ sont très différentes et suggèrent un effet important de la morphologie des échantillons.

Les résultats de magnétisme et de μ^+ SR montrent que la nature de l'ordre antiferromagnétique est identique pour les composés au potassium P2-K_{0.5}CoO₂ et P'3-K_{0.5}CoO₂ et pour le composé sodié P2-Na_{0.5}CoO₂. Ce résultat est confirmé par des mesures de ⁵⁹Co-NMR et d'ARPES effectuées sur P2-Na/K_{0.5}CoO₂.^{162,306}

C.III.2. Discussion

C.III.2.1. L'ordre antiferromagnétique

C.III.2.1.a. Hypothèses

D'un point de vue cristallographique, les plans CoO_2 sont équivalents dans les structures P'3 et P2 et contiennent des rangées de Co_e et Co_f qui alternent parallèlement à l'axe b_s (Figure 66). On peut s'attendre à des interactions magnétiques de nature voisine au sein des plans CoO_2 pour les structures P'3 et P2.

La diffusion inélastique de neutrons sur le composé $\text{P2-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ montre l'apparition de pics de Bragg magnétiques pour $T < T_N$. Leur intensité augmente de façon monotone entre T_N et T_{CO} puis sature pour $T < T_{\text{CO}}$.^{159,160} En dessous de T_N , les chaînes Co_f ne s'ordonnent pas magnétiquement alors que les Co_e se couplent antiferromagnétiquement, les moments étant orientés selon l'axe b_s .¹⁶⁰ Les études de RMN du ^{23}Na et ^{59}Co révèlent également une saturation du champ interne pour $T < T_{\text{CO}}$.^{160,161,310} L'ordre antiferromagnétique à grande distance n'est donc pas modifié pour $T < T_{\text{CO}}$, alors que les muons mettent en évidence un changement de \mathbf{H}_{int} à T_{CO} . Ce changement peut s'expliquer par une modification des sites des muons à T_{CO} comme nous allons le voir en insistant sur un site particulier d'implantation des μ^+ .

La Figure 76 présente l'ordre de charge et l'ordre antiferromagnétique déterminés pour $\text{P2-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ par neutron et RMN du ^{59}Co pour $T < T_{\text{CO}}$ (≈ 20 K).^{159,160,240} La superposition de ces ordres conduit à une alternance selon a_s de chaînes de Co_f de valence $(3.5-\varepsilon)^+$ non magnétiques (en accord avec la stabilisation des orbitales a_{1g} par le potentiel moyen des potassium K_f) et Co_e de valence $(3.5+\varepsilon)^+$ ($\varepsilon \leq 0.2$) dont les moments sont couplés antiferromagnétiquement et parallèlement à b_s ($z = 0$).^{159,160,308} Des calculs de potentiel électrostatique effectués pour le composé $\text{P2-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ permettent de définir en particulier deux sites favorables à l'implantation des muons $\mu^+(1)$ ($z \sim 0.18$) et $\mu^+(2)$ ($z \sim -0.18$), à l'aplomb des oxygènes 1 et 2 et à une distance $\mu^+-\text{O}^{2-}$ d'environ 1 Å.^{155,240} D'autres positions non équivalentes à celles-ci ont été proposées et illustreraient de la même façon les changements à T_{CO} .^{155,240} Lorsque l'ion alcalin A (Na, K) est en site A_f ($z = 1/4$), la répulsion coulombienne force les muons à occuper le site $\mu^+(1)$, et de façon opposée, l'occupation de A_e ($z = 1/4$) force l'occupation de $\mu^+(2)$.

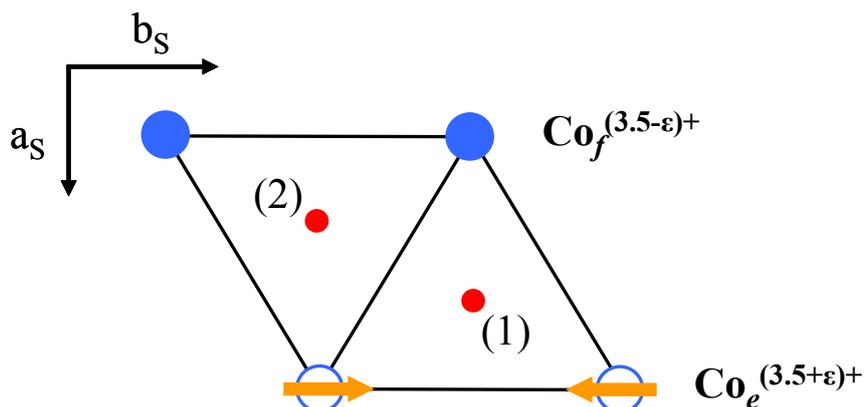


Figure 76 Proposition d'ordre antiferromagnétique et de charge dans les plans CoO_2 pour $\text{P2-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ à $T < T_{\text{CO}}$.^{159,160} ϵ est estimé ≤ 0.2 . Les ions cobalt sont à $z = 0$ et les oxygènes à $z \sim 0.09$ (site 1) et $z \sim -0.09$ (site 2). Les flèches représentent les moments portés par les Co_e couplés antiferromagnétiquement. Les muons s'implantent préférentiellement à l'aplomb des sites (1) ($z \sim 0.18$) et (2) ($z \sim -0.18$) à une distance d'environ 1 \AA des oxygènes. Pour $T > T_{\text{CO}}$, les sites $\mu^+(1)$ et $\mu^+(2)$ sont électrostatiquement équivalents.

Pour $T > T_{\text{CO}}$, le site $\mu^+(1)$ est électrostatiquement équivalent à $\mu^+(2)$. Par contre pour $T < T_{\text{CO}}$, la conservation de l'électronéutralité peut entraîner un déplacement des ions A_e vers les chaînes $\text{Co}_f^{(3.5-\epsilon)+}$. Les environnements des sites $\mu^+(1)$ et $\mu^+(2)$ ne sont donc plus équivalents. Cette hypothèse est en accord avec l'augmentation du nombre de sites d'implantation non-équivalents accessibles aux muons lorsque T diminue. Les études de RMN du ^{59}Co révèlent une augmentation du nombre de sites distincts pour les ions cobalt $T < T_{\text{CO}}$ en accord avec cette hypothèse.^{159,161,335} Elle est également soutenue par l'apparition de spots de diffraction électronique pour $\text{P2-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ à $T \leq T_{\text{N}}$ suggérant une distorsion du réseau^{108,357}. La caractérisation précise de l'ordre cationique dans ce domaine de température est donc cruciale afin d'identifier les différents sites d'implantation des muons.

C.III.2.1.b. Dimensionnalité des interactions

La Figure 77 présente la structure magnétique déduite des résultats de diffraction de neutrons¹⁶⁰ pour les variétés P'3 et P2-K_{0.5}CoO₂, ce qui amène à considérer un paramètre d'échange intra-chaîne J_b et deux paramètres d'échange inter-chaînes J_a et J_c (J_a' , J_b' , J_c' pour P'3). La substitution du sodium par le potassium conduit à une augmentation significative de la distance inter-plans $(\text{Co-Co})_c$ ($+0.65 \text{ \AA}$ pour les variétés P'3 et $+0.64 \text{ \AA}$ pour les variétés P2) alors que dans le même temps la distance $(\text{Co-Co})_{(ab)}$ dans le plan varie peu ($+0.01 \text{ \AA}$). Il est donc raisonnable de penser que $J_a(\text{Na}) \approx J_a(\text{K}) \approx J_a'(\text{K})$ et $J_b(\text{Na}) \approx J_b(\text{K}) \approx J_b'(\text{K})$ alors que $|J_c(\text{Na})| > |J_c(\text{K})|$. Ceci explique la diminution importante de T_{N} ($\Delta T_{\text{N}} \sim 30 \text{ K}$) lorsque l'on remplace le sodium par le potassium.

De la même manière, l'augmentation de $(\text{Co-Co})_c$ entre P2 et P'3-K_{0.5}CoO₂ (+0.22 Å) devrait se traduire par $|J_c(\text{P2})| > |J'_c(\text{P'3})|$, ce qui peut rendre compte de la diminution de T_N ($\Delta T_N < 5$ K) entre P2 et P'3-K_{0.5}CoO₂.

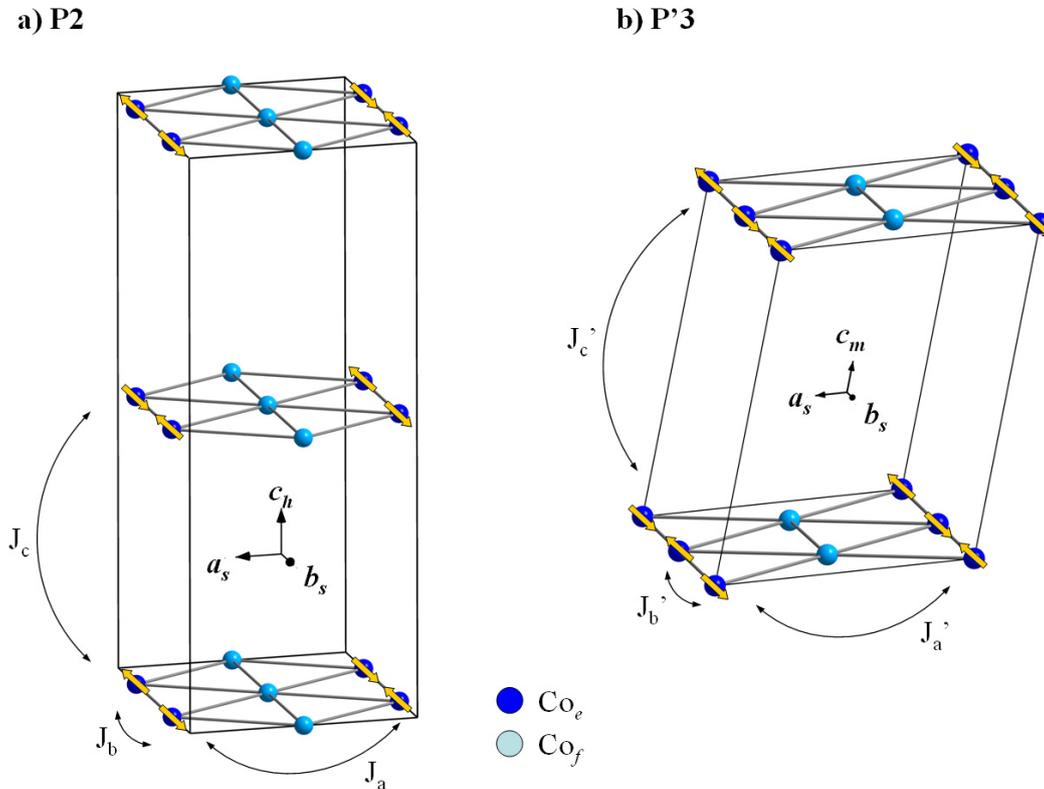


Figure 77 Représentation de la structure magnétique de P2-K_{0.5}CoO₂ (a) et P'3-K_{0.5}CoO₂ (b) fondée sur le modèle d'onde de densité de spin au sein des chaînes de Co_e. Les paramètres d'échanges intra-chaîne J_b et inter-chaînes J_a et J_c (J'_a, J'_b, J'_c pour P'3) ainsi que l'orientation des spins sont représentés.

La nature du super-échange entre plans CoO₂ reste toutefois à déterminer. Les études par diffraction de neutrons des composés P2-Na_xCoO₂ ($x \sim 0.8$) révèlent un ordre antiferromagnétique 3D avec des constantes d'échanges intra-plans J_{ab} et inter-plans J_c du même ordre de grandeur.^{164,336} Sur la base de calculs *ab-initio*, Johannes *et al.* ont montré que le couplage J_c était réalisé par un super-échange direct entre les oxygènes (Co-O-O-Co) des feuillets et pouvait être assisté par l'hybridation avec les orbitales de l'alcalin (Co-O-Na-O-Co)³³⁷.

Ce mécanisme pourrait expliquer le fait que J_c varie plus fortement lorsque K remplace Na que lorsque l'on passe de P2 à P'3 ; l'affaiblissement des liaisons alcalin-oxygène venant renforcer l'effet de l'accroissement de la distance $(\text{Co-Co})_c$.

C.III.2.2. Propriétés de transport à basse température ($T < T_{CO}$)

La différence de comportement entre les deux matériaux peut en partie être due à la différence d'empilement des couches CoO_2 (P'3 vs. P2), de texture et de morphologie. Toutefois pour certaines propriétés, comme le pouvoir thermoélectrique (PTE), par exemple, ces différences sont très importantes, à tel point que des différences de composition doivent être envisagées. Des différences de composition peuvent être indécélables par analyse chimique (ICP et iodométrie), mais influencer fortement les propriétés de transport : c'est le phénomène bien connu du dopage.

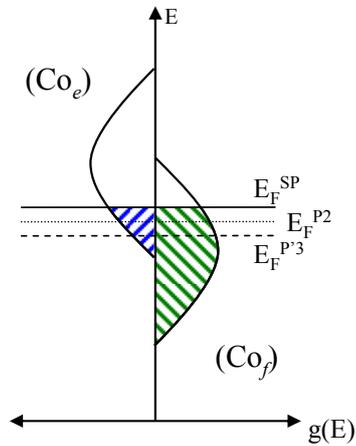
Le comportement du PTE est notamment très différent. Alors qu'il reste positif dans tout le domaine de température pour la poudre P'3, il est positif au-dessus de 100 K, négatif au-dessous de 60 K et pratiquement nul entre 60 et 100 K pour le monocristal P2, dans le plan (*ab*).

Pour tenter d'expliquer ces résultats nous considérerons d'abord l'ordre 1/1 des atomes de potassium associé à un ordre 1/1 des atomes de cobalt. Comme nous l'avons rappelé plus haut (Figure 66), le potentiel de Madelung est plus élevé au site des atomes de cobalt Co_f qu'au site Co_e . Nous admettrons qu'il en résulte une onde de densité de charge entre les rangées Co_f et les rangées Co_e que nous formaliserons dans le réseau direct par des charges électriques et un nombre effectif d'électrons d différents, soit : $Co_f^{(3.5-\delta)+}$, $Co_e^{(3.5-\delta'+)}$ avec δ et δ' compris entre 0 et 0.5. Pour un système parfaitement stœchiométrique et non dopé, $\delta = \delta'$. Dans l'espace des énergies, nous symboliserons cette situation par deux bandes d'énergie (pour simplifier supposons qu'elles sont issues du singulet orbital a_{1g}), l'une correspondant au site Co_f , plus stable, et l'autre au site Co_e , moins stable. Dans le domaine métallique, la résistivité varie peu avec la température et la longueur de diffusion inélastique (due aux interactions électron-phonon) ne semble correspondre au libre parcours moyen qu'au-dessus de la température ambiante dans le cas des poudres et au-dessus de 200 K dans le cas des monocristaux. Ceci nous incite à penser que dans ces matériaux la longueur de diffusion élastique est extrêmement courte, peut-être proche de la limite de Ioffe-Regel (relation 33, p 84). Ceci suggère que le réseau cristallin est fortement perturbé par des fluctuations aléatoires de l'énergie potentielle résultant de désordre structural ou d'impuretés chimiques y compris d'éventuelles lacunes d'oxygène δ ou de potassium, etc. Dans ce modèle nous aurions deux types de porteurs, comme dans un semi-métal : des électrons se déplaçant sur un background d'ions Co^{4+} dont les contributions à la conductivité et au PTE sont σ_e et α_e , respectivement, et, des trous dans un réseau de Co^{3+} dont les contributions sont σ_h et α_h . La

conductivité totale est alors $\sigma = \sigma_e + \sigma_h$. Le PTE résultant est alors $\alpha = (\alpha_e \sigma_e / \sigma) + (\alpha_h \sigma_h / \sigma)$. Le premier terme de la relation précédente est négatif, le second est positif. L'expérience nous montre donc que $\alpha_h \sigma_h > \alpha_e \sigma_e$. A ce stade de notre étude nous n'avons pas les moyens de calculer les quatre quantités en jeu. Toutefois l'analyse chimique suggère que le degré d'oxydation moyen du cobalt est légèrement inférieur à 3.5, c'est-à-dire que δ est légèrement supérieur à δ' . On doit donc s'attendre à une concentration en électrons n_e supérieure à celle des trous n_h entraînant $\alpha_h > |\alpha_e|$.

Pour rendre compte du caractère non métallique des deux matériaux pour $T < T_{CO}$, nous devons admettre que δ et δ' sont tous deux proches de 0.5 ou en d'autres termes qu'un gap s'ouvre entre les bandes d'énergie Co_f et Co_e (Figure 78).

$$T > T_N$$



$$T < T_{CO}$$

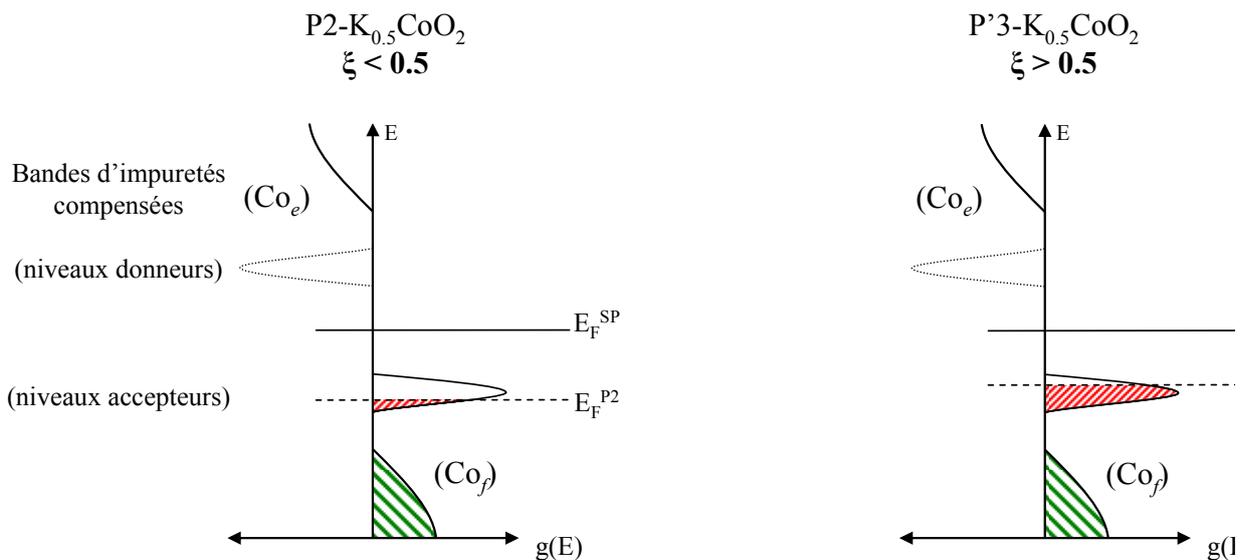


Figure 78

Structure de bande pour $T > T_N$ et $T < T_{CO}$ (~ 20 K). E_F^{SP} , $E_F^{P'3}$ et E_F^{P2} sont respectivement les énergies des niveaux de Fermi du composé $K_{0.5}CoO_2$ parfaitement stœchiométrique, de P'3 et de P2.

Par ailleurs, l'analyse chimique suggère que δ est légèrement supérieur à δ' . Cependant la variation thermique du PTE exclut toute activation du nombre de porteurs (auquel cas la valeur absolue du PTE diminuerait hyperboliquement avec T) et il faut admettre que la densité d'états est non nulle au niveau de Fermi même au-dessous de T_{CO} . Pour résoudre cette difficulté nous situons le niveau de Fermi dans une bande d'impureté compensée. Pour modéliser le système, compte tenu de l'ensemble des observations faites plus haut, nous admettrons que la concentration en défauts structuraux et/ou chimiques est telle que les niveaux accepteurs aussi bien que donneurs forment des bandes d'impuretés. Aux plus basses températures le mécanisme de transport dominant est le *hopping* au sein des bandes d'impuretés. Le signe du PTE dépend alors du taux de remplissage de la bande des accepteurs qui lui-même est fonction du taux de compensation ξ . $\xi = 0$ en absence de donneurs et $\xi = 1$ lorsque la concentration en donneurs est égale à la concentration en accepteurs. Pour $\xi = 0.5$ la bande est à moitié occupée. Pour $\xi > 0.5$ la bande est plus qu'à moitié occupée et le niveau de Fermi tombe dans un domaine où la densité d'état $g(E)$ décroît quand l'énergie augmente et le PTE doit être positif. En d'autres termes les porteurs de charge sont des trous. C'est le cas pour la poudre P'3. En revanche la concentration en donneurs est plus faible dans les cristaux P2 et avec $\xi < 0.5$ le PTE est négatif, à basse température ($T < T_{CO}$).

Le comportement dans le domaine de température intermédiaire ($T_{CO} < T < 100$ K) est beaucoup plus difficile à interpréter. Le comportement est globalement de type métallique et l'augmentation globale de résistivité lorsque la température s'abaisse peut être logiquement associée à l'établissement de l'ordre antiferromagnétique (AF). La nature de cet ordre (*cf.* Figure 60, p.118) qui n'affecte que les rangées Co_e avec des moments parallèles couplés antiferromagnétiquement, résulte d'interactions qui l'emportent sur les interactions indirectes (c'est-à-dire *via* les porteurs mobiles) de type double échange de Zener et qui favorisent plutôt un couplage ferromagnétique au sein des couches CoO_2 ou plus exactement au sein des chaînes Co_e et Co_f . Dans tous les cas, l'ordre AF renforce la basse dimensionnalité du système modifiant les mécanismes de diffusion des porteurs de charge dans le sens d'une diminution du libre parcours moyen. Cet effet devrait être plus fort pour des électrons qui seraient en interaction avec un background de Co^{4+} LS ($S = 1/2$) polarisés antiferromagnétiquement que pour les trous (paramagnétiques) en interaction avec un background de Co^{3+} LS ($S = 0$). On aurait alors une diminution du rapport $r_\sigma = \sigma_e / \sigma_h$ favorable à une augmentation (en valeur algébrique) du PTE en refroidissant au-dessous de 60 K pour l'un et l'autre des deux échantillons ($d\alpha/dr_\sigma = (\alpha_e - \alpha_h) / (1 + r_\sigma)^2$ est négatif). Ceci suppose que le rapport $r_\alpha = |\alpha_e / \alpha_h|$

augmenterait plus rapidement que r_σ ne décroît. Toutefois, nous ne pouvons pas fournir d'explication simple pour un tel comportement, lorsque T diminue entre T_N et T_{CO} .

C.III.3. Mesures spécifiques aux cristaux de type P2

C.III.3.1. Etude de la conductivité thermique

La conductivité thermique des cristaux P2- $K_{0.5}CoO_2$ dans le plan (ab) est représentée à la Figure 79. La variation thermique est identique à celle des cristaux P2- $Na_{0.5}CoO_2$ rapporté par Foo *et al.*¹⁴⁴. Elle est caractérisée par une augmentation rapide pour $T < T_N$ et par un maximum aigu entre T_{CO} et T_3 . Ce dernier est plus fort dans le composé sodié (~ 300 W/m.K) que pour le composé au potassium (~ 150 W/m.K), ce qui peut être attribué à une plus grande masse atomique pour K que pour Na. Le comportement isolant à basse température laisse prévoir que la conductivité thermique pour $T < T_{CO}$ est essentiellement due au réseau (*i.e.* κ_e est négligeable d'après Wiedemann-Franz).

Pour $x \neq 0.5$, la conductivité thermique de P2- Na_xCoO_2 varie plus faiblement avec la température avec un maximum ne dépassant pas 25 W/m.K.^{88,90,144,182} Le maximum de conductivité observé pour $x = 0.5$ peut être associé à un libre parcours moyen des phonons ℓ_{ph} important. Ce dernier est naturellement favorisé par l'ordre à grande distance des ions alcalins Na et K, contrairement à ce qui est observé pour $x \neq 0.5$.

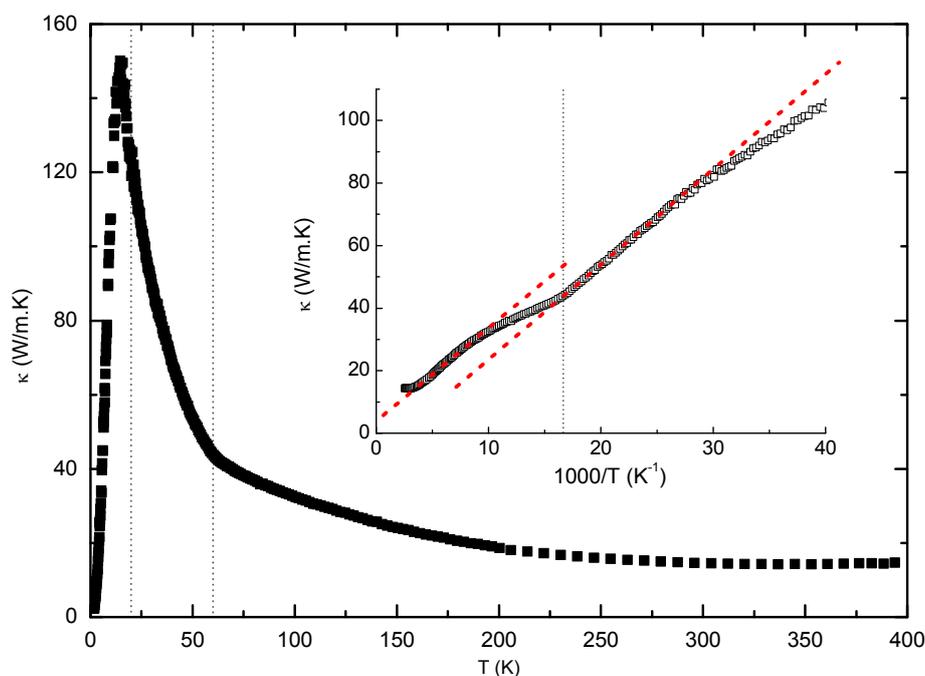


Figure 79 Evolution en fonction de la température de la conductivité thermique totale ($\kappa_e + \kappa_{ph}$) du composé P2- $K_{0.5}CoO_2$ sur monocristal, dans le plan (ab). Insert : évolution de κ en fonction de $1000/T$. Les droites indiquent les domaines de variation de κ en fonction de T^{-1} .

Le libre parcours moyen ℓ_{ph} a été évalué à partir des mesures de C_p et κ à l'aide de la relation :

$$\ell_{ph} = \frac{3 \cdot \kappa_{ph}}{C_{ph} v_{ph}} \quad 49$$

avec κ_{ph} la conductivité thermique liée au réseau obtenue après soustraction de κ_e , C_{ph} la contribution du réseau à la chaleur spécifique et v_{ph} la vitesse des phonons. v_{ph} a été évalué à l'aide de :^{338,339}

$$v_{ph} = \frac{k_B \theta_D}{\hbar} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{-1/3} \quad 50$$

où N est le nombre d'atomes par maille (28 atomes) et V le volume de la maille ($\sim 345.2 \text{ \AA}^3$). L'application numérique conduit à $v_{ph} \approx 3.1 \times 10^3 \text{ m/s}$. Cette valeur est en bon accord avec des mesures réalisées sur d'autres oxydes.^{340,341} L'évolution en température du libre parcours moyen est représentée à la Figure 80.

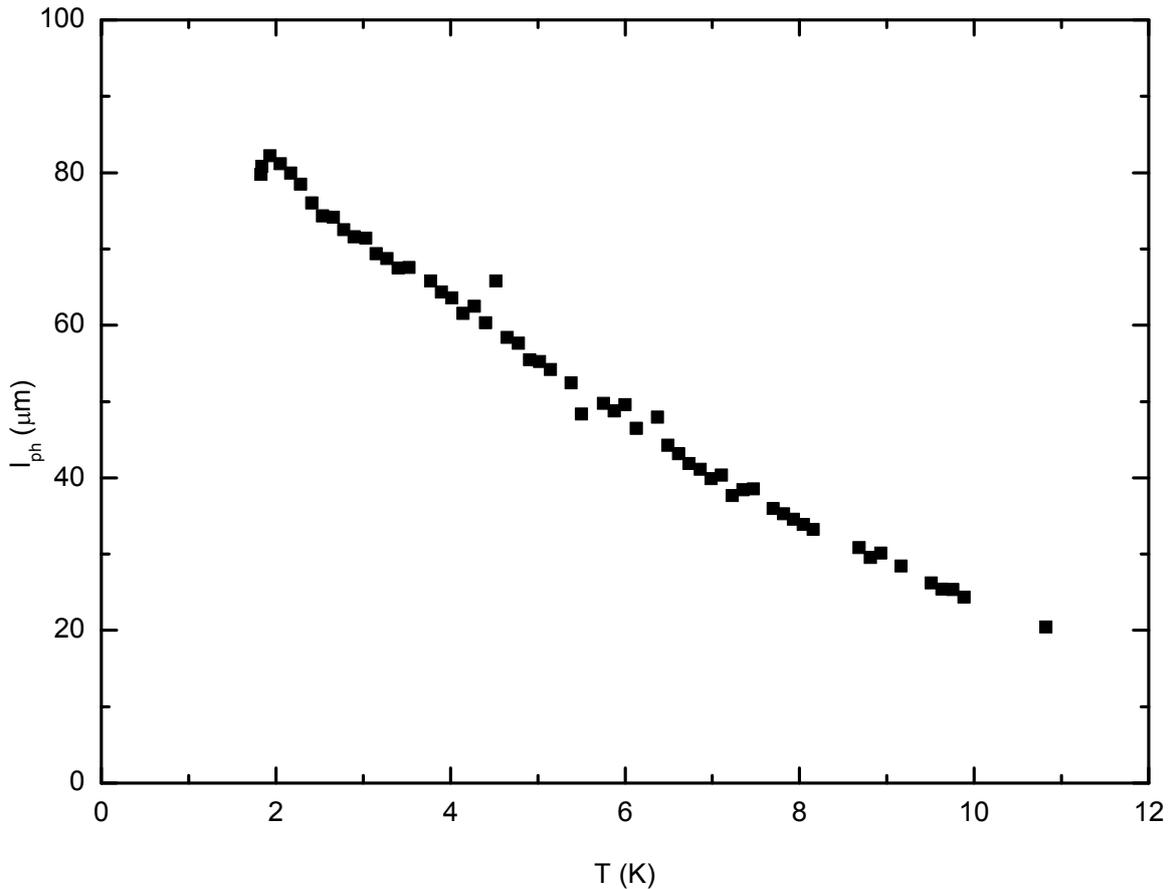


Figure 80 Evolution en fonction de la température du libre parcours moyen des phonons ℓ_{ph} dans le plan (ab) d'un monocristal de P2-K_{0.5}CoO₂.

A basse température, ℓ_{ph} est normalement limité par les défauts et les joints de grains. Le fait que le libre parcours moyen des phonons continue à croître jusqu'à 2 K et sa valeur élevée ($\sim 80 \mu\text{m}$) révèle donc la faible concentration en défauts notre échantillon.

A plus haute température ($T > 40 \text{ K}$), κ montre une succession de deux domaines linéaires en T^{-1} (insert de la Figure 79), le premier entre 325 K et 100 K et le second entre 60 K et 40 K. Ce type de comportement est caractéristique d'interactions phonon-phonon de type Umklapp.²⁵ L'écart de comportement pour $T > 325 \text{ K}$ est imputable à une prise en compte incorrecte de l'émissivité de l'échantillon.

C.III.3.2. *Phonon-Drag géant*

Les extrémums du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique sont observés pour $T \sim T_3$ (Figure 81). Pour $T < T_N$, α et κ ont une variation rapide en température et α prend des valeurs négatives. Ce comportement est très différent de celui qui est observé pour la poudre de P'3-K_{0.5}CoO₂.

Une tendance analogue a été mentionnée pour des monocristaux et des poudres de bismuth.^{342,343} Un minimum de α très négatif est observé pour le monocristal alors que le comportement de la poudre dépend de la granulométrie. Le minimum de α se produit également à une température voisine du maximum de κ . Pour expliquer un tel comportement, les auteurs ont invoqué un effet important de *phonon-drag*. Il s'agit d'une interaction importante entre électrons et phonons. Le *phonon-drag* peut en outre être renforcé par l'abaissement de la dimensionnalité du système.^{344,345}

Dans P2-K_{0.5}CoO₂, le minimum de Seebeck peut également s'interpréter par une forte interaction électron-phonon de type *phonon-drag*. Ce dernier conduit également à un changement de signe et à un minimum du pouvoir thermoélectrique pour le cuprate La_{1-x}Nd_xCuO₃.²⁶⁶ Le même mécanisme permet de rendre compte de la variation thermique rapide du pouvoir thermoélectrique de P2-Na_{0.5}CoO₂ en dessous de T_N ($\sim 88 \text{ K}$). Une contribution de type *magnon-drag* peut aussi être envisagée mais elle est peu probable compte tenu de l'évolution conjointe de α et κ .³⁴⁶

Ce phénomène peut en outre être exacerbé par la très forte diminution de porteurs de charge itinérants, environ deux ordres de grandeur observée pour des monocristaux P2-Na_{0.5}CoO₂ pour $T \approx T_3$.¹⁴⁴ En tel renforcement du pouvoir thermoélectrique par une forte localisation des électrons a été proposée pour le composé FeSb₂.³⁴⁷

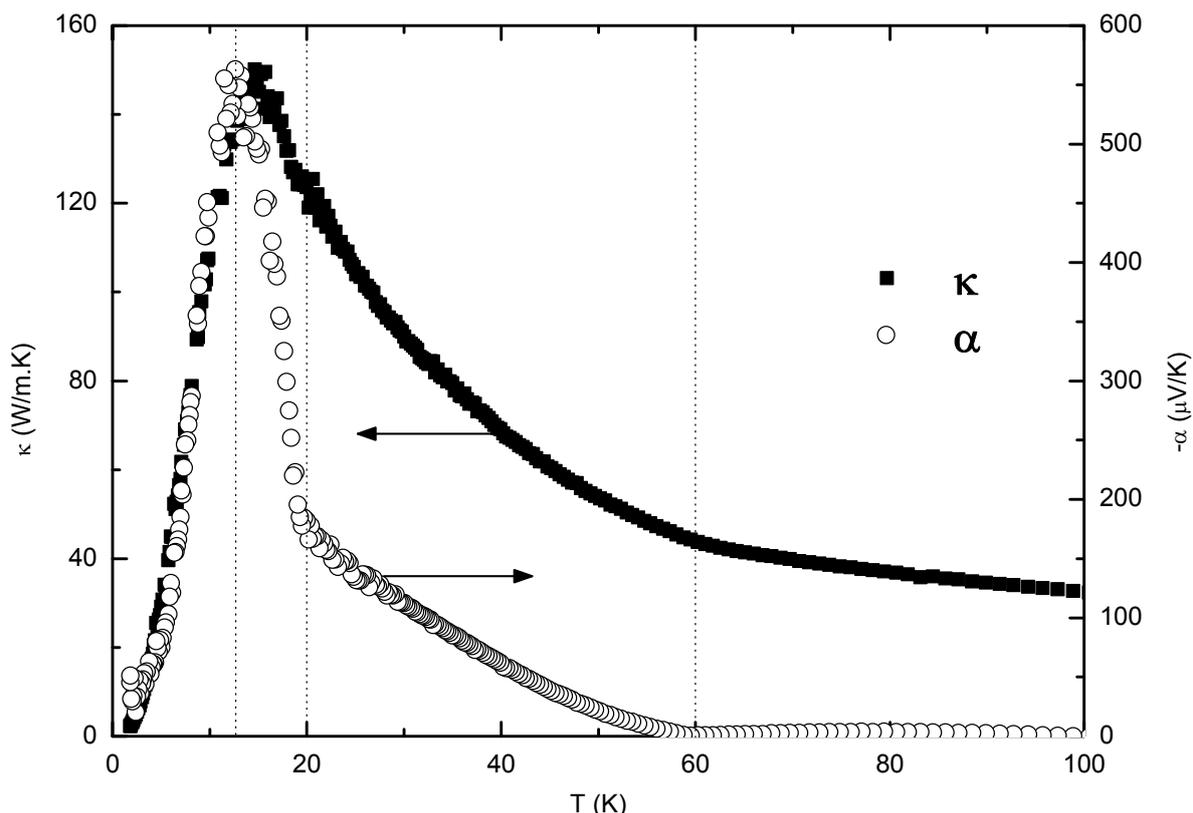


Figure 81 Evolution en fonction de la température de la conductivité thermique (κ_{ph}) et de l'opposé du pouvoir thermoélectrique d'un monocristal de $P2-K_{0.5}CoO_2$ dans le plan (ab).

La contribution de *phonon-drag* est uniquement observée pour les cristaux et peut s'interpréter en termes de taille de particules comme dans le cas du bismuth. La taille des domaines cohérents du composé $P'3-K_{0.5}CoO_2$ a été déterminée à l'aide de la relation de Scherrer³⁴⁸ pour les diffractogrammes X :

$$D = \frac{K\lambda_{Co}}{(\beta_{hkl} - \beta_{ins.})\cos\theta_{hkl}} \quad 51$$

avec λ_{Co} la longueur d'onde $K\alpha$ du cobalt, β_{hkl} et $\beta_{ins.}$ les largeurs de raies expérimentales du composé $P'3-K_{0.5}CoO_2$ et instrumentale déterminée sur le composé LaB_6 (dans l'approximation d'un profil purement Lorentzien), θ_{hkl} la position de la raie considérée et K est une constante valant, en première approximation, 0.90.

Cette approche conduit à une taille moyenne des domaines cohérents de $P'3-K_{0.5}CoO_2$ de l'ordre de $D = 38(5)$ nm. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par microscopie électronique en transmission (Figure 82). Ce cliché montre bien que chaque particule est monocristalline.

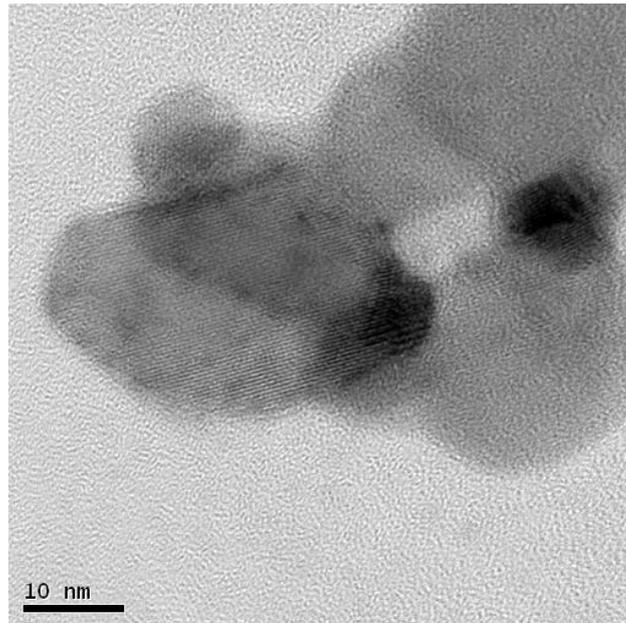


Figure 82 *Image en microscopie électronique en transmission de la poudre de P'3-K_{0.5}CoO₂. La taille des domaines cohérents des cristallites est estimée entre 20 et 30 nm.*

La taille de particules dans la poudre de P'3-K_{0.5}CoO₂ est donc de trois ordres de grandeur inférieure au libre parcours moyen des phonons déterminé sur le monocristal P2-K_{0.5}CoO₂. C'est donc elle qui limite le libre parcours moyen des phonons et donc la conductivité thermique.⁷⁰ Il est donc légitime d'attendre dans P'3-K_{0.5}CoO₂ une perte de cohérence des phonons ($\ell_{ph} \gg D$) et donc l'absence de couplage électron-phonon fort.

C.III.3.3. Magnétorésistance négative

L'étude de la résistivité électrique de P2-K_{0.5}CoO₂ dans le plan (*ab*) entre 10 K et 1.8 K a été réalisée sous 0 T et 9 T (Figure 83). ρ diminue sensiblement lorsque le champ magnétique augmente. Le rapport $(\rho_{9T} - \rho_{0T})/\rho_{0T}$ vaut -15 %.

La résistivité électrique de cristaux P2-Na_{0.5}CoO₂ dans le plan (*ab*) montre également une magnétorésistance négative.^{158,160} Dans ce cas, la diminution de ρ ne devient toutefois observable que pour des champs supérieurs à 20 T.¹⁶⁰ Le champ magnétique tend à supprimer le gap créé par les ondes de densité de spin et/ou charge. Ce comportement est en accord avec une valeur faible du gap optique, de l'ordre de 150 cm⁻¹ (~ 19 meV) observée pour P2-Na_{0.5}CoO₂.^{349,380} Ce gap est attendu plus faible pour les composés au potassium. L'augmentation de l'espace interfeuillet entre les composés au Na et K entraîne donc une diminution de la robustesse de la transition métal-isolant.

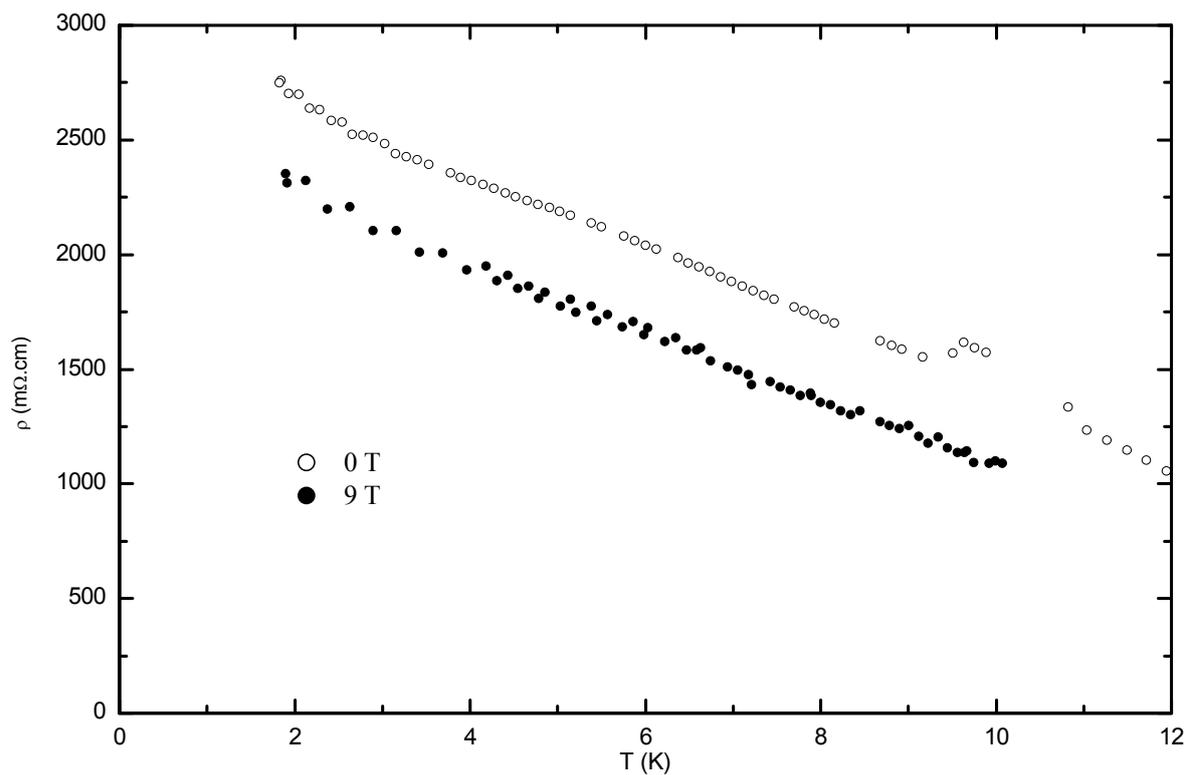


Figure 83 Evolution entre 10 K et 1.8 K de la résistivité électrique sous 0 T et 9 T pour un monocristal de $P2-K_{0.5}CoO_2$, dans le plan (ab).

Conclusion de la Partie C

Contrairement aux composés P2 et P'3-Na_{0.5}CoO₂ dont l'élaboration nécessite de désintercaler un composé parent plus riche en sodium, les composés au potassium s'obtiennent par synthèse directe. Les cristaux de P2-K_{0.5}CoO₂ de grandes dimensions sont élaborés à l'aide d'un fondant de potasse. La poudre de P'3-K_{0.5}CoO₂ est obtenue par action directe de la potasse sur Co₃O₄.

La caractérisation par diffraction X des deux variétés au potassium permet de mettre en évidence des pics de surstructure très intenses et associés à la mise en ordre des ions potassium. Dans le cas de la variété P2, ces pics correspondent à une surstructure orthorhombique $\sqrt{3}.a_h \times 2.a_h \times c_h$ précédemment proposée pour P2-Na_{0.5}CoO₂. La surstructure de P'3-K_{0.5}CoO₂ est originale et se décrit à l'aide d'une super-maille monoclinique $\sqrt{3}.a_m \times 2.b_m \times c_m$. Les feuillets CoO₂ des variétés P2 et P'3 sont composés de deux types de cobalt Co_e et Co_f qui s'organisent en chaînes parallèles à la direction *b* et qui alternent selon la direction *a*. Elles diffèrent par l'empilement des plans d'oxygène (ABBA pour P2 et ACCBBA pour P'3) et par la nature des sites occupés par l'alcalin (K_e et K_f pour P2 et K_{ef} pour P'3).

Les mesures de susceptibilité magnétique et de μ^+ SR des composés P2 et P'3-K_{0.5}CoO₂ révèlent l'établissement d'un ordre antiferromagnétique statique à T_N (~ 57 K pour P'3 et ~ 60 K pour P2) dont la nature est similaire à celui observé pour P2-Na_{0.5}CoO₂. Cette transition s'accompagne d'une variation d'entropie, dont l'amplitude est en accord avec une transition d'un comportement Pauli à celui d'une onde de densité de spin. Cette transition est suivie de deux transitions à T_{CO} (~ 20 K) et T₃ (~ 10 K). L'augmentation des sites d'implantation des muons pour T < T_{CO} suggère une distorsion structurale induite par un ordre de charge au sein des feuillets CoO₂.

La substitution du sodium par le potassium entraîne une diminution sensible de T_N ($\Delta T_N \sim 30$ K) qui peut s'expliquer par la diminution du couplage entre plans CoO₂. Ce couplage est beaucoup moins sensible au type d'empilement (P2 vs. P'3).

Les différences des variations thermiques des propriétés physiques entre les variétés P'3 et P2, bien plus marquées que celles observées pour les cristaux sodiés, peuvent être en partie attribuées à des caractéristiques extrinsèques telles que la texture, la morphologie et le dopage. A basse température, les porteurs extrinsèques diffusent par un processus de *hopping*

au sein de bandes d'impuretés dont le niveau de remplissage, fonction du taux de compensation du semiconducteur, rend compte de la différence de signe de α pour $T < T_{CO}$. Enfin, une contribution de *phonon-drag* a été suggérée pour expliquer le profond minimum de α à T_3 . La différence de comportement a également été discutée en comparant la taille des cristallites au libre parcours moyen des phonons.

Partie D : Etude à haute température de la diffusion des alcalins dans $A_x\text{CoO}_2$ avec $A = \text{Na}$ et K

Introduction de la Partie D

Le « rattling » de cations à l'intérieur de cavités de la structure hôte rigide a été observé pour de nombreux matériaux prometteurs pour la conversion thermoélectrique, tels que les skutterudites et les clathrates.^{69,350} Ce mouvement incohérent désorganise la propagation des excitations collectives du réseau (ou phonons) et conduit à une diminution sensible de la conductivité thermique.

De la même manière, la faible conductivité thermique des cobaltites lamellaires est attribuée à la présence de lacunes au sein des couches d'alcalin.^{88,90,351} Les ions sodium dans Na_xCoO_2 peuvent se mouvoir relativement librement au sein du réseau hôte CoO_2 et modifier la propagation des phonons.¹⁰⁸ La coïncidence rare de la forte conductivité électrique et de la faible conductivité thermique de ces matériaux sont précisément les conditions requises, d'après le concept de PGEC (*Phonon Glass and Electron Crystal*), pour des matériaux thermoélectriques avec des valeurs élevées de ZT.

La mise en œuvre de cobaltites d'alcalin pour la fabrication de générateurs thermoélectriques requiert de connaître leurs propriétés et leurs comportements à plus haute température. La nature cruciale du lien entre les propriétés physiques et la distribution spatiale des alcalins (site, ordre, mobilité) reste cependant peu étudiée et mal comprise.

Nous rapportons dans une première partie l'effet de la mobilité des ions Na^+ sur les propriétés thermoélectriques de P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ à l'aide de diffraction X et de ^{23}Na -NMR. La transition ordre-désordre des composés P'3- $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ et P2- $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ sera également traitée. Ces résultats mettent en évidence les liens intimes entre la configuration du réservoir de charges et les propriétés électroniques.

Cette partie sera également l'occasion de revenir sur la question de la stabilité chimique de ces cobaltites.

Chapitre D.I : Etude de la diffusion du sodium dans les systèmes $P'3\text{-Na}_x\text{CoO}_2$

Dans le système $P'3\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, les ions Na^+ occupent un site prismatique unique Na_{ef} qui partage d'un côté une face et de l'autre des arêtes avec les octaèdres CoO_6 . Cette situation est très différente de celle des phases $P2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ où deux sites prismatiques distincts Na_e et Na_f existent. L'amplitude de la distorsion monoclinique de la famille P'3 a été précisément déterminée.^{114,211} La maille monoclinique est décrite par un feuillet CoO_2 et un interfeuillet AO_2 unique dans le groupe d'espace $C2/m$. Pour $x = 0.6$, l'angle monoclinique β vaut 106.05° . Cette valeur est légèrement inférieure à celle de l'angle calculé pour la maille pseudo-hexagonale correspondante rapportée par Fouassier *et al.*⁹⁷ (106.52°).

Les propriétés physiques de ce système ont été très étudiées à basse température ; alors que bien peu est connu sur le comportement à haute température de cette famille d'oxydes. Dans cette partie, nous avons mis en évidence et caractérisé pour la première fois par diffraction X sur poudre et par ^{23}Na MAS-NMR, la transition de phase P'3-P3 observée vers 370 K. Les anomalies de chaleur spécifique et de résistivité électrique seront aussi discutées en considérant la mobilité des ions sodium. Une partie de ces résultats a été publiée dans *Physical Review B*.³⁵²

D.I.1. Caractérisation de la transition de phase par diffraction des rayons X sur poudre

D.I.1.1. Conditions expérimentales

Les conditions d'acquisitions des diagrammes de diffraction X sur poudre ont été décrites précédemment. Les diagrammes à haute température ont été obtenus à l'aide d'une chambre Anton Paar HTK 1200N²⁰⁷ sous un flux d'oxygène séché sur tamis moléculaire. Le taux en sodium a été déterminé par ICP-AES. La valeur obtenue est $x = 0.62(2)$. Ce taux n'évolue pas entre le début et la fin de l'expérience de diffraction X.

D.I.1.2. Détermination de la structure haute température P3

Les diagrammes de diffraction X à 300 K et 393 K sont présentés à la Figure 84. A 300 K, les réflexions les plus intenses sont correctement indexées avec une maille monoclinique dans le groupe d'espace $C2/m$ avec les paramètres : $a = 4.8996(6) \text{ \AA}$, $b = 2.8263(2) \text{ \AA}$, $c = 5.7156(5) \text{ \AA}$ et $\beta = 106.069(6)^\circ$. Les inserts a) et b) de la Figure 84 montrent un agrandissement de la zone entre 30° et 36° . Des pics surnuméraires de faible intensité ($\sim 0.6\%$ de l'intensité du pic (001)) ne sont pas indexés dans la maille monoclinique et disparaissent de façon réversible lors du cycle de température. La Figure 85 montre les diagrammes de diffraction X obtenus entre 483 K et 300 K pour le domaine $32^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Lors du refroidissement, la forme des pics change et les réflexions (015), (107) et (018) se dédoublent respectivement selon l'indexation monoclinique (201)/(-112), (112)/(-203) et (202)/(-113) à T_{dis} . (entre 363 K et 373 K).

L'apparition en dessous de T_{dis} . des pics situés aux alentours de $2\theta = 33^\circ$ suggère une mise en ordre des Na^+ dans la variété monoclinique. Cette dernière n'a pu être précisée.

Les paramètres de la maille monoclinique ($\mathbf{a}_m, \mathbf{b}_m, \mathbf{c}_m$) et ceux de la maille hexagonale ($\mathbf{a}_h, \mathbf{b}_h, \mathbf{c}_h$) sont reliés par :

$$(\mathbf{a}_m, \mathbf{b}_m, \mathbf{c}_m) = (\mathbf{a}_h, \mathbf{b}_h, \mathbf{c}_h) \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1/3 \\ -1 & 1 & 1/3 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix} \quad 52$$

Une représentation des deux structures est donnée à la Figure 86. Le diagramme de diffraction X de la variété haute température obtenue à 393 K a été simulé dans le groupe d'espace $R3m$ en utilisant la maille P3 proposée par Fouassier *et al.*⁹⁷ L'empilement est donc décrit par 3 feuillets CoO_2 sans distorsion monoclinique de la maille et les ions Na^+ occupent des sites prismatiques à base triangulaire. Les résultats de l'affinement Rietveld à 393 K sont rassemblés au Tableau 26. Les positions des atomes de cobalt et d'oxygène ont été calculées à l'aide de la relation 52 : les atomes de cobalt occupent les sites 3a (0,0,0) ; les atomes d'oxygène sont répartis entre les sites 3a (0,0,z) avec $z \sim 0.3901$ pour O1 et $z \sim 0.6099$ pour O2. Une carte de Fourier différentielle montre que les atomes de sodium sont distribués entre deux sites 3a : Na1 a pour coordonnées (0,0,0.8324) et Na2 ($1/3, 2/3, 0.8343$).

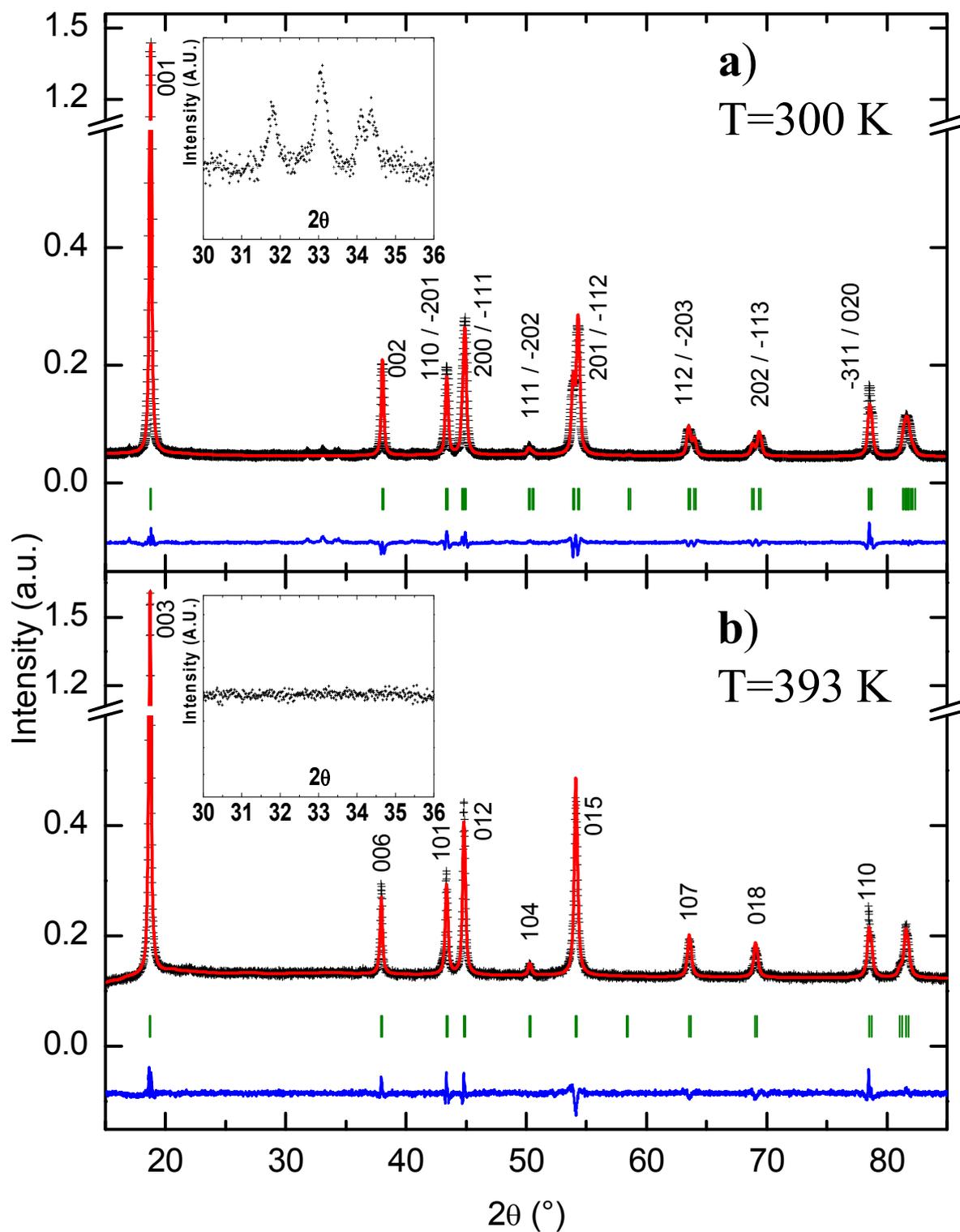


Figure 84 Diagrammes de diffraction X sur poudre expérimentaux (croix) et simulés (trait) de a) $P'3-Na_{0.62}CoO_2$ à 300 K, et b) $P3-Na_{0.62}CoO_2$ à 393 K. Les inserts montrent la disparition réversible de pics surnuméraires, non indexés dans la maille monoclinique, lorsque le matériau est chauffé.

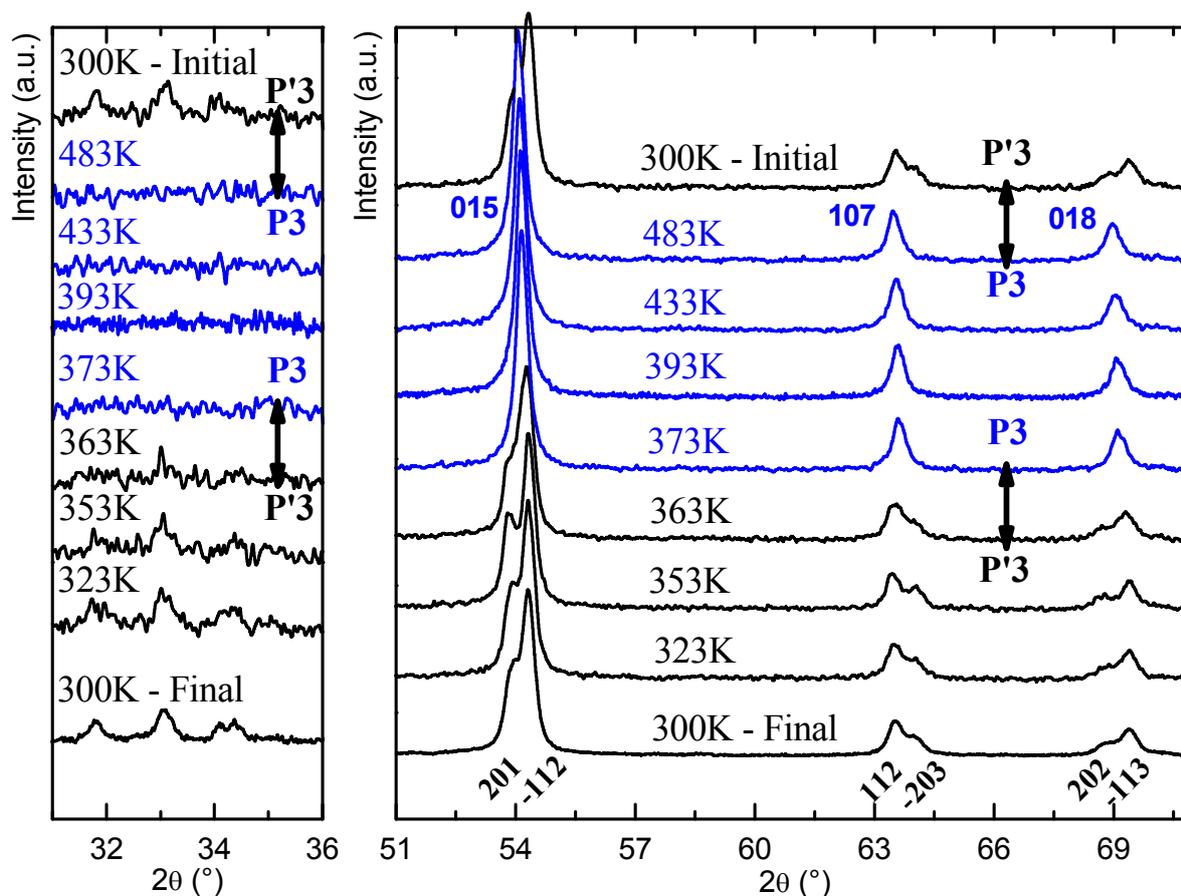


Figure 85 Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X pendant le refroidissement. La phase P3 devient stable au dessus de 360 K. L'apparition réversible des pics aux environs de 33° pour $T < T_{dis}$ est attribuée à l'établissement d'un ordre des ions Na^+ au sein de l'interfeuillet.

Tableau 26 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase P3- $Na_{0.62}CoO_2$ à 393 K.

Paramètres de maille						
S.G. : R3m (Z = 3)						
$a = 2.8276(2) \text{ \AA} - c = 16.518(3) \text{ \AA} - \text{pseudo-}\beta = 106.515(6)^\circ$						
Paramètres atomiques						
Atom	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	S.O.F.
Na1	3a	0	0	0.8324(3)	2.4(1)	0.31
Na2	3a	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.8343(3)	2.4(1)	0.31
Co	3a	0	0	0	0.62(3)	1
O1	3a	0	0	0.3901(6)	1.08(7)	1
O2	3a	0	0	0.6099(6)	1.08(7)	1
Facteurs de reliabilité conventionnels						
$cR_{wp} = 12.20 \% - cR_{exp} = 7.73 \% - \chi^2 = 2.49 - R_{Bragg} = 5.50 \%$						

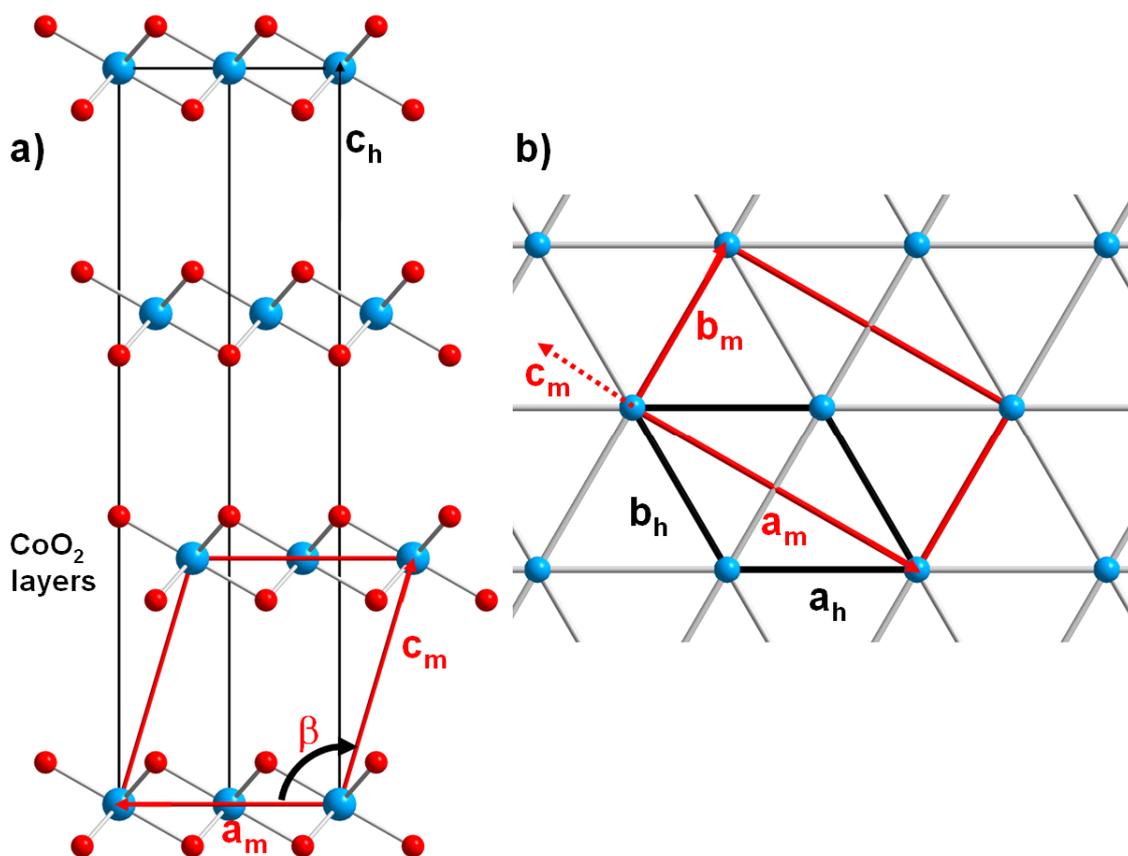


Figure 86 *Illustration des relations structurales entre les mailles hexagonales et monocliniques : a) en projection selon l'axe monoclinique b_m . Les positions cristallographiques des ions Na^+ ne sont pas indiquées. b) en projection selon l'axe c_h sur le sous-réseau triangulaire de cobalt ($z=0$). Les positions cristallographiques des ions Na^+ et O^{2-} ne sont pas indiquées.*

Tableau 27 : Distances inter-atomiques et angles θ pour les phases P'3 et P3 $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$. Les indices e et f distinguent les oxygènes des arêtes (e) et des faces (f) communes aux prismes NaO_6 et aux octaèdres CoO_6 , respectivement.

	P'3-$\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ (300 K)	P3-$\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ (393 K)
Na-O_e (Å)	1×2.223(10) 1×2.375(12) 1×2.551(11)	3×2.430(8)
Na-O_f (Å)	1×2.318(11) 1×2.393(10) 1×2.634(12)	3×2.453(8)
Co-O (Å)	2×1.898(6) 4×1.910(3)	6×1.883(5)
Epaisseur du feuillet CoO_2 (Å)	1.967	1.876
Epaisseur de l'interfeuillet NaO_2 (Å)	3.526	3.630
θ (°)	59.09	60.11

La différence principale entre les variétés haute et basse température est que les ions Na^+ résident dans un prisme de plus haute symétrie pour la structure P3 comparée à la structure P'3. Les distances inter-atomiques sont données au Tableau 27. Les polyèdres de coordination des ions sodium et les distances Na-O associées sont représentés à la Figure 87. Dans P'3, les atomes de sodium occupent des sites prismatiques où les distances Na-O varient de 2.223 Å à 2.633 Å. Ces distances sont en bon accord avec celles généralement rencontrées pour ces atomes.⁹⁴ Dans les deux structures, les distances Na-O diffèrent selon que l'oxygène de l'octaèdre CoO_6 partage une face (f) ou une arête (e) avec les prismes NaO_6 . Les distances moyennes Na-O_f (2.448 Å pour P'3 et 2.453 Å pour P3) sont plus longues que les distances Na-O_e (2.383 Å pour P'3 et 2.429 Å pour P3). Ce résultat peut être attribué à une répulsion électrostatique entre Na^+ et $\text{Co}^{3+/4+}$ plus forte au travers des faces (distances Na-Co courtes, ~ 2.8 Å) qu'au travers des arêtes (distances Na-Co plus longues, ~ 3.2 Å).

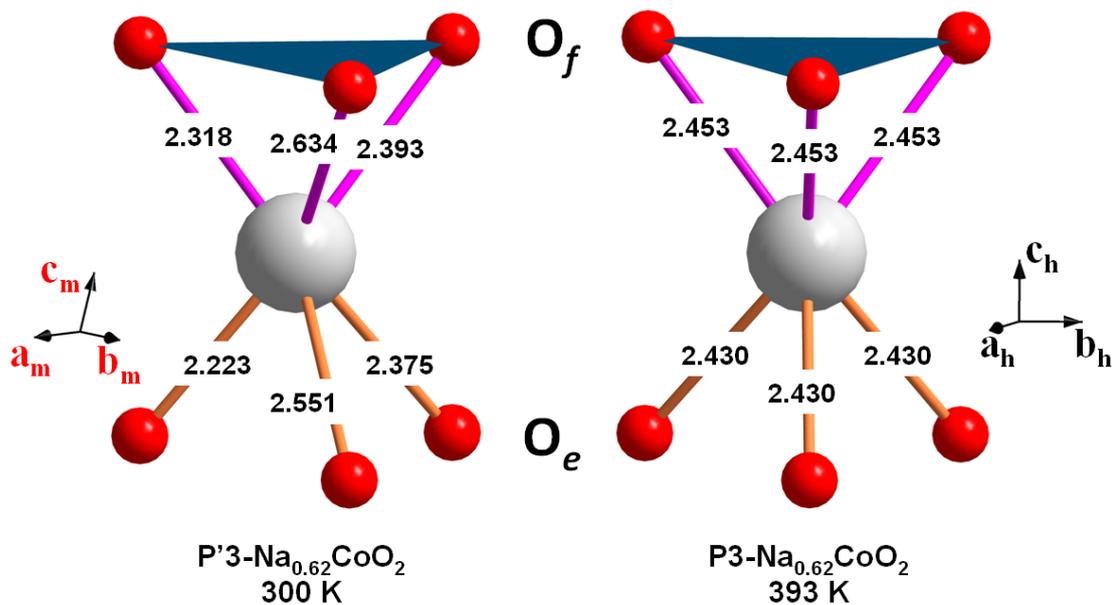


Figure 87

Prismes NaO_6 pour les phases P'3 et P3. Les indices « f » et « e » indiquent que les oxygènes appartiennent à une face ou à une arête commune avec les octaèdres CoO_6 . Les triangles pleins indiquent les faces des octaèdres CoO_6 qui sont partagées avec les prismes NaO_6 . Toutes les distances sont en angströms.

Dans la phase monoclinique, les ions Na^+ quittent le centre du prisme selon (x,y) , alors que ce n'est pas le cas dans la phase hexagonale. L'occupation de deux sites ayant une face commune est exclue pour des raisons stériques. Le déplacement selon (x,y) permet de minimiser la répulsion coulombienne en maximisant les distances entre ions Na^+ . Il en résulte une large distribution des distances Na-O. Des effets électrostatiques similaires ont permis d'expliquer l'ordre des ions alcalins dans P2-K₄Co₇O₁₄¹²⁵ et P2-Na_xCoO₂^{116,353} où

deux sites A_e et A_f distincts sont accessibles à l'alcalin. Dans la famille P2, de nombreuses distributions ordonnées ont été observées pour différents taux en sodium, à la fois commensurables et incommensurables avec le sous réseau hexagonal CoO_2 .^{115,298} Des preuves directes apportées par diffraction électronique et de neutrons ont mis en évidence la mise en ordre du sodium dans Na_xCoO_2 lorsque la température diminue.^{298,354,355,356,357} Une telle mise en ordre pourrait expliquer l'existence des réflexions surnuméraires dans $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$. Leur disparition au dessus de T_{dis} . (Inserts a) et b) de la Figure 84) résulte naturellement de l'augmentation de l'agitation thermique des ions Na^+ .

D.I.2. Mobilité des ions sodium

D.I.2.1. La RMN du ^{23}Na à l'angle magique

D.I.2.1.a. Paramètres expérimentaux

Les spectres de RMN de ^{23}Na ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS, angle de rotation $\theta_0 \sim 54.74^\circ$) sur un spectromètre « Bruker 300 Avance » à la fréquence de Larmor de 79.403 MHz en utilisant une séquence d'impulsions simples. La vitesse de rotation v_i est fixée à 13 kHz. Les échantillons polycristallins sont mélangés à de la poudre de silice dans un rapport massique 1:1 car ils contiennent des électrons célibataires qui peuvent interagir avec le champ magnétique du spectromètre. L'utilisation de la silice permet de faciliter la rotation de l'échantillon et d'améliorer l'homogénéité du champ magnétique au sein de l'échantillon. Le mélange est placé, en boîte sèche sous atmosphère contrôlée d'argon, dans un rotor en zircone de 4 mm de diamètre. Aucun changement dans le signal de RMN n'a été observé pour des rotors conservés plusieurs jours hors de la boîte sèche, ce qui montre leur bonne étanchéité. La durée de l'impulsion est de 1 μs et correspond à un angle de basculement de l'aimantation de $\pi/12$ par rapport à une solution aqueuse de NaCl à 0.1 mol.L⁻¹.

Chaque spectre de RMN est obtenu après l'accumulation de 1600 répétitions de la séquence. La largeur spectrale de 1 MHz et la durée entre deux répétitions de la séquence $D_0 = 0.5$ s sont assez long pour éviter la saturation de la relaxation de spin-réseau T_1 . La distorsion de la ligne de base provenant du temps mort du spectromètre (5-10 μs) a été corrigée à l'aide d'une ligne de base polynomiale.

Les spectres en température ont été obtenus dans les mêmes conditions (accumulation de 1600 scans) et le déplacement chimique est aussi rapporté à une solution aqueuse de NaCl à 0.1 mol.L^{-1} .

D.I.2.1.b. Avantages de la RMN en rotation à l'angle magique

La Figure 88 illustre le principe de la RMN en rotation à l'angle magique (MAS). Cette technique permet de moyenniser les contributions anisotropes du déplacement chimique, et d'annuler les effets quadripolaires du premier ordre et les interactions dipolaires noyau-noyau principalement responsables de l'élargissement des raies de spectre de RMN des solides.^{358,359} En effet, ces interactions dépendent d'un terme en $(P_2(\cos\theta_0) = 3\cos^2\theta_0 - 1)$ qui s'annule pour un angle $\theta_0 = 54.74^\circ$ par rapport au champ \mathbf{B}_0 . Les interactions anisotropes sont moyennées par le mouvement périodique seulement lorsque la vitesse de rotation v_i est supérieure à la largeur de raie.

La MAS ne permet toutefois pas de moyenniser les interactions quadripolaires de second ordre qui dépendent d'un autre terme angulaire en $P_4(\cos\theta_0')$. Les noyaux dont le spin nucléaire $I > 1/2$, possèdent un moment quadripolaire (Q) provenant de la répartition non sphérique des charges nucléaires. Un gradient de champ électrique (EFG) peut être créé au noyau par une distribution asymétrique des charges environnantes (atomes voisins par exemple). L'effet quadripolaire résulte de l'interaction de Q avec l'EFG : cette perturbation fournit, au second ordre, des informations sur l'environnement local et la symétrie du site de chaque noyau.

Dans cette partie, la RMN-MAS sera employée afin de séparer les résonances de second ordre correspondant aux différents environnements du sodium ($I = 3/2$) et ainsi d'étudier leur répartition dans l'interfeuillet.

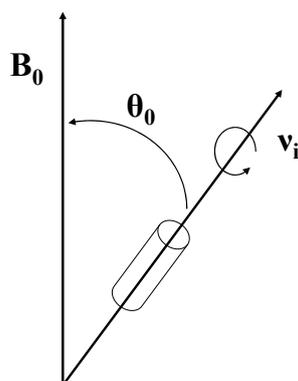


Figure 88 *Principe de la RMN-MAS : Rotation du rotor à une vitesse v_i autour d'un axe incliné d'un angle $\theta_0 \approx 54.74^\circ$ par rapport au champ magnétique \mathbf{B}_0 .*

D.I.2.2. Mobilité des ions sodium

L'évolution en température du signal de RMN-MAS du ^{23}Na de la phase P'3- $\text{Na}_{0,62}\text{CoO}_2$ lors de la chauffe est présentée en Figure 89. A température ambiante, cette phase présente un signal unique situé aux environs de 350 ppm. La forme du signal est typique d'interactions quadripolaires du deuxième ordre comme attendu pour des ions Na^+ occupant des environnements asymétriques. Les bandes de rotation sont aussi observées des deux côtés du signal principal. Le signal de faible intensité vers 0 ppm est attribué à une impureté sodiée diamagnétique. Cette impureté n'est pas décelée par diffraction X et elle est caractérisée par un temps de relaxation T_1 plus long que celui observé pour le signal vers 350 ppm. A température ambiante, les RMN du ^{59}Co et du ^{23}Na des phases P2- Na_xCoO_2 révèlent que les ions cobalt portent une charge moyenne.^{175,293,295,360} De la même manière, nous supposons que les ions sodium dans les phases P'3 et P3 sont entourés d'ions cobalt équivalents.

Lorsque la température augmente, le déplacement chimique isotrope δ du signal de RMN diminue. Ce comportement est typique de composés paramagnétiques pour lesquels l'interaction de contact de Fermi donne $\delta = f(T)$ variant comme $\chi = f(T)$ ³⁶¹. Cette variation thermique est en accord avec le comportement métallique et le paramagnétisme de type Curie-Weiss de ce composé. L'élévation de température résulte également en une atténuation progressive de la forme du signal quadripolaire de deuxième ordre et en l'émergence d'une résonance centrale plus étroite. Ces deux signaux sont superposés même à 470 K. La disparition de la contribution quadripolaire du deuxième ordre est attendue pour un ion sodium en environnement très symétrique et en l'absence de gradient de champ électrique (EFG). Au cours du refroidissement, une évolution inverse est observée et les spectres enregistrés à température ambiante en début et en fin d'expérience sont similaires, indiquant une bonne réversibilité du phénomène.

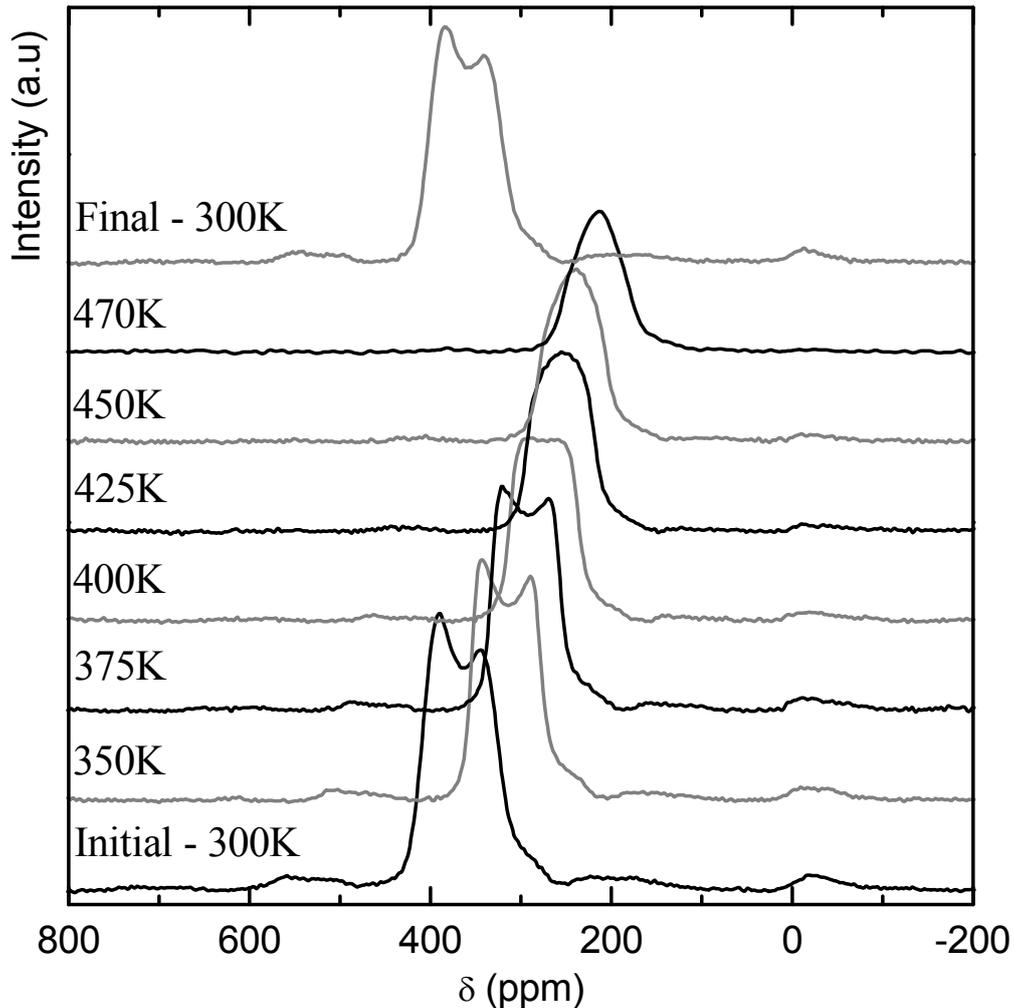


Figure 89 *Evolution en température du signal de RMN-MAS du ^{23}Na de la phase $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ lors de la chauffe. Le signal de RMN à température ambiante en début et en fin d'expérience est identique.*

Dans le domaine monoclinique, les ions sodium occupent des positions cristallographiques 8j déplacées par rapport au centre du prisme. L'environnement dissymétrique des oxygènes des sites des Na^+ entraîne une forte contribution quadripolaire. Une possible distribution des ions sodium provenant de l'ordre Na/lacunes pourrait aussi rendre compte de la forme relativement large du signal quadripolaire du second ordre. Lorsque la température augmente, la disparition progressive de la forme quadripolaire du second ordre et l'émergence d'une résonance centrale plus étroite sans forme quadripolaire du second ordre résultent du mouvement des ions sodium dans l'interfeuillet à la même échelle de temps que la RMN. Des études précédentes de ^{23}Na RMN du système $P2\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ ont également prouvé le mouvement des ions Na^+ au dessus de 250 K.²⁹⁵ La conductivité ionique de ces oxydes est connue depuis longtemps pour la réalisation de batteries au sodium.^{108,362} Le chemin de diffusion des ions

sodium entre les couches d'oxygènes rencontrées dans les variétés P'3 et P3 est illustré en Figure 90.

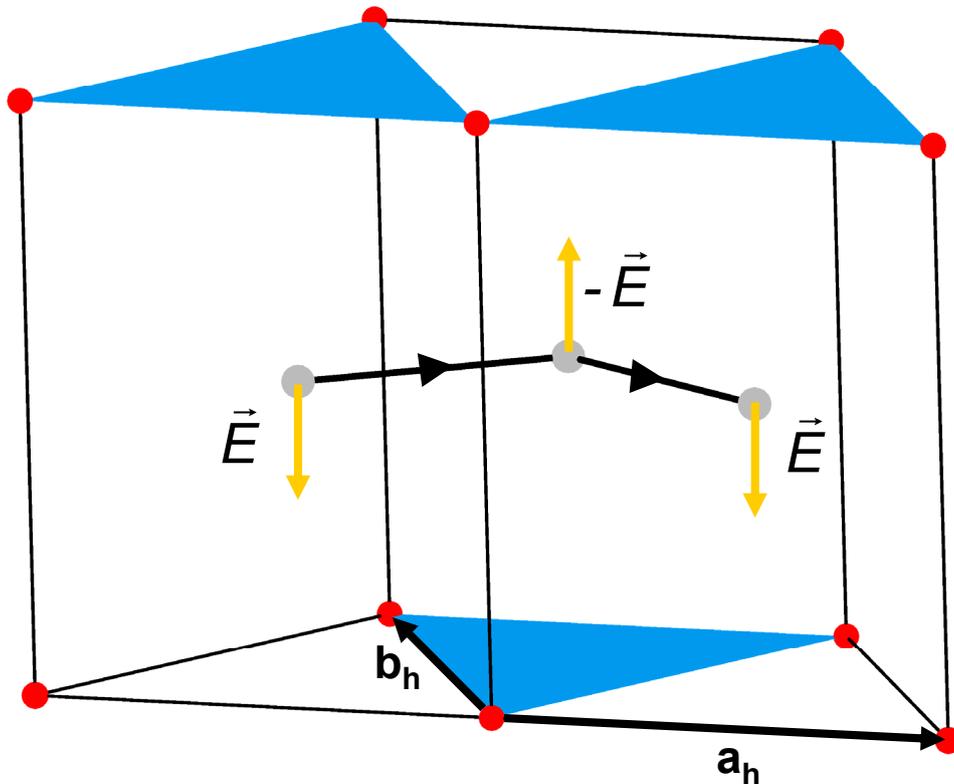


Figure 90 *Illustration du mouvement des ions Na^+ au sein de l'interfeuillet pour les variétés P'3 et P3. Les triangles pleins représentent les faces des octaèdres CoO_6 partagées avec les prismes NaO_6 . Le gradient de champ électrique local \vec{E} est schématisé par une flèche parallèle à l'axe c_h . Il est antiparallèle pour deux sites adjacents du sodium.*

Les ions Na^+ migrent uniquement au travers des faces des prismes.^{101,102} Le goulot d'étranglement r_d pour le sodium est alors défini comme :

$$r_d = \sqrt{d_{\text{NaO}_2}^2 - d_{\text{Co-Co}}^2 - 2r_{\text{O}^{2-}(\text{VI})}^2} \quad 53$$

Il vaut 0.860 Å pour P'3 et augmente légèrement à 0.901 Å pour P3. Cette valeur est légèrement inférieure au rayon ionique de $\text{Na}^+(\text{VI})$ (1.02 Å)⁹⁴. Les ions Na^+ peuvent donc se déplacer dans les tunnels de l'espace interfeuillet, et ce avec une cinétique non négligeable même à température ambiante.¹⁰¹

Les environnements du sodium dans deux sites prismatiques adjacents sont équivalents dans le plan (ab) mais opposés le long de la direction c , qui est aussi la direction principale de l'EFG (Figure 86). Les valeurs propres des gradients de champs électriques V_{zz} des sites adjacents sont donc opposées. Le déplacement des ions sodium d'un site à l'autre, par un mécanisme d'échange, une annulation de la contribution V_{zz} et par conséquent un signal plus

étroit et la diminution des effets quadripolaires du deuxième ordre. Le signal ainsi moyenné à l'échelle de temps de la RMN se rapproche de celui attendu pour un ion Na^+ unique dans un environnement symétrique.

La transition de phase P'3-P3 n'entraîne pas un changement abrupt du signal de RMN-MAS du ^{23}Na , mais un passage progressif d'un signal présentant un éclatement quadripolaire du deuxième ordre à un signal caractéristique d'un environnement symétrique. L'augmentation de température entraîne donc l'augmentation de la mobilité des Na^+ et une diminution progressive des durées d'interactions avec les termes principaux des EFG opposés V_{zz} et $-V_{zz}$ des deux sites adjacents à l'échelle de temps caractéristique de la RMN.

En résumé, la diminution de la contribution quadripolaire du deuxième ordre provient de deux effets principaux : i) la symétrie du site occupé par les ions Na^+ augmente lorsque T augmente et ii) l'échange chimique entre sites adjacents est suffisamment rapide comparée au temps caractéristique de la RMN-MAS du ^{23}Na pour moyenniser les interactions quadripolaires du second ordre. Cette interprétation est en accord avec des études RMN-MAS du ^{23}Na dans des zéolites.³⁶³

D.I.2.3. Différences entre les systèmes P2 et P'3

Pour comparer, nous avons étudié par RMN-MAS du ^{23}Na une phase de type $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \approx 0.69$)[‡] où les environnements en cobalt de deux sites Na_e et Na_f adjacents ne sont pas équivalents. La Figure 91 montre a) l'évolution en température du signal de RMN et b), le chemin de diffusion des ions Na^+ au sein de l'interfeuillet P2.

Sur toute la gamme de température étudiée, le signal de RMN est typique d'une contribution quadripolaire du deuxième ordre. Le signal identique au début et à la fin de l'expérience montre la réversibilité du phénomène. Dans ce cas, la mobilité des ions Na^+ conduit à un affinement de forme de raie du signal quadripolaire du deuxième ordre. Les gradients de champ électrique (EFG) entre deux sites Na_e et Na_f ne sont pas équivalents à cause des différents environnements des ions cobalt, la contribution V_{zz} de l'EFG ne peut donc pas être supprimée. Elle est toutefois moyennée par sauts rapides des ions sodium de sites Na_e en sites Na_f .

[‡] Le paramètre c de $10.947(5)$ Å permet de déduire un taux en alcalin $x \approx 0.69(1)$ dans le domaine monophasé H1.^{113,156}

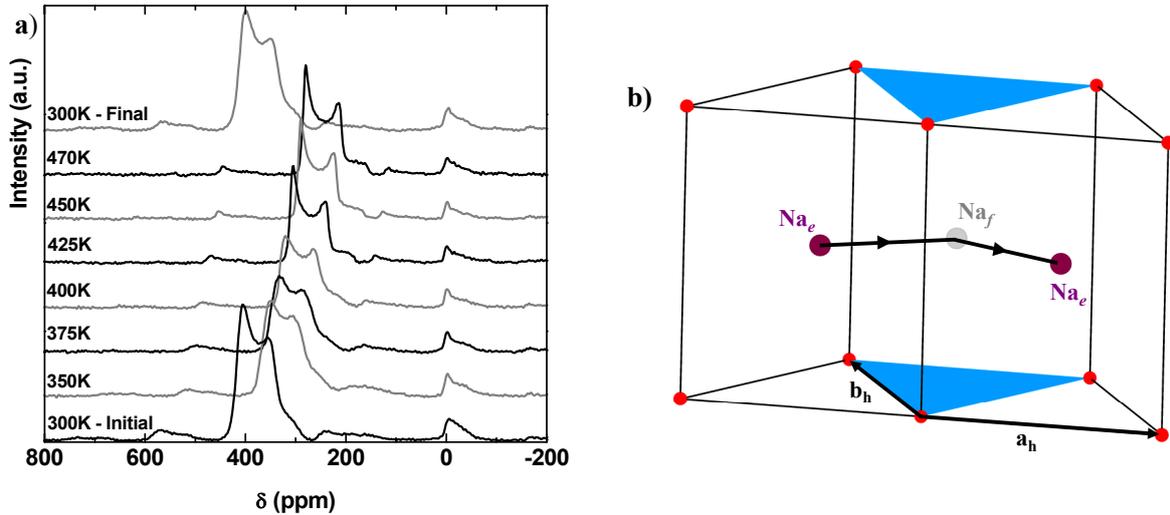


Figure 91 *a) Evolution en température du signal de RMN-MAS du ^{23}Na de la phase $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.69$) lors de la chauffe. Le signal de RMN en début et en fin d'expérience est identique. *b) Illustration du mouvement des ions Na^+ au sein de l'interfeuillet pour la variété P2. Les triangles pleins indiquent les faces des octaèdres CoO_6 qui sont partagés avec les prismes NaO_6 .**

D.I.3. Propriétés physiques

La Figure 92 montre l'évolution en température de la chaleur spécifique, de la susceptibilité magnétique et de la résistivité électrique. Nous allons détailler les comportements dans le domaine de température de la transition (295-360 K).

D.I.3.1. Chaleur spécifique

La Figure 92 a) montre la variation de la chaleur spécifique du composé $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ entre 1.8 K et 400 K au cours du refroidissement. Les données ne peuvent être ajustées à l'aide d'un seul mode de Debye sur ce domaine de température. Récemment, une combinaison de modes de Debye et d'Einstein a été proposée pour $\text{P2-Na}_{\sim 0.7}\text{CoO}_2$.³⁶⁴ Cette approche semble peu satisfaisante et discutable principalement pour deux raisons : i) la contribution des modes d'Einstein est trop grande ($\sim 65\%$ du nombre total d'atomes par groupement moléculaire de $\text{Na}_{\sim 0.7}\text{CoO}_2$) et le modèle ne rend pas compte de la contribution des deux sous-réseaux distincts Na^+ et CoO_2 , et ii) les auteurs considèrent des contributions de Debye différentes à haute et basse température.

Dans cette étude, une meilleure description de la chaleur spécifique a été obtenue en considérant à la fois une contribution électronique et deux contributions de Debye :²⁰

$$C_p(T) = \gamma_{\text{HT}} T + 9R \sum_{i=1}^2 n_i \left(\frac{T}{\theta_i} \right)^3 \int_0^{\theta_i/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad 54$$

Le premier terme $\gamma_{\text{HT}}T$ représente la contribution électronique linéaire en température et le second terme, la contribution de Debye (deux modes acoustiques). R (8.314 J/mol.K) est la constante des gaz parfait, θ_i sont les températures de Debye et n_i sont les nombres d'atomes par groupement moléculaire de $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ pour chaque mode de Debye. La très grande différence entre les caractères des liaisons Co-O (covalentes) et Na-O (ioniques) et la mobilité relativement large des ions Na^+ dans l'interfeuillet justifient l'emploi de deux modes de phonon. Chacun d'entre eux est associé à un couple (θ_i, n_i) . Un accord décent avec les données expérimentales a été obtenu avec $\gamma_{\text{HT}} = 23.0(1) \text{ mJ/mol.K}^2$, $\theta_1 = 291(1) \text{ K}$ et $\theta_2 = 855(1) \text{ K}$, n_1 (contribution des ions Na^+) et n_2 (contribution des feuillets CoO_2) étant fixées respectivement à 0.62 et 3. $\theta_2 > \theta_1$ est en bon accord avec des liaisons Co-O plus rigides (de type covalent) que les liaisons Na-O (de type ionique). θ_2 est en outre élevée et comparable à la température de Debye d'autres oxydes comme le corundum Al_2O_3 ($\theta_D \approx 950 \text{ K}$)³⁶⁵, TiO_2 rutil et anatase ($\theta_D \approx 940 \text{ K}$)^{366,367}, GeO_2 ($\theta_D \approx 780 \text{ K}$)³⁶⁸ et VO_2 ($\theta_D \approx 760 \text{ K}$)³⁶⁹. Des mesures préliminaires de chaleur spécifique pour le composé $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$ conduisent également à une température θ_D élevée de 834(28) K.

Un pic très large est observé entre 280 K et 355 K, avec un maximum à $\sim 350 \text{ K}$. Cette transition est attribuée à la réorganisation spatiale des ions Na^+ au sein de l'interfeuillet. Un réarrangement similaire des ions sodium a été rapporté pour le système $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, où une fraction importante des ions sodium passe d'un site très symétrique $2c$ ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$) à un site de plus basse symétrie $6h$ ($2x, x, \frac{1}{4}$).^{370,371} L'entropie associée à cette transition est d'environ 0.7 J/mol.K et est comparable à celle mesurée pour le composé $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. Toutefois, l'analyse quantitative détaillée de la variation d'entropie à T_S va au-delà de cette étude et requiert de connaître avec précision l'entropie de configuration des ions Na^+ (*i.e.* la nature de l'ordre Na^+ /lacunes) de la phase $\text{P}'3$.

La valeur moyenne de θ_D de 562 K précédemment déduite par l'ajustement des données pour $T < 10 \text{ K}$ est proche de la valeur moyenne pondérée de θ_1 et θ_2 (494 K) obtenue à l'aide de la relation 54. Ces valeurs de θ_D sont en bon accord avec les estimations antérieures.^{364,372} Les contributions électroniques γ et γ_{HT} proches confirment également la bonne cohérence entre les modèles à basse et haute température et permettent d'écarter une contribution magnétique significative.³⁶⁴

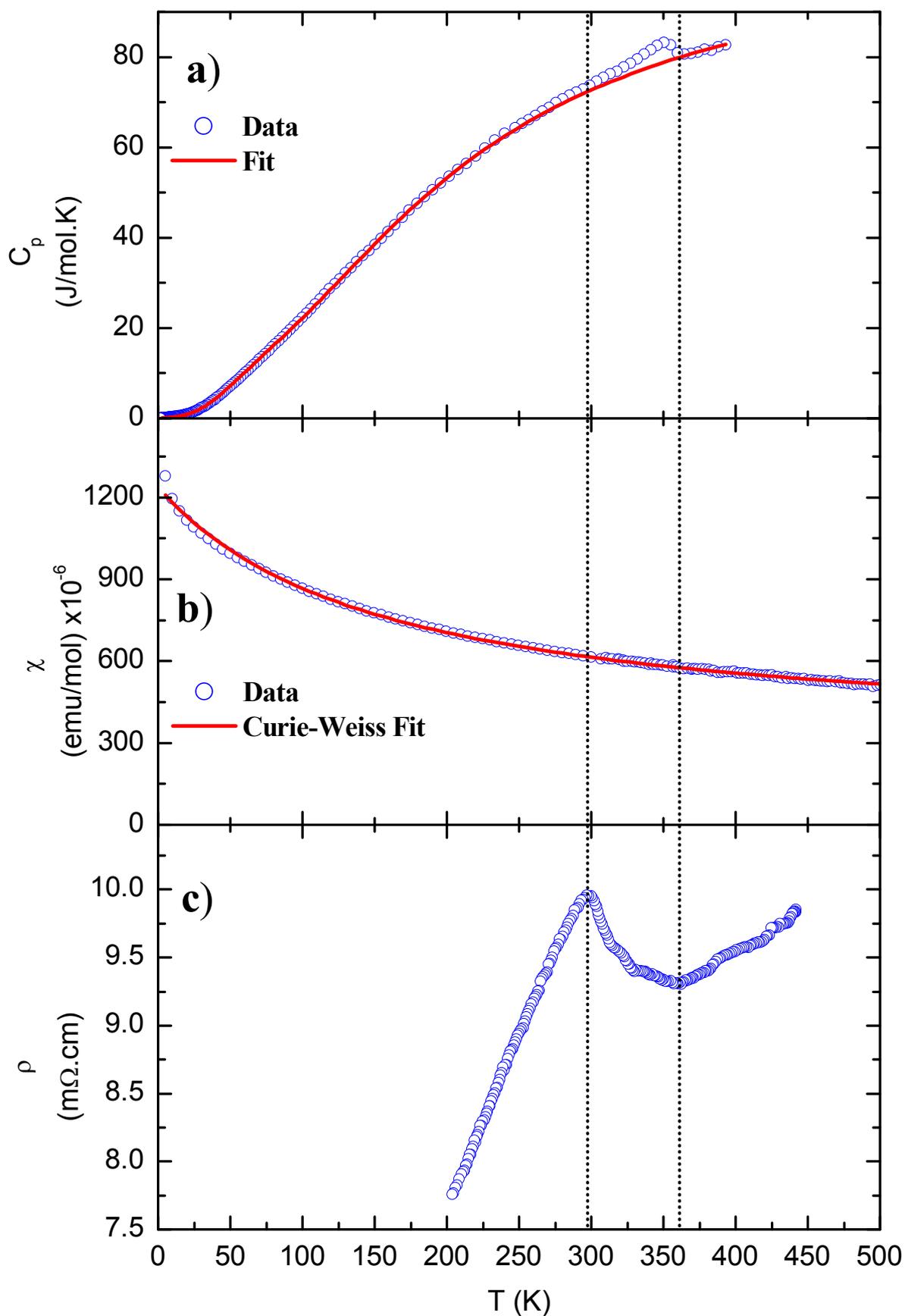


Figure 92 Evolutions en température au cours du refroidissement de a) la chaleur spécifique et ajustement d'après la relation 54, b) la susceptibilité magnétique par ion cobalt pour $Na_{0.62}CoO_2$ et l'ajustement d'après une loi de Curie-Weiss (relation 55), et c) de la résistivité électrique. Les lignes pointillées verticales montrent le domaine de transition.

D.I.3.2. Magnétisme

La susceptibilité magnétique par ion cobalt de $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ a été mesurée entre 2 K et 500 K (Figure 92 b)). Les données entre 2 et 300 K sont identiques à celles présentées précédemment (*cf.* B.III.3.2, p.97). Les données entre 300 K et 500 K ont été obtenues à l'aide d'un susceptomètre pendulaire stationnaire « Manics Equipement Scientifique »²⁰⁷. Les données ont été ajustées jusqu'à 500 K à l'aide d'une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \quad 55$$

avec $\chi_0 = 276(5) \times 10^{-6}$ emu/mol, $\theta_p = -142(3)$ K et $C = 0.14(1)$ emu.K/mol. Un léger écart à cette loi est observé en dessous de 30 K ; son origine n'est pas connue. La constante de Curie C est en bon accord avec la composition nominale $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ ($C_{\text{théorique}} = 0.38 \times^3/8 \sim 0.143$) et avec un comportement spin polarisé des porteurs itinérants. Contrairement au système P2 où le réarrangement des ions Na^+ s'accompagne d'une faible variation de χ (un saut d'environ 1 % de la valeur de χ à la transition), aucune transition magnétique n'est observée à $T_{\text{dis.}}$ ^{370,372}

D.I.3.3. Propriétés électroniques

D.I.3.3.a. Transition métal-métal

La variation de la résistivité électrique au cours du refroidissement est présentée à la Figure 92 c). L'évolution de ρ est complexe est on observe successivement deux régimes métalliques pour $T > 360$ K et $T < 297$ K séparés par un régime transitoire marqué par une augmentation de ρ . Cet accident de la résistivité est directement associé à la transition de phase $\text{P3} \rightarrow \text{P}'3$ qui affecte principalement la distribution des Na^+ et la distance interfeuillet. Ce dernier changement peut s'interpréter comme un renforcement du caractère bidimensionnel lorsque la température augmente : les distances Co-Co dans le plan CoO_2 sont pratiquement identiques et égales à ~ 2.828 Å pour $\text{P}'3$ et P3 , alors que dans la direction c on observe une augmentation sensible de la distance interfeuillet NaO_2 et un aplatissement du feuillet CoO_2 ce qui implique une augmentation de l'angle θ .

Dans Na_xCoO_2 , l'augmentation du paramètre c lorsque x diminue conduit également à une plus forte compression de l'octaèdre CoO_6 et à une augmentation de la métallicité. La distorsion D_{3d} de l'octaèdre CoO_6 lève la dégénérescence des orbitales t_{2g} en un singulet a_{1g} et un doublet e_g' . Les calculs *ab-initio*^{130,132} et ainsi que les travaux expérimentaux³⁷³ montrent que le doublet e_g' est plus stable. Cette stabilisation du doublet est prédite d'autant plus grande que θ augmente. L'augmentation de la compression des octaèdres CoO_6 dans la

direction de l'axe z modifie donc la distribution spatiale des orbitales a_{1g} et e_g' et donc la largeur de bande ce qui affecte le transport électronique.

La distribution des ions sodium dans l'interfeuillet peut également jouer un rôle. La contribution de la diffusion des ions Na^+ à la conductivité totale est sensiblement plus faible que la conductivité électronique et sa suppression par le gel des ions Na^+ ne peut pas rendre compte de l'augmentation rapide de ρ à 297 K lorsque T diminue. Des corrélations fortes entre les ions Na^+ et les porteurs de charge (*hopping* de trous polarisés dans une matrice diamagnétique d'ions Co^{3+}) peuvent conduire à un état isolant à basse température pour $x = 1/2$.¹⁴⁴ Quelque soit la distribution des ions Na^+ , elle entraîne une modulation du potentiel de Madelung au site du cobalt ce qui peut conduire à une localisation partielle des porteurs.^{292,298} Le gel des ions Na^+ peut entraîner une variation de ρ et une transition métal-métal. L'influence des ions Na^+ sur l'énergie potentielle au site du cobalt devrait être plus forte pour le système P'3 que pour le système P2 dans la mesure où chaque prisme NaO_6 partage une base avec un octaèdre CoO_6 .

D.I.3.3.b. Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique de la phase P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ a été mesuré au cours du refroidissement entre 550 et 1.8 K à l'aide d'un équipement « maison » à 2 contacts et au PPMS également en configuration 2 contacts. La mesure au PPMS permet d'étudier le domaine 380 – 280 K qui n'est pas couvert par les cellules « basse température » et « haute température » réalisées au laboratoire. A l'exception du domaine $T < 50$ K, les deux méthodes conduisent à des valeurs voisines de α jusqu'à 280 K (Figure 93). α atteint la valeur élevée de 110 $\mu\text{V}/\text{K}$ à 550 K.

Le pouvoir thermoélectrique augmente quasi-linéairement entre 550 - 400 K et 300 - 100 K. Entre ces deux domaines, la variation thermique du PTE présente un saut d'environ 5 $\mu\text{V}/\text{K}$ centré à $T_{\text{dis.}} \sim 360$ K. Cet accident est attribué à la transition métal-métal accompagnant la transition structurale $\text{P3} \rightarrow \text{P}'3$. Le PTE est un effet du deuxième ordre par rapport à la conductivité électrique.³⁷⁴ Les variations de cette dernière se manifestent de façon plus progressive pour α .

L'analyse détaillée de la variation de α dépasse le cadre de cette étude. Elle est toutefois en accord avec un changement progressif à $T_{\text{dis.}}$ des grandeurs $g(E)$ (*via* l'augmentation de θ) et $\tau(E)$ (*i.e.* modification du processus de diffusion des porteurs). Une telle anomalie n'a pas été observée pour le système P2.

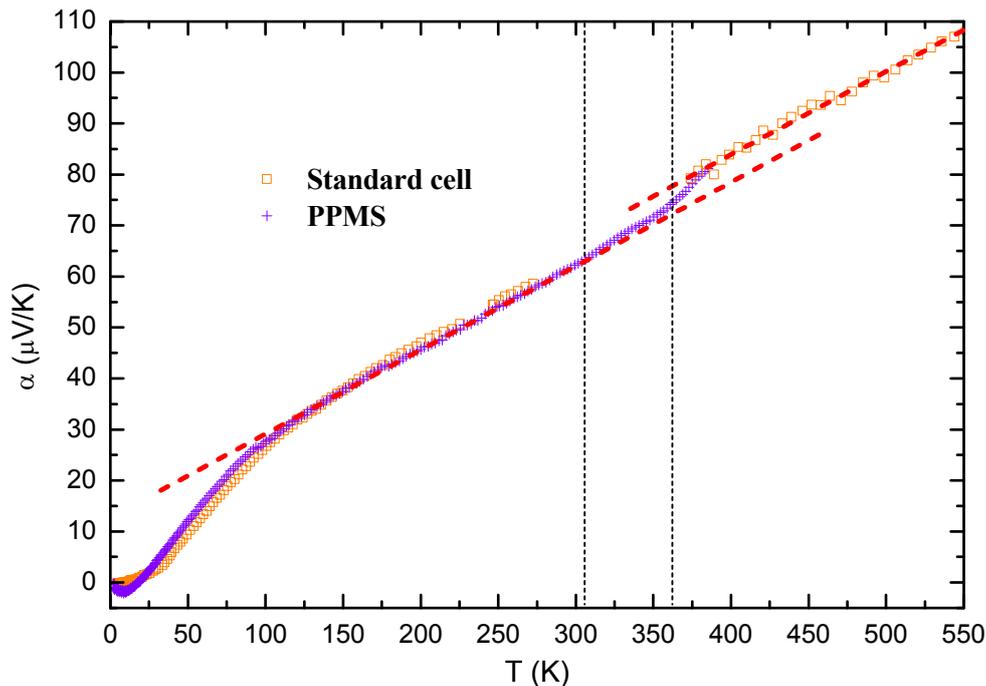


Figure 93 Evolution du pouvoir thermoélectrique de la phase $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ entre 400 K et 1.8 K mesuré par la méthode « maison » et au PPMS. Les lignes pointillées servent de guides pour les yeux.

D.I.4. Comportement hystérétique et irréversibilité

Les composés $P2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ présentent un comportement hystérétique²⁹⁸ et partiellement irréversible de la conductivité électrique³⁷⁵ à $T \sim 280$ K. Cette anomalie a été attribuée à une transitions de phase du premier ordre impliquant la redistribution (ordre-désordre) des ions Na^+ au sein de l'interfeuillet.^{370,371,376} L'aspect irréversible a été attribué au caractère aléatoire de cette redistribution, l'ordre initial des ions sodium n'étant pas identique à l'ordre final. Un comportement semblable a déjà été attribué à une transition ordre-désordre des ions Na^+ dans le cas des bronzes de vanadium.³⁷⁷

Les variations thermiques de la résistivité électrique, de la chaleur spécifique et des paramètres de maille de $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ présentent également un comportement hystérétique et partiellement irréversible. L'évolution en température de la résistivité électrique est présentée à la Figure 94 et révèle un comportement complexe. En chauffe, ρ augmente linéairement de 4 à 275 K, puis subit un saut d'environ un facteur 4 entre 275 et 310 K. Ensuite, ρ reste à peu près constant jusqu'à 330 K (avec un minimum local à 310 K) puis diminue linéairement. Un changement de pente est observé à 360 K. Le comportement au refroidissement a été décrit précédemment : deux régimes métalliques sont séparés par un régime transitoire entre 360 et 297 K. Les résistivités électriques à 200 K entre le début et la fin du cycle thermique sont différentes d'un facteur 2.

Les études précédentes sur le système P2 séparent deux tendances : celles caractérisées par une augmentation de la résistivité (en accord avec ce travail) ^{355,364,378,379,380} et les autres caractérisées par une diminution de ρ ^{370,372}. Cette différence de comportement peut provenir d'une différence dans le cycle thermique utilisé pour la mesure de résistivité. Une différence de compacité ou de taux en alcalin de l'échantillon doit être aussi considérée.

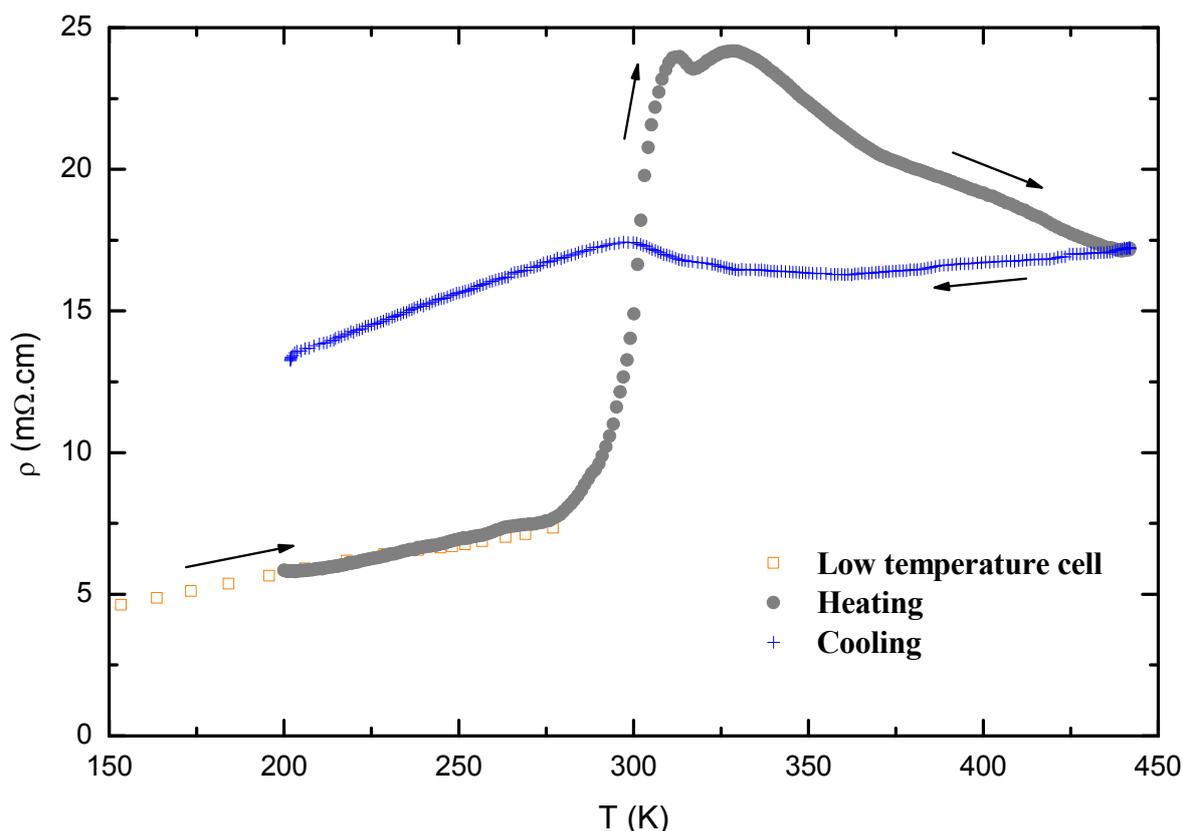


Figure 94 Evolution en température de la résistivité électrique du composé $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ pendant la chauffe (cercles pleins) et le refroidissement (croix) sous pression d'oxygène de 1 bar. La superposition des mesures en chauffe entre les cellules 4 pointes basse température (carrés vides) et haute température (cercles pleins) indique une bonne reproductibilité de la mesure.

La Figure 95 montre l'évolution en température des paramètres de maille du composé $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ au cours de la chauffe et du refroidissement. Les évolutions des paramètres (a_h , b_h , c_h) de la maille hexagonale P3 ont été comparés directement aux paramètres (a'_h , b'_h , c'_h) de la maille monoclinique P'3 (*i.e.* les paramètres de la pseudo-maille hexagonale) définis comme :

$$a'_h = \frac{a_m}{\sqrt{3}}; b'_h = b_m; c'_h = 3\sin(\beta) \times c_m \quad 56$$

En chauffe, la maille monoclinique est observée jusqu'à 360 K mais elle subsiste jusqu'à 350 K au cours du refroidissement. Ce comportement hystérétique suggère que la transition de phase est du premier ordre. Une discontinuité franche est observée pour les paramètres a et

b aux environs de 360 K, alors que la dilatation selon l'axe c est pratiquement linéaire. L'évolution des paramètres est réversible sauf pour b'_h .

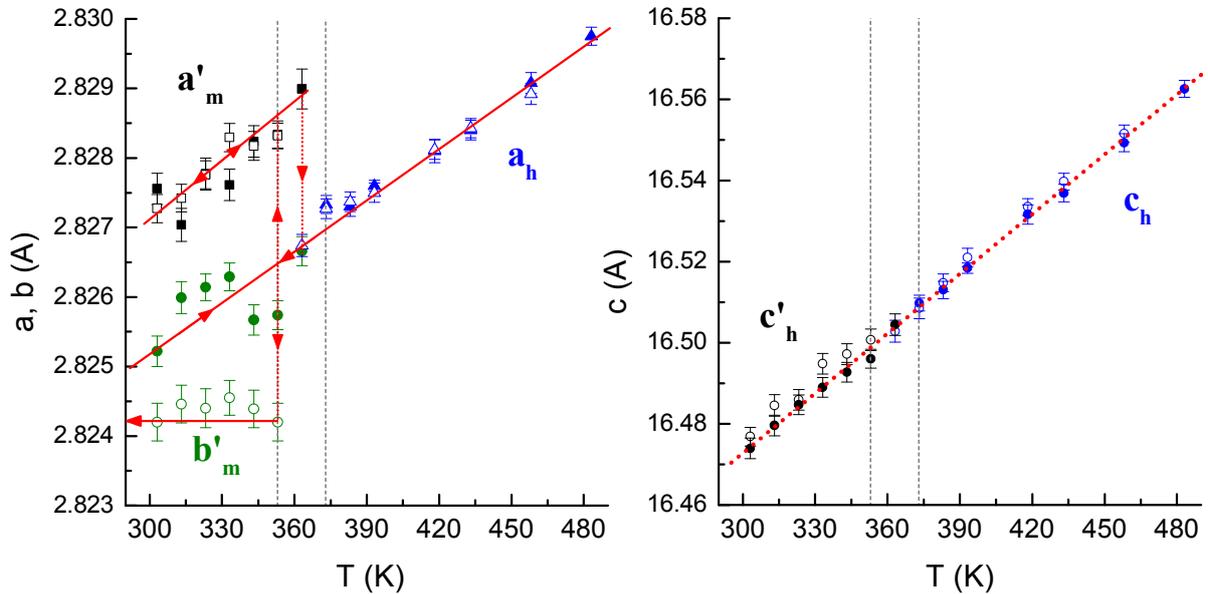


Figure 95 Evolution en température des paramètres de maille du composé $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ au cours de la chauffe (symboles pleins) et de refroidissement (symboles vides), sous courant d'oxygène. Les verticales et pointillées délimitent le domaine de transition $P'3 \leftrightarrow P3$.

Les mesures de chaleur spécifique réalisées entre 200 K et 400 K en chauffe et en refroidissement permettent de calculer l'entropie associée à la transition :

$$S(T) = \int_{200\text{K}}^{400\text{K}} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad 57$$

Les contributions électroniques et du réseau ont été soustraites à l'aide de la relation 54 (p.170). L'évolution en température de la chaleur spécifique ainsi que le calcul de l'entropie en chauffe et refroidissement sont présentés à la Figure 96.

En chauffe, deux anomalies distinctes sont observées, l'une à 280 K et l'autre à 364 K alors qu'au refroidissement, elles semblent se superposer. Les maximums des anomalies entre la chauffe et le refroidissement sont en outre séparés d'environ 14 K. Les hystérèses observées en C_p et en diffraction des rayons X entre la chauffe et le refroidissement montrent que cette transition de phase est du premier ordre.

La variation d'entropie à la transition au cours de la chauffe (~ 1 J/mol.K) est supérieure à celle mesurée lors du refroidissement (~ 0.6 J/mol.K) d'environ 30 %. Cet écart suggère que la transition est partiellement irréversible.

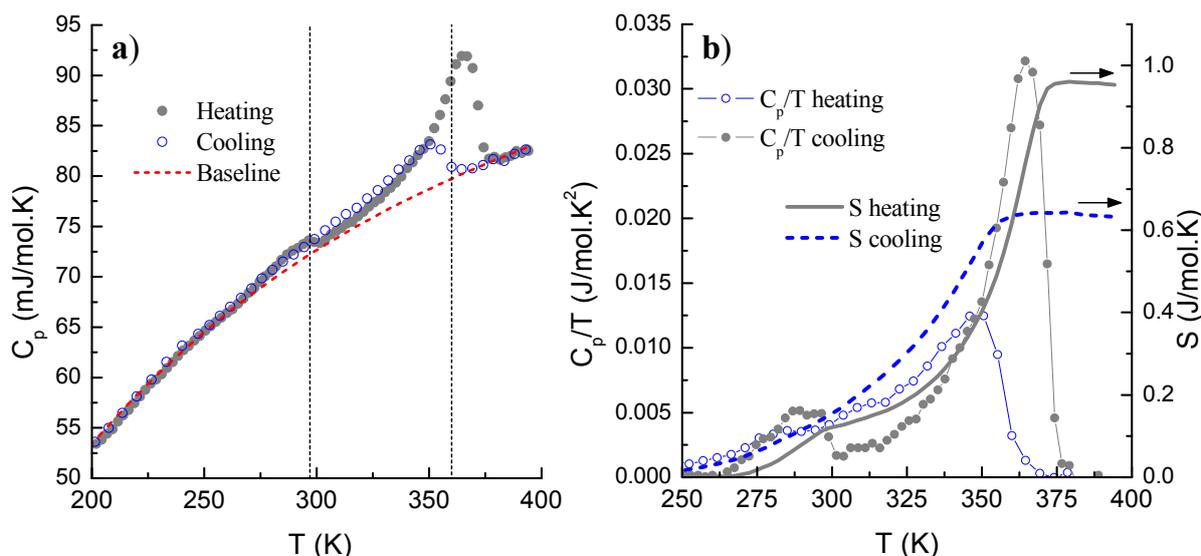


Figure 96 a) Evolution en température de la chaleur spécifique $P'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ pendant la chauffe (symboles pleins) et le refroidissement (symboles vides). La ligne pointillée représente la contribution du réseau et des électrons. Les droites verticales pointillées indiquent le domaine de la transition métal-métal au cours du refroidissement. b) Intégration de l'entropie associée au pic à ~ 350 K en chauffe (ligne continue) et refroidissement (ligne pointillée).

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour rendre compte de l'irréversibilité de la transition $P'3 \leftrightarrow P3$.

i) L'irréversibilité du paramètre b_m au cours du cycle thermique suggère la présence de contraintes dans les feuillets CoO_2 à cause des différences de symétrie locale (pseudo- D_{3d} pour $P'3$ et D_{3d} pour $P3$). Au cours du refroidissement, sa valeur est quasiment indépendante de T et tend vers la valeur initiale.

ii) L'entropie de configuration des ions Na^+ est supposée contribuer majoritairement à l'entropie calculée. L'irréversibilité de cette dernière suggère un écart de composition en alcalin entre les composés $P'3$ et $P3$. Une variation de composition irréversible consécutive à l'évaporation de sels de Na_2O peut aussi être envisagée. L'étude en température du domaine biphasé H1-H2 du système $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ a montré que la diffusion d'ions alcalins était possible entre deux grains H1 et H2 de composition voisine, et ce dès 320 K.³⁷¹ De la même façon, il est possible que l'impureté diamagnétique sodié observée par RMN-MAS participe à la variation de composition.

iii) Une répartition différente des ions Na^+ entre les sites qui lui sont accessibles au cours du cycle thermique pourrait être à l'origine de l'irréversibilité.^{370,377,381} Ces changements ont été observés pour des composés $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.5$ et 0.7) par diffraction de neutrons³⁵⁴ et TEM¹¹⁵. Ces changements de répartition pourraient modifier la périodicité du potentiel de Madelung au sein des feuillets CoO_2 et ainsi affecter la résistivité électrique.³⁷⁷

iv) Dans les composés ordonnés $\text{O}'3\text{-Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ et $\text{O}'3\text{-Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ et $\text{O}'3\text{-LiMnO}_2$, il a été montré que trois orientations de la maille monoclinique pouvaient coexister au sein d'un même cristal.^{111,382,383} Cette situation est illustrée à la Figure 97. De la même façon, ces trois orientations peuvent être raisonnablement attendues dans le composé $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$. Les interfaces de ces domaines sont séparées par des macles où les ions sodium peuvent être distribués de façon statistique. Ce désordre configurationnel peut participer à la diminution de l'entropie à la transition.

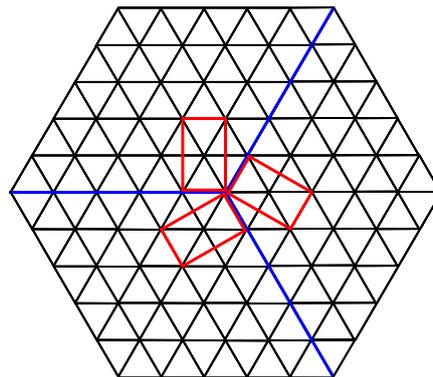


Figure 97 *Représentation des trois orientations possibles de la maille monoclinique au sein d'un même cristal. Le maillage hexagonal représente le sous réseau cobalt. (Figure d'après Shao-Horn et al.¹¹¹).*

D.I.5. Résumé : le film de la transition $\text{P}3 \rightarrow \text{P}'3$

Les résultats des différentes caractérisations au cours du refroidissement sont présentés à la Figure 98 sous la forme d'un diagramme en fonction de T . La transition $\text{P}3 \rightarrow \text{P}'3$ est progressive par ^{23}Na RMN-MAS, C_p , ρ et α , elle est davantage marquée en diffraction X. Les hystérèses observées en C_p et en diffraction des rayons X entre la chauffe et le refroidissement montrent que cette transition de phase est du premier ordre. Cette transition est marquée par une forte irréversibilité.

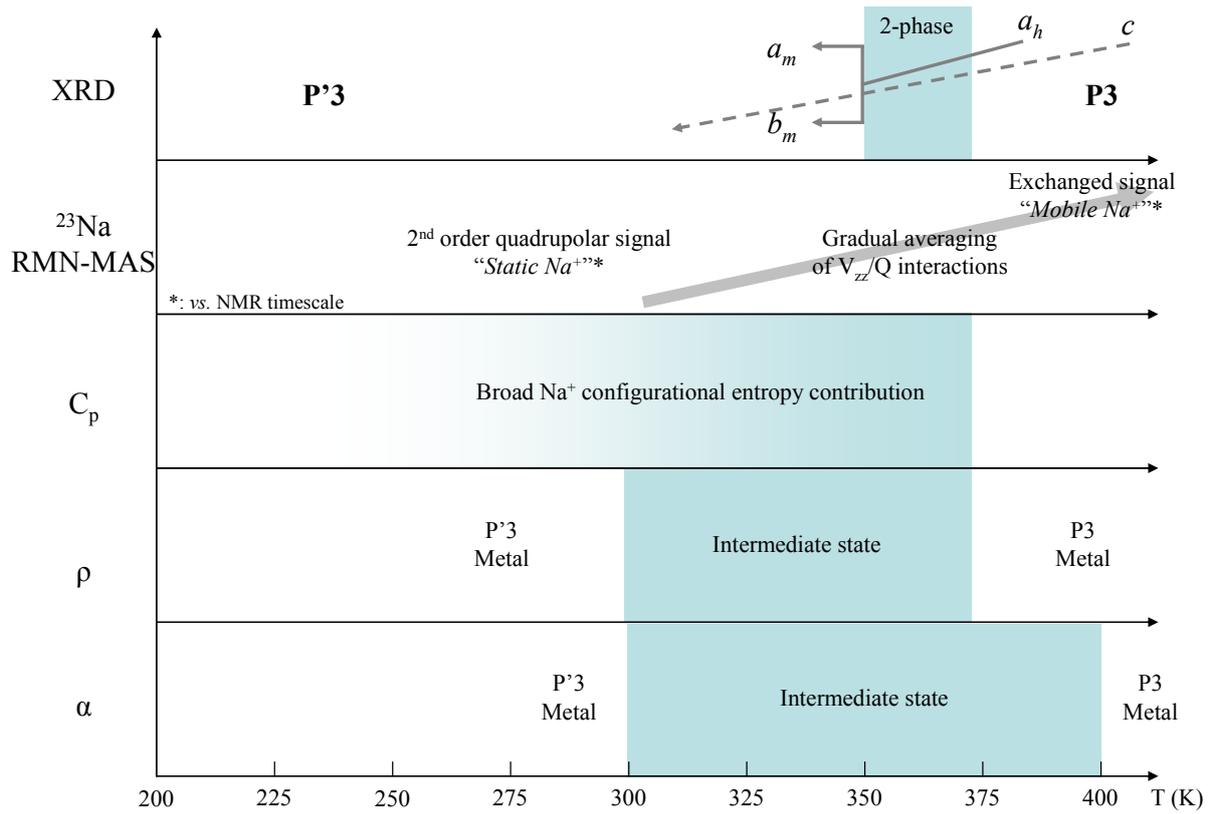


Figure 98 Film de la transition $P3 \rightarrow P'3$ telle que vue par les expériences de XRD, ^{23}Na RMN-MAS, C_p , ρ et α .

Chapitre D.II : Transitions ordre-désordre dans les phases $K_x\text{CoO}_2$

D.II.1. Transition ordre-désordre dans $\text{P}'3\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$

D.II.1.1. Transitions de phase $\text{P}'3\text{-P}3$

L'étude de diffraction des rayons X en température sur le composé $\text{P}'3\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$ a été réalisée en refroidissement entre 623 K et 373 K (Figure 99). Deux régions du diagramme de diffraction entre $25^\circ - 41^\circ$ et $50^\circ - 65^\circ$ sont représentées. La seconde montre le passage de raie de diffraction simple à haute température à des raies dédoublées pour $T < 533$ K : par exemple, les raies (015) et (107) se dédoublent respectivement en (201)/(-122) et (122)/(-203).

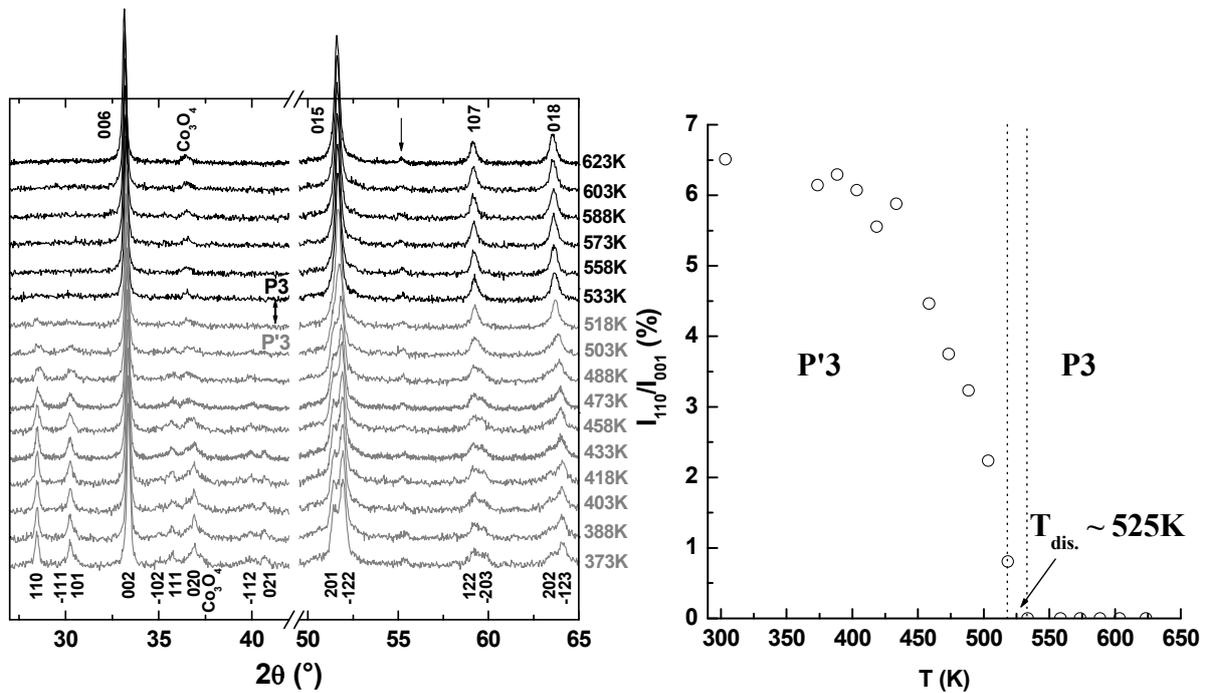


Figure 99 a) Diagrammes de diffraction des rayons X entre 373 K et 623 K du composé $\text{P}'3\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$ sous courant d'oxygène. Les pics marqués par des astérisques (*) sont attribués à Co_3O_4 et ceux marqués par des flèches à une impureté non identifiée. b) Evolution en température du rapport des intensités des pics (110) et (001) de la phase monoclinique $\text{P}'3$. La température de perte de l'ordre des K^+ et de la transition $\text{P}'3\text{-P}3$ est environ 525 K.

Le premier domaine entre $25^\circ - 41^\circ$ montre l'évolution de l'intensité des pics de la surstructure associés à la mise en ordre des ions K^+ . Le tracé du rapport des intensités des raies (110) et (001) en fonction de la température (Figure 99 b)) permet d'estimer $T_{\text{dis.}}$ à environ 525 K soit 55 K de plus que $\text{P}2\text{-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ ³⁵⁶ et 25 K de moins que $\text{P}2\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$ ³¹⁴

Les températures plus élevées pour les composés au potassium par rapport au sodium peuvent être attribuées à la masse plus élevée des cations et leur plus faible mobilité. Comme dans le cas de $P'3-Na_{0.62}CoO_2$, ces pics réapparaissent lorsque $T < T_{dis.}$.

Le diagramme de diffraction X de la variété haute température de $P'3-K_{0.5}CoO_2$ peut s'indexer dans le système hexagonal avec la maille de type P3 proposée par Fouassier *et al.*⁹⁷. Afin de comparer directement l'évolution en température des paramètres des mailles hexagonales (a_h, b_h, c_h) et monocliniques (a_m, b_m, c_m), les paramètres monocliniques ont été rapportés à ceux de la maille pseudo-hexagonale (a'_h, b'_h, c'_h) par les relations :

$$a'_h = \frac{a_m}{\sqrt{3}}; b'_h = \frac{b_m}{2}; c'_h = 3\sin(\beta) \times c_m \quad 58$$

L'évolution thermique des paramètres de maille est regroupée à la Figure 100. La dilatation de la maille selon l'axe a est plus monotone que celles des paramètres b et c qui montrent une discontinuité à $T_{dis.}$.

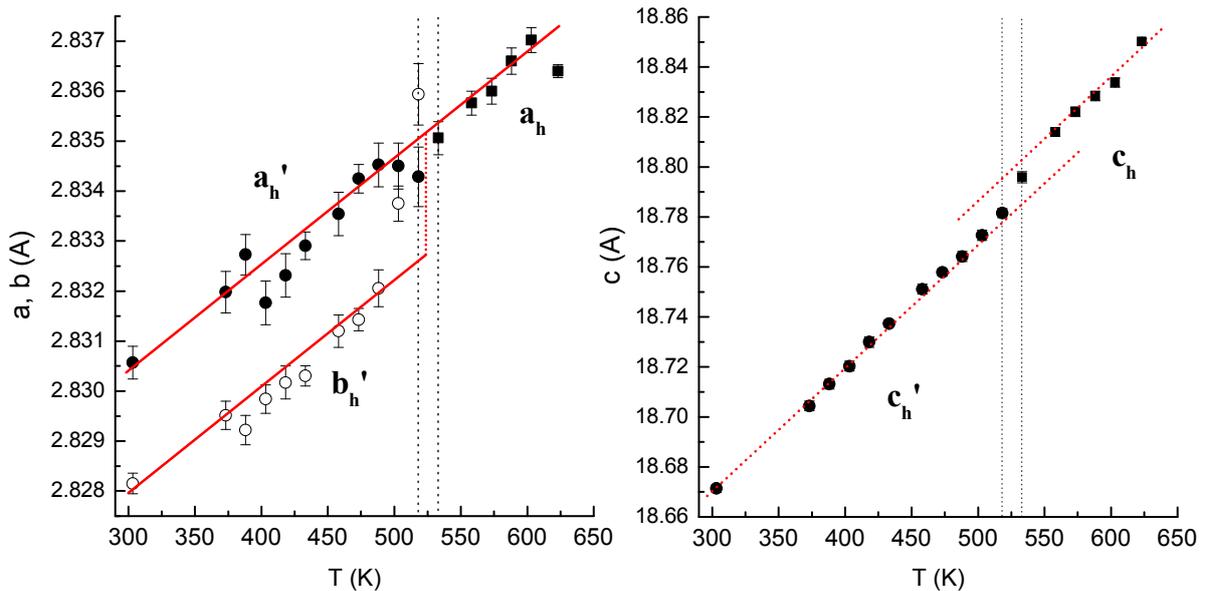


Figure 100 Evolution en température des paramètres de maille du composé $P'3-K_{0.5}CoO_2$ au cours du refroidissement. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. Les lignes verticales à 518 K et 533 K indiquent le domaine de transition $P'3-P3$.

Contrairement au composé $P'3-Na_{0.62}CoO_2$ pour lequel l'ordre à basse température n'a pas été identifié, le composé $P'3-K_{0.5}CoO_2$ apporte sans ambiguïté la preuve que la transition $P'3-P3$ est associée à la perte de l'ordre cationique (*cf.* structure, p.122). Cette transition est partiellement réversible. La réversibilité est compromise par la lente décomposition de la

phase en Co_3O_4 à haute température, l'intensité observée vers 36° de la raie (220) de Co_3O_4 en fin de caractérisation étant bien supérieure à celle initialement observée (Figure 63).

D.II.1.2. Structure de la phase de haute température P3- $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$

L'affinement Rietveld du composé P3- $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ a été effectué à 623 K (Figure 101), les positions atomiques affinées à partir de la maille proposée par Fouassier *et al.*⁹⁷ sont listées au Tableau 28. Comme dans le cas de P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$, les atomes occupent des sites 3a et le cobalt est pris comme origine de la maille.

Les distances Co-O sont égales à 1.847(6) Å et les distances K- O_e et K- O_f sont du même ordre de grandeur et respectivement égales à 2.811(12) Å et 2.814(12) Å.

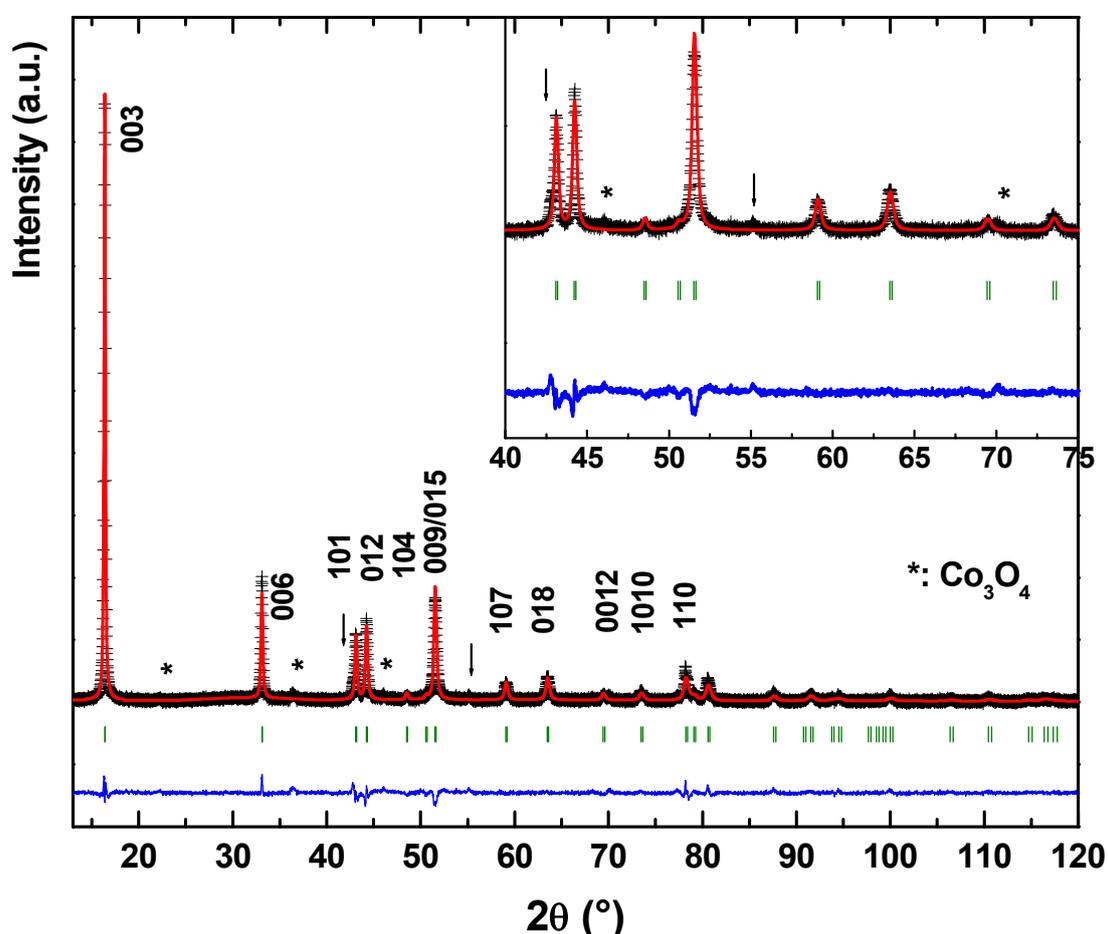


Figure 101 Diagramme de diffraction des rayons X expérimental (croix) et calculé (trait continu) à 623 K du composé P3- $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$. Les pics marqués par des astérisques (*) sont attribués à Co_3O_4 et ceux marqués par des flèches à une impureté non identifiée.

Tableau 28 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X du composé $\text{P3-K}_{0.5}\text{CoO}_2$ à 623 K.

Paramètres de maille						
S.G. : R3m (Z = 3)						
$a = 2.836(1) \text{ \AA} - c = 18.85(1) \text{ \AA} - \text{pseudo-}\beta = 104.61(1)^\circ$						
Paramètres atomiques						
Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	S.O.F.
K1	3a	0	0	0.8334(7)	6.4(5)	0.25
K2	3a	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.8333(7)	6.4(5)	0.25
Co	3a	0	0	0	1.52(7)	1
O1	3a	0	0	0.3787(6)	2.4(1)	1
O2	3a	0	0	0.6213(6)	2.4(1)	1
Facteurs de fiabilité conventionnels						
$cR_{\text{wp}} = 14.40 \% - cR_{\text{exp}} = 8.64 \% - \chi^2 = 2.79 - R_{\text{Bragg}} = 9.65 \%$						

D.II.2. Transition ordre-désordre dans $\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$

La transition ordre-désordre des ions potassium dans $\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ a été étudiée par DSC (« *Differential Scanning Calorimetry* ») et par diffraction des rayons X en température. L'influence de cette transition a été mise en évidence sur le comportement hystérétique de la résistivité électrique.

D.II.2.1. Etude par DSC

L'étude par DSC a été réalisée à l'aide d'un calorimètre Perkin Elmer DSC7²⁰⁷ entre 300 K et 650 K. La poudre de $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ est placée dans un creuset en or scellé. L'évolution du flux de chaleur de DSC au cours du cycle thermique est représentée à la Figure 102. Au cours de la chauffe (du refroidissement), plusieurs contributions endothermiques (exothermiques) sont révélées ; la température de leur maximum est indiquée par T_i en chauffe et T_i' au refroidissement ($i = 1 \dots 5$). La vitesse de rampe étant de $\pm 10\text{K/min}$, l'hystérèse $T_i - T_i'$ d'environ 10 K entre la chauffe et le refroidissement n'est pas significative. On note également que les contributions des transitions à T_2 , T_3 et T_5 sont mieux séparées au cours du refroidissement.

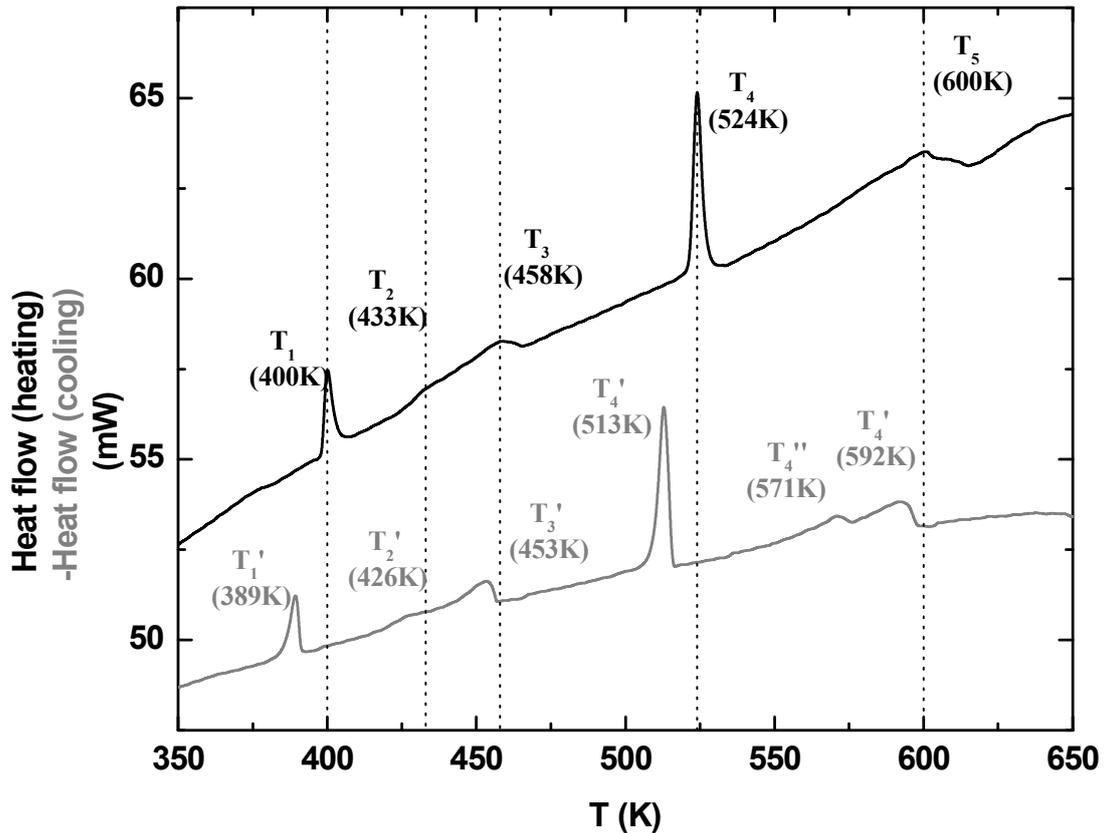


Figure 102 Evolution du flux de chaleur de DSC en chauffe (ligne noire) et en refroidissement (ligne grise). La vitesse de chauffe est de 10 K/min. Les lignes verticales indiquent les positions des anomalies en chauffe.

D.II.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X en température

Afin de mieux comprendre la nature des transitions observées en DSC, l'acquisition de diffractogrammes entre chaque anomalie a été effectuée. L'évolution entre 353 K et 623 K du diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ est présentée à la Figure 104. Celle-ci a été réalisée sous courant sec d'oxygène.

Les conditions expérimentales ne permettent pas d'assurer une parfaite protection de l'échantillon contre l'humidité de l'air, si bien que le premier diagramme de diffraction obtenu à 353 K montre des traces d'hydratation (dédoublage des raies (140) et (142)). Les raies indiquées par des astérisques dans le domaine $30^\circ - 40^\circ$ ne sont pas attribuées et révèlent la présence d'une impureté. Dès 383 K, le composé est séché et les pics précédemment décrits ne sont plus observés.

Les pics de la surstructure associée à la mise en ordre des ions potassium disparaissent entre 418 K et 498 K. L'analyse en DSC permet de préciser la température de transition ordre-désordre vers $T_{\text{dis.}} \sim 458$ K. L'évolution de la distance Co-Co (paramètre a_h) et du paramètre de maille c en chauffe et en refroidissement est décrite à la Figure 103. Deux

régimes linéaires sont observés pour ces deux grandeurs à $T > T_{dis.}$ et $T < T_{dis.}$ et une discontinuité nette apparaît à $T \sim T_{dis.}$. Au cours du refroidissement, les pics caractéristiques de la surstructure sont à nouveau observés, avec une intensité fortement diminuée. $T_{dis.}$ du composé $P2-K_4Co_7O_{14}$ est inférieur à $T_{dis.}$ des composés $P'3$ et $P2-K_{0.5}CoO_2$ (525 K et 550 K) et $P2-Na_{0.5}CoO_2$ (470 K) et prouve la robustesse de l'ordre à $x = 0.5$.

On note également la présence de réflexions surnuméraires entre 35° et 38° qui ne sont pas attribuées. Ces contributions se retrouvent au cours du refroidissement et donnent un caractère irréversible à cette transition. La situation finale à 353 K révèle un désordre important au sein des feuillets KO_2 . A l'issue, un second cycle thermique montre une bonne reproductibilité de la caractérisation (retour des pics de surstructure pour $T \sim 383$ K). Toutefois, l'intensité des réflexions surnuméraires entre 35° et 38° croît davantage ce qui confirme une lente décomposition du composé lorsque celui-ci est chauffé.

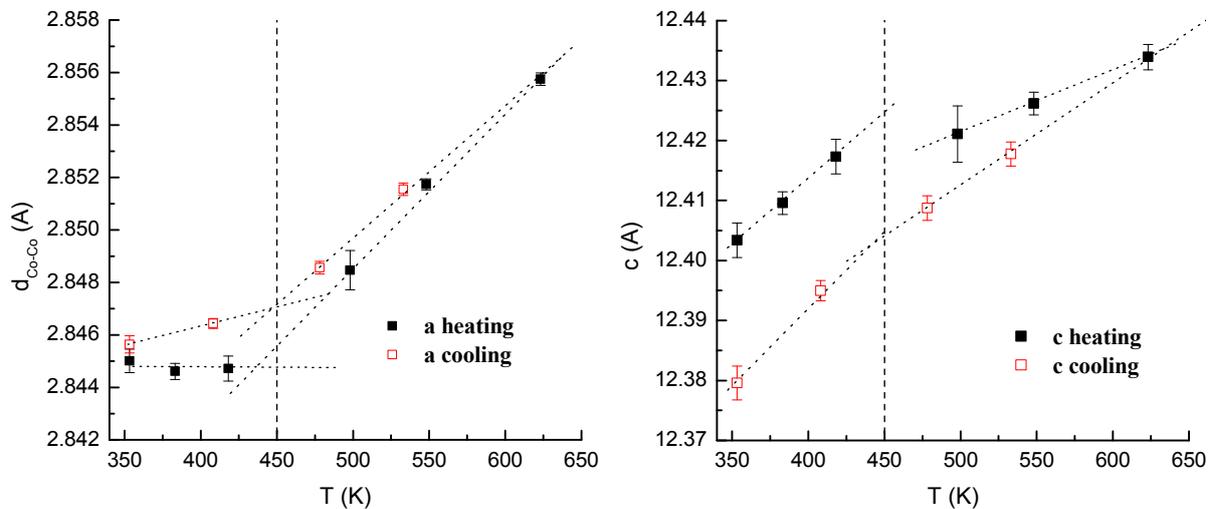


Figure 103 Evolution en température de la distance Co-Co dans le plan (ab) et du paramètre c du composé $P2-K_4Co_7O_{14}$ pendant la chauffe (symboles pleins) et le refroidissement (symboles vides). Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

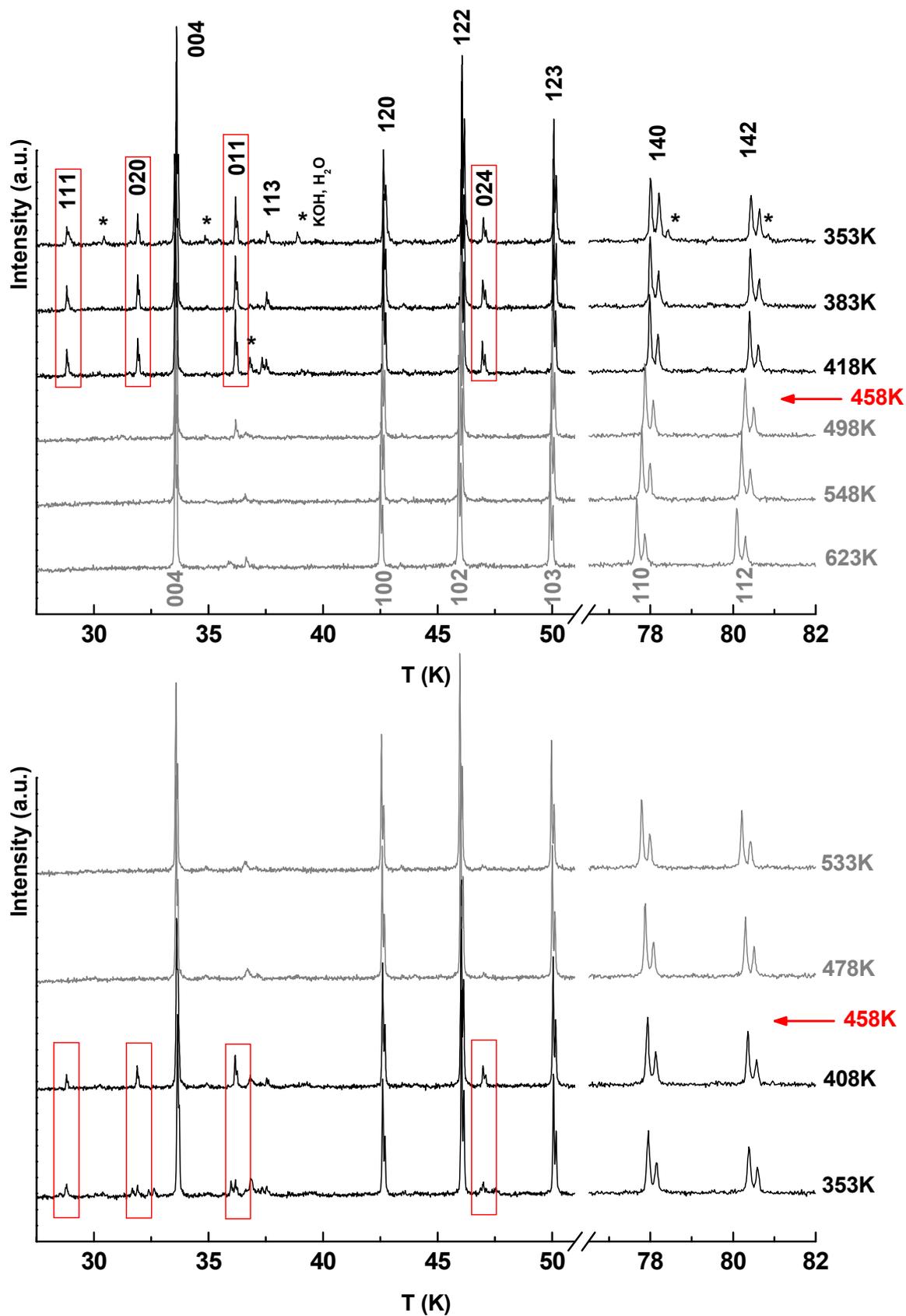


Figure 104 Diagrammes de diffraction des rayons X en température du composé $P2-K_4Co_7O_{14}$ au cours de la chauffe (haut) et du refroidissement (bas) sous courant d'oxygène. Les pics marqués par des étoiles (*) sont attribués à des impuretés.

D.II.2.3. Influence sur la résistivité électrique

La Figure 105 montre l'évolution de la résistivité électrique sur deux cycles de chauffe et de refroidissement. La mesure a été réalisée sur une pastille non frittée. Les lignes verticales indiquent la position des anomalies observées en DSC. 5 K ont été retranchés afin de tenir compte des cinétiques différentes entre ces deux expériences. Une étroite similitude entre ces deux mesures est observée.

Au cours de la chauffe, la résistivité augmente rapidement à T_1 et quitte le régime métallique de basse température. A T_2 , ρ marque un premier accident suivi d'une chute rapide à T_3 ($= T_{\text{dis.}}$) et par un minimum à T_4 . T_5 marque l'entrée dans un nouveau régime métallique.

Le refroidissement est marqué par un minimum à T_3 suivi d'une remontée jusqu'à T_1 qui marque le retour au régime métallique de basse température. Au cours du second cycle thermique, la résistivité pour $T > T_5$ est inférieure à celle du premier cycle, ce qui peut être attribué partiellement à un début de frittage de la pastille. Une lente décomposition de la phase ne peut pas non plus être exclue.

La différence de température importante entre les deux minimums à T_4 en chauffe et à T_3 au refroidissement (~ 70 K) pourrait traduire un comportement hystérétique de la transition métal-métal.

La discontinuité des paramètres de maille ainsi que l'hystérèse de la transition métal-métal pourraient traduire une transition de phase du premier ordre. Cette expérience montre également que l'ordre et la mobilité des cations au sein de l'interfeuillet influencent les propriétés physiques. Des études structurales plus poussées à $T \sim T_{\text{dis.}}$ sont nécessaires afin de déterminer la dynamique des cations K_e et K_f et notamment leurs rôles respectifs à l'approche de T_2 et T_3 . Contrairement à $\text{P}3\text{-Na}_{0,62}\text{CoO}_2$ et aux études antérieures sur le système $\text{P}2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, cette étude révèle sans ambiguïté les relations entre ordre cationique et la transition métal-métal.

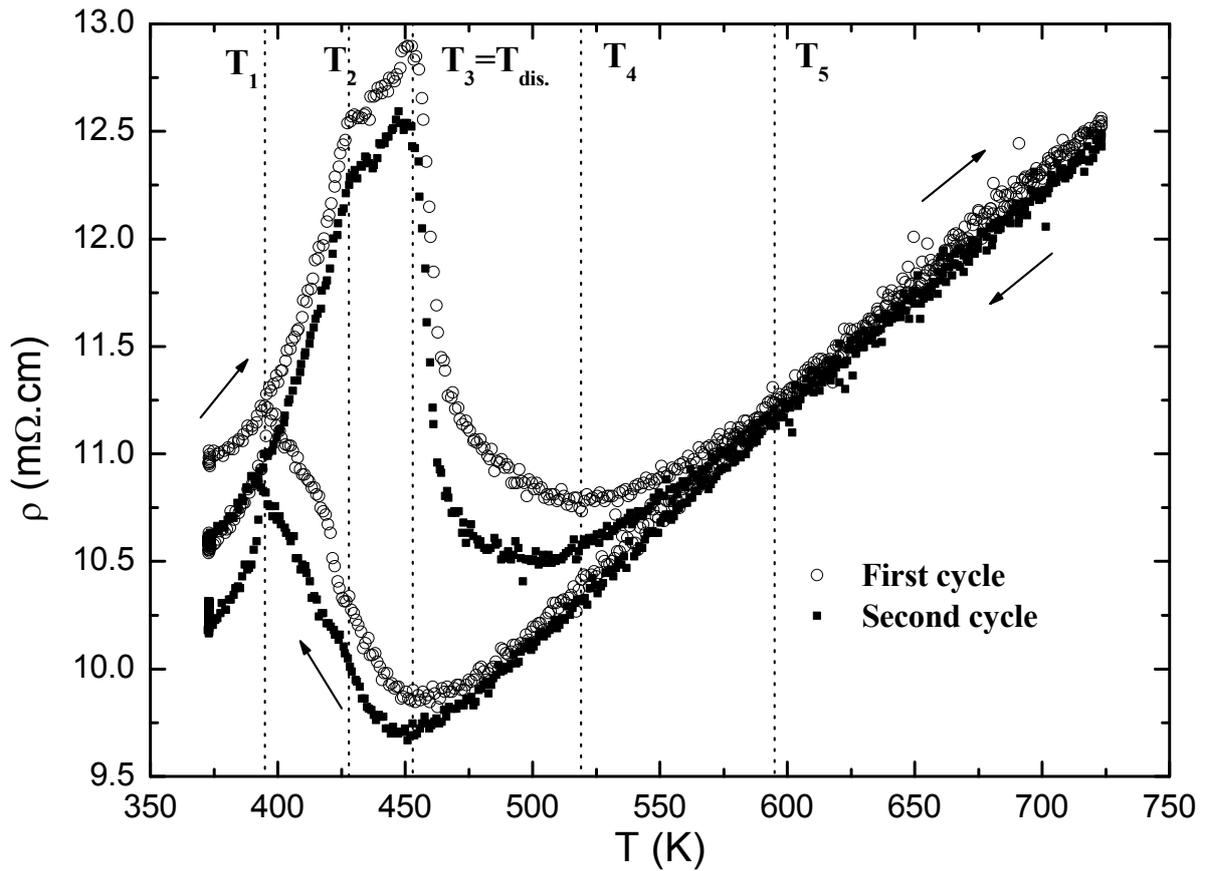


Figure 105 Evolution en température de la résistivité électrique du composé $\text{P2-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ pendant la chauffe et le refroidissement au cours du premier (cercles pleins) et de second (cercles vides) cycle thermique, sous pression d'oxygène de 1 bar. Les lignes verticales indiquent les positions des anomalies relevées en DSC auxquelles l'on a retranché 5 K ($T_i - 5$ K).

Conclusion de la Partie D

L'étude en fonction de la température des composés $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$, $\text{P}'3\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$ et $\text{P}2\text{-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ a permis de décrire les évolutions de la distribution des ions alcalins au sein de l'interfeuillet et de caractériser l'impact de ces changements sur la réponse électronique des feuillets CoO_2 .

Pour les composés monocliniques $\text{P}'3$, l'élévation de température se traduit par une transition structurale $\text{P}'3 \rightarrow \text{P}3$ du premier ordre. Pour $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$, la ^{23}Na MAS-NMR montre que cette transition est associée à une forte augmentation de la mobilité des alcalins.

La diffraction X révèle dans les trois cas une transition ordre-désordre des alcalins à T_{dis} (~ 350 K pour $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$, ~ 525 K pour $\text{P}'3\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$ et ~ 450 K pour $\text{P}2\text{-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$). La compétition entre la répulsion coulombienne $A^+ - A^+$ et l'agitation thermique des alcalins au sein de l'interfeuillet est la force motrice de ces transitions structurales.

Dans les cas de $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ et $\text{P}2\text{-K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$, elles s'accompagnent d'une transition métal-métal observée sur les variations thermiques de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique. Ces transitions révèlent des corrélations fortes entre les ions alcalins et les porteurs de charges au sein des feuillets CoO_2 .

Ces transitions s'accompagnent toutefois d'une forte irréversibilité des propriétés physiques et structurales. Le comportement de $\text{P}'3\text{-Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ peut être attribué à un écart de composition en sodium et/ou à un changement irréversible de la distribution des alcalins au sein de l'interfeuillet.

Conclusion générale et perspectives

Les cobaltites lamellaires d'alcalin constituent une classe de matériaux aux propriétés cristallographiques et physiques extrêmement riches et variées. Ces systèmes s'illustrent notamment par leurs propriétés électrochimiques, de supraconductivité et de thermoélectricité. Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont pour principal objectif de comprendre l'influence des degrés de liberté cristallographiques, c'est-à-dire la nature, le site, le taux et la distribution de l'ion intercalé sur les propriétés physiques.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'importance de ces paramètres sur la cristallographie et sur les propriétés thermoélectriques des composés $A_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.6$ et $A = \text{Li}, \text{Na}$ et K).

Les composés au sodium et au potassium ont été élaborés par synthèse directe de poudres et ceux au lithium par désintercalation électrochimique à partir de LiCoO_2 . Dans les cas du sodium et du potassium, les atomes alcalins sont distribués de façon ordonnée.

Le composé $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$ est le premier cobaltite lamellaire pour lequel une surstructure commensurable $a_0 \cdot \sqrt{7} \times a_0 \cdot \sqrt{7}$ a été mise en évidence. Cette dernière résulte principalement de la répulsion coulombienne $\text{K}^+ - \text{K}^+$. L'augmentation de taille de l'alcalin s'accompagne de changements structuraux importants et en particulier de l'augmentation du paramètre c et de l'aplatissement de l'octaèdre CoO_6 qui conduit à une plus forte levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} .

L'étude des propriétés électroniques (susceptibilité magnétique, relaxation de muons, chaleur spécifique, conductivité électrique et pouvoir thermoélectrique) a mis en évidence le rôle des corrélations électroniques et un comportement liquide de Fermi pour la phase P2- $\text{K}_4\text{Co}_7\text{O}_{14}$. Les propriétés du composé statistique P2- $\text{K}_{0.61}\text{CoO}_2$ sont très voisines de celles de la phase ordonnée avec toutefois la présence de moments localisés et non-ordonnés en dessous de 20 K. Cette observation est en accord avec les études récentes sur le système P2- Na_xCoO_2 qui situent le passage d'un comportement de type Pauli à un comportement de type Pauli/Curie-Weiss vers $x_c \sim 0.6$. La résistivité plus élevée du composé statistique peut être attribuée à une diminution du libre parcours des porteurs de charge due à une fluctuation aléatoire du potentiel de Madelung. Le changement de signe du PTE vers 150 K suggère la contribution de deux types de porteurs (trous et électrons).

Les corrélations électroniques sont plus intenses pour les composés au lithium et au sodium avec $x \sim 0.6$. En effet, la résistivité électrique décroît linéairement jusqu'à 4 K et le coefficient de Sommerfeld est plus fort. La susceptibilité magnétique, de type Curie-Weiss, inclut une forte contribution χ_0 indépendante de la température, supérieure à la seule contribution

orbitale des ions Co^{3+} . Pour P'3- $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$, un comportement métallique spin polarisé a été mis en évidence. Les corrélations électroniques ($x \sim 0.6$) semblent plus fortes dans le cas de P'3 ($x \sim 0.6$) que par rapport à P2. Dans tous les cas, le PTE varie linéairement pour $T > 100 \text{ K}$; la valeur élevée de la pente $\partial\alpha/\partial T$ suggère une augmentation de masse effective. Ce comportement est en accord avec l'étroitesse des bandes 3d des métaux de transition et le caractère 2D de la structure.

Ces différences de comportement importantes résultent de trois effets principaux :

- i) Les interactions Co-Co selon l'axe c sont affaiblies dans le composé au potassium à cause de l'augmentation de la distance interfeuillet, ce qui renforce le caractère 2D du système. Pour le système P2- Na_xCoO_2 , la distance interfeuillet augmente également lorsque x diminue.
- ii) La valeur du PTE à 300 K diffère beaucoup d'un composé à l'autre. Beaucoup plus élevée dans le cas du sodium, elle a été attribuée à l'entropie de spin ($60 \mu\text{V/K}$), en accord avec le comportement Curie-Weiss de l'oxyde. Une telle contribution de spin n'est pas attendue dans le cas des composés au potassium pour lesquels la susceptibilité de Pauli suggère que la plupart des électrons sont appariés.
- iii) La répartition des alcalins au sein de l'interfeuillet module le potentiel coulombien au site du cobalt. Pour P2- Na_xCoO_2 ($x > 0.5$), deux types de trous sont ainsi stabilisés : les premiers sont itinérants et contribuent à χ_0 , les seconds sont localisés et expliquent le comportement de type Curie-Weiss. Ces effets sont accentués pour les composés sodiés P'3 où le potentiel coulombien créé au site du cobalt est par les Na^+ est maximal. Au contraire, dans O3- $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$, l'interaction Li_e^+-Co est moins forte ce qui conduit à un plus faible taux de porteurs localisés. Enfin pour les composés au potassium, la situation est intermédiaire avec deux types d'ions K^+ dont l'un perturbe le site du cobalt plus fortement que l'autre.

Contrairement aux composés P2 et P'3- $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ dont l'élaboration nécessite de désintercaler un composé parent plus riche en sodium, les composés au potassium s'obtiennent par synthèse directe. Des monocristaux de P2- $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ de grandes dimensions ont pu être élaborés à l'aide d'un flux de potasse.

P2- $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ comporte une surstructure orthorhombique ($\sqrt{3}.a_h \times 2.a_h \times c_h$) identique à celle de P2- $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$. La surstructure de P'3- $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ est originale et se décrit à l'aide d'une super-maille monoclinique $\sqrt{3}.a_m \times 2.b_m \times c_m$. Les feuillets CoO_2 des variétés P2 et P'3 sont composés de deux types de cobalt (Co_e et Co_f) qui s'organisent en chaînes parallèles à la direction b et qui alternent selon la direction a . Elles diffèrent par l'empilement des plans

d'oxygène (ABBA pour P2 et ACCBBA pour P'3) et par la nature des sites occupés par l'alcalin.

Les mesures de susceptibilité magnétique et de μ^+ SR révèlent l'établissement d'un ordre antiferromagnétique statique à T_N (~ 57 K pour P'3- $K_{0.5}CoO_2$ et ~ 60 K pour P2- $K_{0.5}CoO_2$) dont la nature est similaire à celui observé pour P2- $Na_{0.5}CoO_2$. Cette transition s'accompagne d'une variation d'entropie, dont l'amplitude est en accord avec l'établissement d'une onde de densité de spin. Une autre transition à environ 20 K est attribuée à une distorsion structurale induite par un ordre de charge au sein des feuillets CoO_2 .

La substitution du sodium par le potassium entraîne une diminution sensible de T_N ($\Delta T_N \sim 30$ K) qui peut s'expliquer par la diminution du couplage entre plans CoO_2 alors que le type d'empilement (P2 vs. P'3) a moins d'influence.

Les différences de comportement entre les variétés P'3 et P2 ($x = 0.5$), peuvent être en grande partie attribuées à des caractéristiques extrinsèques telles que la texture, la morphologie et le dopage. A basse température, les porteurs diffusent par un processus de *hopping* au sein de bandes d'impuretés dont le niveau de remplissage rend compte de la différence de PTE pour $T < T_{CO}$.

Enfin, une contribution de *phonon-drag* a été suggérée pour expliquer le profond minimum de α à T_3 . La différence de comportement a également été discutée en comparant la taille des cristallites au libre parcours moyen des phonons.

L'étude en fonction de la température des composés P'3- $Na_{0.62}CoO_2$, P'3- $K_{0.5}CoO_2$ et P2- $K_4Co_7O_{14}$ a permis de décrire les évolutions de la distribution des ions alcalins au sein de l'interfeuillet et de caractériser l'impact de ces changements sur la réponse électronique des feuillets CoO_2 .

L'élévation de température se traduit par une transition ordre-désordre des alcalins à T_{dis} (~ 350 K pour P'3- $Na_{0.62}CoO_2$, ~ 525 K pour P'3- $K_{0.5}CoO_2$ et ~ 450 K pour P2- $K_4Co_7O_{14}$). La compétition entre répulsion coulombienne et agitation thermique des alcalins au sein de l'interfeuillet est la force motrice de ces transitions structurales. Pour P'3- $Na_{0.62}CoO_2$, la ^{23}Na MAS-NMR montre que cette transition est associée à une forte augmentation de la mobilité des alcalins.

Dans les cas de P'3- $Na_{0.62}CoO_2$ et P2- $K_4Co_7O_{14}$, la transition structurale s'accompagne d'une transition métal-métal ce qui révèle des corrélations fortes entre la distribution des ions alcalins et la diffusion des porteurs de charges au sein des feuillets CoO_2 .

Ces transitions s'accompagnent toutefois d'une forte irréversibilité des propriétés physiques et structurales. Le comportement de P'3-Na_{0.62}CoO₂ peut être attribué à un écart de composition en sodium et/ou à un changement irréversible de la distribution des alcalins au sein de l'interfeuillet.

Les perspectives et les ouvertures de ce travail sont nombreuses, tant sur le plan expérimental que théorique.

Il s'agira d'approfondir la caractérisation, par des mesures de réflectivité ou d'ARPES, du comportement de type liquide de Fermi du composé K₄Co₇O₁₄. Ces techniques permettront, entre autre, de déterminer la température de perte de cohérence des excitations des quasi-particules.

L'étude de l'ordre magnétique du composé P'3-K_{0.5}CoO₂ pourra être complétée par des expériences de diffusion de neutrons et de RMN du ⁵⁹Co afin de mieux connaître les interactions entre l'ordre cationique et l'ordre magnétique et/ou l'ordre de charge.

La question de la non-stœchiométrie en alcalin est fondamentale. L'élaboration par la voie électrochimique devrait permettre d'accéder à de nouveaux composés ordonnés et définis. La caractérisation structurale pourra, comme dans le cas de P2-K₄Co₇O₁₄ s'accompagner de modèles prédictifs à l'aide de méthodes *ab-initio*.

Enfin, la nature du magnétisme en termes de porteurs localisés ou de porteurs itinérants et polarisés est très discutée. Plus généralement, la nature du lien entre les propriétés thermoélectriques et les corrélations électroniques restent un enjeu crucial et stimulant.

D'un point de vue plus conceptuel, l'application en thermoélectricité de ces cobaltites d'alcalin requiert de comprendre l'influence de la mobilité des ions au sein de l'interfeuillet sur les propriétés de transport des phonons et des électrons. Ces deux paramètres sont les ingrédients essentiels de la thermoélectricité et leur contrôle, en adaptant la nature et la distribution des espèces intercalées, permettrait d'optimiser les performances thermoélectriques.

Quelques Remerciements

La conduite d'un travail de thèse est avant tout une aventure intellectuelle individuelle. La réussite dans l'obtention de résultats originaux et stimulants est surtout l'œuvre d'une équipe. Je voudrais profiter de ces quelques lignes pour adresser mes humbles remerciements aux personnes qui ont collaboré à ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier Claude Delmas, directeur de l'ICMCB, qui a rendu cette aventure possible en structurant l'activité thermoélectrique au niveau du laboratoire et pour m'avoir proposé un thème de recherche – *la thermoélectricité des oxydes doubles de cobalt et d'alcalin* – aussi complexe qu'excitant.

Je tiens également à remercier mes directeurs de recherche, Jacques Darriet et Jean-Pierre Doumerc. Ils m'ont permis d'évoluer dans un environnement de travail tout simplement exceptionnel. Ils m'ont encouragé à participer à de conférences locales et internationales ; avec pour principal bénéfice de lier de nombreux contacts avec la communauté thermoélectrique. Je les remercie pour leur présence scientifique et humaine ; nos discussions vont me manquer.

Je souhaite également remercier Michaël Pollet, mon directeur de thèse « officieux ». En plus d'avoir été un véritable partenaire de recherche, il s'est profondément investi dans ce travail de thèse, que ce soit sur le plan expérimental ou lors de la préparation d'articles et de conférences. Il a toujours été présent pour discuter et me conseiller ; je lui dois beaucoup.

La contribution scientifique de Dany Carlier est omniprésente : je la remercie pour avoir partagé et mis à contribution son expertise dans la réalisation des calculs *ab initio* et pour les mesures de ^{23}Na RMN-MAS.

J'ai également eu un plaisir infini à discuter avec Michel Pouchard. Chacune de nos rencontres a été l'occasion d'un questionnement permanent sur la physico-chimie de ces satanées cobaltites. Je le remercie pour l'intérêt et l'émulation qu'il a apportée à ce sujet.

Rodolphe Decourt est un personnage à part entière aux qualités humaines innombrables. Je le remercie pour les heures passées à mesurer les propriétés thermoélectriques de mes échantillons. Je me rappellerai du Maître de la ferme de Saucats dont l'adage « *il faut cultiver son jardin* » prend ici un sens pratique !

Je remercie Cathy Denage pour m'avoir fait découvrir les bonnes pratiques de laboratoire, pour son aide dans la synthèse des poudres de K_xCoO_2 et $LiCoO_2$ et pour m'avoir formé à l'utilisation du diffractomètre de rayons X.

Je tiens aussi exprimer toute ma gratitude aux membres du jury, Antoine Maignan, Jiri Hejtmanek et Jean-Paul Issi pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Je les remercie pour les nombreuses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Jun Sugiyama (Toyota CRDL) et Peter Russo (TRIUMF) pour leur collaboration à la caractérisation magnétique par relaxation de muons des composés K_xCoO_2 .

Merci enfin à tous ceux que j'ai côtoyé avec grand plaisir : Stéphane Toulin, pour la recherche bibliographique, les 3'X – Pierre Gravereau, Eric Lebraud et Stanislav Pechev –, pour leur aide en diffraction des rayons X, Dominique Denux, pour les mesures thermiques, Olivier Nguyen, pour les mesures magnétiques, Laurence Croguennec, pour son accueil au sein de son groupe de recherche GEMBATT, Michel Ménétrier, pour les nombreuses discussions de RMN, Bob Chaminade, pour l'élaboration des cristaux de K_xCoO_2 , François Weill et Adrien Boulineau, pour leur acharnement légendaire à caractériser les cobaltites à l'aide du TEM, et enfin, tous les membres du groupe « Thermoélectrique, Pile à Combustible, Hydrogène » pour leur amitié et les nombreuses discussions scientifiques.

Je remercie vivement le CNRS, la Région Aquitaine et l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour leurs aides financières.

Je tiens enfin à rendre hommage à Gérard Villeneuve et Adolphe Pacault, mes professeurs à l'ENSCP, décédés au cours de ces derniers mois. Je les remercie pour m'avoir donné l'envie de la science.

Références

- ¹ T.J. Seebeck, *Abh. K. Akad. Wiss. Berlin*, 289 (1821).
- ² J.C. Peltier, *Ann. Chem.* **LVI**, 371 (1834).
- ³ W. Thomson, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 91, (1851).
- ⁴ M.C. Nicolau, Method for producing a device for direct thermoelectric energy conversion, United States Patent 7166796 (2007).
- ⁵ C.J. Lynch, Thermoelectricity: the breakthrough that never came, *Uneven 7*, MIT Press, 47 (1972).
- ⁶ A.C. Ehrlich, and S.A. Wolf, Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II, Academic Press, San Diego, California, 117 (2000).
- ⁷ S. Freedman, J. Friedman, and J.Schmieder, (Department of Energy), RTG Parametric Study. Report for the RTG study, Voyager Task C, ACC0168 (1966).
- ⁸ United Nations, Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate change, (1998).
- ⁹ M. Quiret, *Les Echos* **51**, 14 (2006).
- ¹⁰ Directive 1999/94/EC of the European parliament and of the council of 13 December 1999 relating to the availability of consumer information on fuel economy and CO₂ emissions in respect of the marketing of new passenger cars, Official Journal of the European Communities (2000).
- ¹¹ Commission of the European communities, Results of the review of the community strategy to reduce CO₂ emissions from passenger cars and light-commercial vehicles, Brussels (2007).
- ¹² Department of Defense, Defense nanotechnology research and development program (2007).
- ¹³ Sony Data, *JEC Battery Newsletter* **5**, 21 (1993).
- ¹⁴ O. Schneegans, A. Moradpour, O. Dragos, S. Franger, N. Dragoe, L. Pinsard-Gaudart, P. Chretien, and A. Revcolevschi, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7482 (2007).
- ¹⁵ J. Sugiyama, H. Itahara, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, T. Motohashi, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 214420 (2003).
- ¹⁶ F.L. Ning, T. Imai, B.W. Statt, and F.C. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237201 (2004).
- ¹⁷ N. Pottier, Physique statistique hors d'équilibre, Notes de cours, Paris (1997).
- ¹⁸ N.F. Mott, Metal insulator transition, Taylor & Francis, London (1990).
- ¹⁹ D. Guban, *Proc. R. Soc. Lond.* **A325**, 223 (1971).
- ²⁰ N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid state physics, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976)
- ²¹ L. Landau, *Soviet Physics JETP* **3**, 920 (1957).
- ²² W.G. Baber, *Proc. R. Soc. Lond.* **A158**, 383 (1937).
- ²³ J.B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.* **5**, 145 (1971).
- ²⁴ P.A. Cox, Transition metal oxides, Clarendon Press, Oxford (1995).
- ²⁵ T.M. Tritt, Thermal conductivity, Springer, Clemson (2004).
- ²⁶ A.T. Petit, P.L. Dulong, *Annales de Chimie et de Physique* **10**, 395 (1819).
- ²⁷ J. Callaway, and H.C. Baeyer, *Phys. Rev.* **120**, 1149 (1960).
- ²⁸ S.O. Kasap, Thermoelectric effect in metals: thermocouples, An e-booklet (1996).
- ²⁹ P.M. Chaikin, Organic Superconductivity, Plenum Press, New York (1990).

-
- ³⁰ N.F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, Dover Publications, New York, 310 (1958).
- ³¹ J.P. Issi, J. Michenaud, and J. Heremans, *Phys. Rev. B* **14**, 5156 (1976).
- ³² R.R. Heikes, A.A. Maradudin, and R.C. Miller, *Ann. Phys.* **8**, 733 (1963).
- ³³ J.P. Doumerc, *J. Solid State Chem.* **110**, 419 (1994).
- ³⁴ D.B. Marsh, and P.E. Parris, *Phys. Rev. B* **54**, 7720 (1996).
- ³⁵ E. Altenkirch, *Physikalische Zeitschrift* **10**, 560 (1909).
- ³⁶ E. Altenkirch, *Physikalische Zeitschrift* **12**, 920 (1911).
- ³⁷ C.B. Wining, *Nature* **413**, 577 (2001).
- ³⁸ S.B. Riffat, and X. Ma, *Int. J. Energy Res.* **28**, 753 (2004).
- ³⁹ A. Dauscher, B. Lenoir, H. Scherrer, and T. Caillat, *Recent Research Developments in Materials Science : Vol. 3*, Research Signpost, Kerala (2002).
- ⁴⁰ T.M. Tritt, and M. Subramanian, *MRS Bull.* **31**, 188 (2006).
- ⁴¹ A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch Ltd, London (1957).
- ⁴² H.J. Goldsmid, and R.W. Douglas, *J. Appl. Phys.* **5**, 386 (1954).
- ⁴³ H.J. Goldsmid, *Thermoelectric refrigeration*, Plenum Press, New York (1964).
- ⁴⁴ W.M. Yim, and A. Amith, *Solid-State Electron.* **15**, 1141 (1972).
- ⁴⁵ J.H. Mangez, J.P. Issi, and J. Heremans, *Phys. Rev. B* **14**, 4381 (1976).
- ⁴⁶ J.P. Dismukes, L. Ekstrom, E.F. Steigmeier, I. Kudman, and D.S. Beers, *J. Appl. Phys.* **35**, 2899 (1964).
- ⁴⁷ O. Yamashita, and N. Sadatomi, *J. Appl. Phys.* **88**, 245 (2000).
- ⁴⁸ H. Nagai, *Mater. Trans.* **36**, 365 (1995).
- ⁴⁹ C.B. Vining, 5th European Conference on Thermoelectrics, *IEEE*, Odessa, Ukraine, *In Press* (2007).
- ⁵⁰ G.J. Snyder, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2436 (2004).
- ⁵¹ M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.P. Fleurial, and P. Gogna, *Advanced Materials*, **19**, 1043 (2007).
- ⁵² G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
- ⁵³ H. Schweitzer, and G. Czycholl, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3724 (1991).
- ⁵⁴ L.D. Hicks, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
- ⁵⁵ L.D. Hicks, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16631 (1993).
- ⁵⁶ S.T. Huxtable, A.R. Abramson, C.L. Tien, A. Majumdar, C. LaBounty, X. Fan, G. Zeng, J.E. Bowers, A. Shakouri, and E. T. Croke, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1737 (2002).
- ⁵⁷ D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3186 (2003).
- ⁵⁸ R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Nature* **413**, 597 (2001).
- ⁵⁹ T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, and B.E. LaForge, *Science* **297**, 2229 (2002).
- ⁶⁰ J.W. Fairbanks (*US DoE*), Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference, Detroit, Missouri, (2007).
- ⁶¹ P.G. Klemens, *Phys. Rev.* **119**, 507 (1960).
- ⁶² B. Abeles, *Phys. Rev.* **131**, 1906 (1963).
- ⁶³ P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).

-
- ⁶⁴ G.A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, (Ed. D.M. Rowe) CRC Press, Boca Raton, 407 (1995).
- ⁶⁵ J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, and C. Cros, *Science* **150**, 1713 (1965).
- ⁶⁶ B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, R. Jin, J.R. Thompson, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **63**, 245113 (2001).
- ⁶⁷ G.S. Nolas, G.A. Slack, D.T. Morelli, T.M. Tritt, and A.C. Ehrlich., *J. Appl. Phys.* **79**, 4002 (1996).
- ⁶⁸ Y.Z. Pei, L.D. Chen, W. Zhang, X. Shi, S.Q. Bai, X.Y. Zhao, Z.G. Mei, and X.Y. Li. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 221107 (2006).
- ⁶⁹ G.S. Nolas, J.L. Cohn, and G.A. Slack, *Phys. Rev. B* **58**, 164 (1998).
- ⁷⁰ D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992).
- ⁷¹ G.J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, and B.B. Iversen, *Nature Mat.* **3**, 458 (2004).
- ⁷² S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, and G.J. Snyder, *Dalton Trans.* **21**, 2099 (2007).
- ⁷³ A. Bentien, S. Johnsen, G.K.H. Madsen, B.B. Iversen, and F. Steglich, *EPL* **80**, 17008 (2007).
- ⁷⁴ I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, 12685 (1997).
- ⁷⁵ K. Koumoto, I. Terasaki, and M. Murayama, Oxide Thermoelectrics, Research Signpost, India, (2002).
- ⁷⁶ J. Molenda, C. Delmas, and P. Hagenmuller, *Solid State Ion.* **9-10**, 431 (1983).
- ⁷⁷ J. Molenda, C. Delmas, P. Dordor, and A. Stoklosa, *Solid State Ion.* **12**, 473 (1984).
- ⁷⁸ J. Bobroff, S. Hebert, G. Lang, P. Mendels, D. Pelloquin, and A. Maignan, *Phys. Rev. B* **76**, 100407 (2007).
- ⁷⁹ R.D. Shannon, D.B. Rogers, and C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.* **10**, 713 (1971).
- ⁸⁰ C.T. Prewitt, R.D. Shannon, and D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* **10**, 719 (1971).
- ⁸¹ P. Dordor, J.P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J.P. Doumerc, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **75**, 105 (1988).
- ⁸² K. Hayashi, T. Nozaki, and T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 5226 (2007).
- ⁸³ S. Shibusaki, W. Kobayashi, and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **74**, 235110 (2006).
- ⁸⁴ A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **62**, 166 (2000).
- ⁸⁵ M. Shikano, and R. Funahashi, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1851 (2003).
- ⁸⁶ R. Funahashi, and M. Shikano, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1459 (2002).
- ⁸⁷ E. Guilmeau, M. Pollet, D. Grebille, M. Hervieu, H. Muguerra, R. Cloots, M. Mikami, and R. Funahashi, *Inorg. Chem.* **46**, 2124 (2007).
- ⁸⁸ A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii, and I. Terasaki, *J. Appl. Phys.* **96**, 931 (2004)
- ⁸⁹ K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4644 (2001).
- ⁹⁰ K. Koumoto, I. Terasaki, and R. Funahashi, *MRS Bull.* **31**, 206 (2006).
- ⁹¹ M. Ito, T. Nagira, D. Furumato, S. Katsuyama, H. Nagai, *Scripta Mater.* **48**, 403 (2003).
- ⁹² H. Itahara, and Toshihiko Tani, *R&D Review of Toyota CRDL* **39**, 63 (2004).
- ⁹³ Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, E.C. Nelson, and M.A. O'Keefe, *Nature Materials* **2**, 464 (2003).
- ⁹⁴ R.D. Shannon, *Acta. Cryst. A* **32**, 751 (1979).
- ⁹⁵ W.D. Johnston, R.R. Heikes, and D. Sestrich, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 1, (1958).
- ⁹⁶ S. Levasseur, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, L. Gautier, A. Audemer, G. Demazeau, A. Largeteau, and C. Delmas, *Chem. Mater.* **15**, 348 (2003).
- ⁹⁷ C. Fouassier, G. Matejka, J.M. Reau, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **6**, 532 (1973).

-
- ⁹⁸ C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **13**, 165 (1975).
- ⁹⁹ M. Jansen, and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 97 (1974).
- ¹⁰⁰ J.J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **15**, 1797 (1980).
- ¹⁰¹ R.J. Balsys, and R.L. Davis, *Solid State Ion.* **93**, 279 (1997).
- ¹⁰² C. Delmas, J.J. Braconnier, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **17**, 117 (1982).
- ¹⁰³ F. Tournadre, L. Croguennec, I. Saadouné, D. Carlier, Y. Shao-Horn, P. Willmann, and C. Delmas, *J. Solid State Chem.* **177**, 2790 (2004).
- ¹⁰⁴ D. Carlier, L. Croguennec, G. Ceder, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, and C. Delmas, *Inorg Chem.* **43**, 914 (2004).
- ¹⁰⁵ G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, and L.C. Klein, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1114 (1996).
- ¹⁰⁶ R.J. Balsys, and R.L. Davis, *Solid State Ionics* **69**, 69 (1994).
- ¹⁰⁷ K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- ¹⁰⁸ C. Delmas, J.J. Braconnier, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **3-4**, 165 (1981).
- ¹⁰⁹ J.N. Reimers, and J.R. Dahn., *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2091 (1992).
- ¹¹⁰ C.A. Marianetti, G. Kotliar, and G. Ceder, *Nature Mat.* **3**, 627 (2004).
- ¹¹¹ Y. Shao-Horn, S. Levasseur, F. Weill, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A366 (2003).
- ¹¹² L. Seguin, G. Amatucci, M. Anne, Y. Chabre, P. Strobel, J.M. Tarascon, and G. Vaughan, *J. Power Sources* **81-82**, 604 (1999).
- ¹¹³ Q. Huang, M.L. Foo, R.A. Pascal, J.W. Lynn, B.H. Toby, Tao He, H.W. Zandbergen, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **70**, 184110 (2004).
- ¹¹⁴ L. Viciu, J.W.G. Bos, H.W. Zandbergen, Q. Huang, M.L. Foo, S. Ishiwata, A.P. Ramirez, M. Lee, N.P. Ong, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **73**, 174104 (2006).
- ¹¹⁵ H.W. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **70**, 024101 (2004).
- ¹¹⁶ Y. Wang, and J. Ni, *Phys. Rev. B* **76**, 94101 (2007).
- ¹¹⁷ Y.S. Meng, A. Van der Ven, M.K.Y. Chan, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **72**, 172103 (2005).
- ¹¹⁸ J. Geck, M. Zimmermann, H. Berger, S.V. Borisenko, H. Eschrig, K. Koepf, M. Knupfer, and B. Buchner, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 106403 (2006).
- ¹¹⁹ M. Roger, D.J.P. Morris, D.A. Tennant, M.J. Gutmann, J.P. Goff, D. Prabhakaran, N. Shannon, B. Lake, A.T. Boothroyd, R. Coldea, and P. Deen, On the ordering of Na⁺ ions in Na_xCoO₂, *arXiv:0510.468 [cond-mat.str-el]*, (2005).
- ¹²⁰ G.J. Shu, A. Prodi, S.Y. Chu, Y.S. Lee, H.S. Sheu, and F.C. Chou, *Phys. Rev. B* **76**, 184115 (2007).
- ¹²¹ D. Wu, J.L. Luo, and N.L. Wang, *Phys. Rev. B* **73**, 14523 (2006).
- ¹²² R. Siegel, J. Hirschinger, D. Carlier, M. Ménétrier, and C. Delmas, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **23**, 243 (2003).
- ¹²³ Y. Takahashi, Y. Gotoh, and J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **172**, 22 (2003).
- ¹²⁴ C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **11-12**, 1483 (1976).
- ¹²⁵ M. Blangero, M. Pollet, D. Carlier, J. Darriet, C. Delmas, R. Decourt, and J.P. Doumerc, 25th International Conference on Thermoelectrics, *IEEE*, Vienna, Austria (2006).
- ¹²⁶ J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York (1962).

-
- ¹²⁷ W. Koshibae, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257003 (2003).
- ¹²⁸ D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **61**, 13397 (2000).
- ¹²⁹ G. Baskaran, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 97003 (2003).
- ¹³⁰ S. Landron, and M.B. Lepetit, *Phys. Rev. B* **74**, 184507 (2006).
- ¹³¹ D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, L. Viciu, R.J. Cava, J.L. Luo, D. Wu, N.L. Wang, and M.Z. Hasan, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 186405 (2006).
- ¹³² S. Landron, and M.B. Lepetit, The crucial importance of the t_{2g} - e_g hybridization in transition metal oxides, *arXiv:0706.1453v2 [cond-mat.str-el]*, (2007).
- ¹³³ W.B. Wu, D.J. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H.J. Lin, F.C. Chou, A. Fujimori, and C.T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 146402 (2005).
- ¹³⁴ M.Z. Hasan, Y.D. Chuang, D. Qian, Y.W. Li, Y. Kong, A. Kuprin, A.V. Fedorov, R. Kimmerling, E. Rotenberg, K. Rossnagel, Z. Hussain, H. Koh, N.S. Rogado, M.L. Foo, and R.J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246402 (2004).
- ¹³⁵ H.B. Yang, S.C. Wang, A.K.P. Sekharan, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Takeuchi, J.C. Campuzano, R. Jin, B.C. Sales, D. Mandrus, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246403 (2004).
- ¹³⁶ H.B. Yang, Z.H. Pan, A.K.P. Sekharan, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, R. Jin, B.C. Sales, D. Mandrus, A.V. Fedorov, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146401 (2005).
- ¹³⁷ S. Zhou, M. Gao, H. Ding, P.A. Lee, and Z. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 206401 (2005).
- ¹³⁸ D.J. Singh, and D. Kasinathan, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 16404 (2006).
- ¹³⁹ M. Pouchard, A. Villesuzanne, and J.P. Doumerc, *J. Solid State Chem.* **162**, 282 (2001).
- ¹⁴⁰ M. Pouchard, A. Villesuzanne, and J.P. Doumerc, *C. R. Chimie* **6**, 135 (2003).
- ¹⁴¹ M. Coutanceau, J.P. Doumerc, J.C. Grenier, P. Maestro, M. Pouchard, and T. Seguelong, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. IIC* **320**, 675 (1995).
- ¹⁴² M.A. Senaris-Rodriguez, and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
- ¹⁴³ M.A. Korotin, S.Y. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- ¹⁴⁴ M.L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H.W. Zandbergen, T. He, R.J. Cava, and N.P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247001 (2004).
- ¹⁴⁵ B. Kumar, and B. S. Shastry, *Phys. Rev. B* **68**, 104508 (2003); *ibid.* **69**, 059901 (2004).
- ¹⁴⁶ K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003).
- ¹⁴⁷ R.E. Schaak, T. Klimczuk, M.L. Foo, R.J. Cava, *Nature* **424**, 527 (2003).
- ¹⁴⁸ K. Takada, M. Onoda, D.N. Argyriou, Y.N. Choi, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, and Takayoshi Sasaki, *Chem. Mater.* **19**, 3519 (2007).
- ¹⁴⁹ C.T. Lin, D.P. Chen, P. Lemmens, X.N. Zhang, A. Maljuk, and P.X. Zhang, *J. Crystal Growth* **275**, 606 (2005).
- ¹⁵⁰ M.L. Foo, R.E. Schaak, V.L. Miller, T. Klimczuk, N.S. Rogado, Y. Wang, G.C. Lau, C. Craley, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, and R.J. Cava, *Solid State Comm.* **127**, 33, 2003.

-
- ¹⁵¹ P. Lemmens, V. Gnezdilov, N.N. Kovaleva, K.Y. Choi, H Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, F.C. Chou, D.P. Chen, C.T. Lin, and B. Keimer, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S857 (2004).
- ¹⁵² K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, and T. Sasaki, *J. Solid State Chem.* **177**, 372 (2004).
- ¹⁵³ C. de Vaulx, M.H. Julien, C. Berthier, S. Hebert, V. Pralong, and A. Maignan, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 246402 (2007).
- ¹⁵⁴ T. Motohashi, Y. Katsumata, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Chem. Mater.* **19**, 5063 (2007).
- ¹⁵⁵ P. Mendels, D. Bono, J. Bobroff, G. Collin, D. Colson, N. Blanchard, H. Alloul, I. Mukhamedshin, F. Bert, A. Amato, and A. D. Hillier, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 136403 (2005).
- ¹⁵⁶ Q. Huang, M.L. Foo, J.W. Lynn, H.W. Zandbergen, G. Lawes, Y. Wang, B.H. Toby, A.P. Ramirez, N.P. Ong, and R. J. Cava, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 5803 (2004).
- ¹⁵⁷ A.J. Williams, J.P. Attfield, M.L. Foo, L. Viciu, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **73**, 134401 (2006).
- ¹⁵⁸ L. Balicas, M. Abdel-Jawad, N.E. Hussey, F.C. Chou, and P.A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 236402 (2005).
- ¹⁵⁹ J. Bobroff, G. Lang, H. Alloul, N. Blanchard, and G. Collin, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107201 (2006).
- ¹⁶⁰ G. Gašparović, R.A. Ott, J.H. Cho, F.C. Chou, Y. Chu, J.W. Lynn, and Y.S. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 46403 (2006).
- ¹⁶¹ M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, M. Soda, Y. Yasui, M. Sato, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3046 (2005).
- ¹⁶² D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, D. Wu, J.L. Luo, N.L. Wang, A. Kuprin, A. Fedorov, R.J. Cava, L. Viciu, and M.Z. Hasan, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 46407 (2006).
- ¹⁶³ Z. Li, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhou, *Phys. Rev. B* **71**, 24502 (2005).
- ¹⁶⁴ S.P. Bayrakci, I. Mirebeau, P. Bourges, Y. Sidis, M. Enderle, J. Mesot, D.P. Chen, C.T. Lin, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157205 (2005).
- ¹⁶⁵ J. Sugiyama, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, H. Itahara, T. Tani, M. Mikami, Y. Mori, T. Sasaki, S. Hebert, and A. Maignan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 17602 (2004).
- ¹⁶⁶ L.H. Helme, A.T. Boothroyd, R. Coldea, D. Prabhakaran, A. Stunault, G.J. McIntyre, and N. Kernavanois, *Phys. Rev. B* **73**, 54405 (2006).
- ¹⁶⁷ J. Sugiyama, H. Itahara, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, T. Motohashi, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 214120 (2003).
- ¹⁶⁸ Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **60**, 10580 (1999).
- ¹⁶⁹ D.R. Smith, and F.R. Fickett, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **100**, 119 (1995).
- ¹⁷⁰ I. Terasaki, I. Tsukada, and Y. Iguchi, *Phys. Rev. B* **65**, 195106 (2002).
- ¹⁷¹ R. Kitawaki, and I. Terasaki, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 12495 (2002).
- ¹⁷² F. Rivadulla, M. Bañobre-López, M. García-Hernández, M.A. López-Quintela, and J. Rivas, *Phys. Rev. B* **73**, 54503 (2006).
- ¹⁷³ S.Y. Li, L. Taillefer, D.G. Hawthorn, M.A. Tanatar, J. Paglione, M. Sutherland, R.W. Hill, C.H. Wang, and X.H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 56401 (2004).
- ¹⁷⁴ D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **68**, 20503 (2003).

-
- ¹⁷⁵ J.L. Gavilano, B. Pedrini, K. Magishi, J. Hinderer, M. Weller, H.R. Ott, S.M. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **74**, 64410 (2006).
- ¹⁷⁶ M.H. Whangbo, D. Dai, and R.K. Kremer, *Inorg. Chem.* **45**, 5989 (2006).
- ¹⁷⁷ G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, and G. Collin, *Phys. Rev. B* **72**, 94404 (2005).
- ¹⁷⁸ C. de Vaulx, M.H. Julien, C. Berthier, M. Horvatić, P. Bordet, V. Simonet, D.P. Chan, and C.T. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 186405 (2005).
- ¹⁷⁹ J.Q. Yan, J.S. Zhou, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **69**, 134409 (2004).
- ¹⁸⁰ T. Takeuchi, T. Kondo, T. Takami, H. Takahashi, H. Ikuta, U. Mizutani, K. Soda, R. Funahashi, M. Shikano, M. Mikami, S. Tsuda, T. Yokoya, S. Shin, and T. Muro, *Phys. Rev. B* **69**, 125410 (2004).
- ¹⁸¹ K. Kuroki, and R. Arita, *J. Phys. Soc. Jpn* **76**, 83707 (2007).
- ¹⁸² F. Rivadulla, J.S. Zhou, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 75108 (2003).
- ¹⁸³ W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **62**, 6869 (2000).
- ¹⁸⁴ W. Koshibae, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 236603 (2001).
- ¹⁸⁵ W. Koshibae, and S. Maekawa, *Physica B* **329**, 896 (2003).
- ¹⁸⁶ R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* **59**, 9454 (1999).
- ¹⁸⁷ A. Maignan, S. Hébert, D. Pelloquin, C. Michel, J. Hejtmanek, *J. Appl. Phys.* **92**, 1964 (2002).
- ¹⁸⁸ S. Hébert, S. Lambert, D. Pelloquin, and A. Maignan, *Phys. Rev. B* **64**, 172101 (2001).
- ¹⁸⁹ A. Maignan, L.B. Wang, S. Hebert, D. Pelloquin, and B. Raveau, *Chem. Mater.* **14**, 1231 (2002).
- ¹⁹⁰ M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M.L. Foo, S. Watauchi, R.A. Pascal, R.J. Cava, and N.P. Ong, *Nature Materials* **5**, 537 (2006).
- ¹⁹¹ P.M. Chaikin, and G. Beni, *Phys. Rev. B* **13**, 647 (1976).
- ¹⁹² G. Pálsson, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4775 (1998).
- ¹⁹³ Y. Wang, N.S. Rogado, R.J. Cava, and N.P. Ong, *Nature* **432**, 425 (2003).
- ¹⁹⁴ R.J. Cava, *Science* **247**, 656 (1990).
- ¹⁹⁵ K. McElroy, J. Lee, J.A. Slezak, D.H. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, and J.C. Davis, *Science* **309**, 1048 (2005).
- ¹⁹⁶ J. Zhang, Ismail, R.G. Moore, S.C. Wang, H. Ding, R. Jin, D. Mandrus, and E.W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 66401 (2006).
- ¹⁹⁷ E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
- ¹⁹⁸ S. Levasseur, Thesis, *Contribution à l'étude des phases $Li_x(Co,M)O_2$ en tant que matériau d'électrode positive des batteries Li-ion. Effets combinés de la surstœchiométrie en lithium et de la substitution ($M = Ni, Mg$)*, Université de Bordeaux 1, (2001).
- ¹⁹⁹ M. Butel, Thesis, *Etude de nouveaux oxyhydroxydes de cobalt pouvant être utilisés comme additif conducteur électronique ajoutés à l'hydroxyde de nickel dans les accumulateurs nickel/cadmium et nickel/métal hydrure*, Université de Bordeaux 1, (1998).
- ²⁰⁰ N. Tran, L. Croguennec, C. Jordy, P. Biensan, and C. Delmas, *Solid State Ion.* **176**, 1539 (2005).
- ²⁰¹ M. Bañobre-López, F. Rivadulla, R. Caudillo, M.A. López-Quintela, J. Rivas, and J.B. Goodenough, *Chem. Mater.* **17**, 1965 (2005).

-
- ²⁰² T. Kajitani, S. Begum, K. Yubuta, Y. Miyazaki, and N. Igawa, Triclinic crystal structure of $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x)_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}_{4+\delta}]_p[\text{CoO}_2]$ with $p \sim 1.05$ and $\delta \sim 0.7$, *Proc. 26th Int. Conf. Thermoelec.*, Jeju Island (2007).
- ²⁰³ L. Viciu, Q. Huang, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **73**, 212107 (2006).
- ²⁰⁴ J.C. Grenier, S. Ghodbane, G. Demazeau, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **14**, 831 (1979).
- ²⁰⁵ J.C. Grenier, L. Fournès, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **21**, 441 (1986).
- ²⁰⁶ K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, K. Nishiyama, D. Andreica, A. Amato, P.L. Russo, E.J. Ansaldo, J.H. Brewer, K.H. Chow, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 87601 (2007).
- ²⁰⁷ Disclaimer: certain commercial products or equipments are identified in this manuscript to describe the subject adequately. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the University of Bordeaux 1 and CNRS, nor does it imply that the equipment identified is necessarily the best available for the purpose.
- ²⁰⁸ H.M. Rietveld, *Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- ²⁰⁹ J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- ²¹⁰ The International Union of Crystallography, International tables for crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables, Edited by A.J.C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, London (1995).
- ²¹¹ Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii, and T. Kajitani, *J. Solid State Chem.* **166**, 177 (2002).
- ²¹² K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **56**, 3457 (1997).
- ²¹³ J. Tate, M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, and R.L. Hoffman, *Thin Solid Films* **411**, 119 (2002).
- ²¹⁴ G. Kresse, and J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- ²¹⁵ G. Kresse, and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ²¹⁶ P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- ²¹⁷ D. Carlier, A. Van der Ven, C. Delmas, and G. Ceder, *Chem. Mater.* **15**, 2651 (2003).
- ²¹⁸ D. Carlier, Thesis, *Contribution à la caractérisation de matériaux d'électrode positive O3-LiNi_{0.30}Co_{0.70}O₂ et O2-LiCoO₂: RMN et calculs ab-initio*, Université Bordeaux 1, (2001).
- ²¹⁹ J. Laplume, *L'onde électrique* **335**, 113 (1955).
- ²²⁰ P. Dordor, E. Marquestaut, and G. Villeneuve, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1607 (1980).
- ²²¹ Quantum Design, Physical Properties Measurement System: Heat capacity option user's manual, Part Number 1085-150, H-1 (2004). (<http://www.qdusa.com>)
- ²²² J.S. Hwang, K.J. Lin, and C. Tien, *Rev. Scientific Instruments* **68**, 94 (1997).
- ²²³ G.M. Kalvius, D.R. Noakes, and O. Hartmann, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, (Ed. K.A. Gschneider, L. Eyring, and G.H. Lander, Amsterdam, 206 (2001).
- ²²⁴ S.F.J. Cox, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 3187 (1987).
- ²²⁵ P. Dalmas de Réotier, and A. Yaouanc, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 9113 (1997).
- ²²⁶ R.L. Garwin, L.M. Lederman, and M. Weinrich, *Phys. Rev.* **105**, 1415 (1957).
- ²²⁷ S. Nakamura, J. Ohtake, N. Yonezawa, and S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 358 (1996).

-
- ²²⁸ J.H.J.M Ribot, J. Bass, H. Kempen, R.J.M. Vucht, and P. Wider, *Phys. Rev. B* **23**, 532 (1981).
- ²²⁹ T.L. Ruthruff, C.G. Grenier, and R.G. Goodrich, *Phys. Rev. B* **17**, 3070 (1978).
- ²³⁰ A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- ²³¹ P. Limelette, V. Hardy, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, D. Flahaut, S. Hébert, R. Frésard, C. Simon, J. Noudem, and A. Maignan, *Phys. Rev. B* **71**, 233108 (2005).
- ²³² H.W. Eng, P. Limelette, W. Prellier, C. Simon, and R. Frésard, *Phys. Rev. B* **73**, 033403 (2006).
- ²³³ M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur, and C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **9**, 1135 (1999).
- ²³⁴ P. Limelette, S. Hébert, V. Hardy, R. Frésard, C. Simon, and A. Maignan, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 46601 (2006).
- ²³⁵ J.H. Van Vleck, Quantum mechanics: the key to understanding magnetism, *Nobel lecture Physics* 353 (1977).
- ²³⁶ W. Pauli, *Zeits. f. Physik* **41**, 81 (1927).
- ²³⁷ W.R. Myers, *Rev. Mod. Phys.* **24**, 15 (1952).
- ²³⁸ F.E. Mabbs, and D.J. Machin, *Magnetism and Transition metal complexes*, Chapman Hall, London (1973).
- ²³⁹ J.H. Brewer, Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance, *Encyclopedia of Applied Physics 11: Mößbauer Effect to Nuclear Structure*, 23 (1994).
- ²⁴⁰ J. Sugiyama, Y. Ikedo, P.L. Russo, H. Nozaki, K. Mukai, D. Andreica, A. Amato, M. Blangero, and C. Delmas, *Phys. Rev. B* **76**, 104412 (2007).
- ²⁴¹ M. Camani, F.N. Gyax, W. Rüegg, A. Schenck, and H. Schilling, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 836 (1977).
- ²⁴² K. Emmerich, F.N. Gyax, A. Hintermann, H. Pinkvos, A. Schenck, C. Schwinck, and W. Studer, *J. Magn. Mater.* **31**, 1361 (1983).
- ²⁴³ D. Yoshizumi, Y. Muraoka, Y. Okamoto, Y. Kiuchi, J. Yamaura, M. Mochizuki, M. Ogata, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn* **76**, 63705 (2007).
- ²⁴⁴ A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M.J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- ²⁴⁵ Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai, and Y. Iye, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2126 (1993).
- ²⁴⁶ T.M. Rice, *Phys. Rev.* **175**, 858 (1968).
- ²⁴⁷ K.G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975).
- ²⁴⁸ G.R. Stewart, Z. Fisk, J.O. Willis, and J.L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 679 (1984).
- ²⁴⁹ R.J. Trainor, M.B. Brodsky, and H.V. Culbert, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1019 (1975).
- ²⁵⁰ Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A.P. Mackenzie, N.E. Hussey, J.G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1405 (1997).
- ²⁵¹ M. Onoda, and M. Yasumoto, *J. Phys. Cond. Matt.* **9**, 3861 (1997).
- ²⁵² K. Kadowaki and S. B. Woods: *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- ²⁵³ M.J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1439 (1968).
- ²⁵⁴ N.E. Hussey, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1107 (2005).
- ²⁵⁵ J. Sugiyama, H. Nozaki, Y. Ikedo, K. Mukai, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, G.D. Morris, D. Andreica, A. Amato, T. Fujii, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 37206 (2006).
- ²⁵⁶ C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki, and T. Okubo, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1052 (2000).
- ²⁵⁷ C. Lacroix, *Can. J. Phys.* **79**, 1469 (2001).

-
- ²⁵⁸ K. Behnia, D. Jaccard, and J. Flouquet, *J. Phys. Cond. Matt.* **28**, 5187 (2004).
- ²⁵⁹ J. Merino, and R.H. McKenzie, *Phys. Rev. B* **61**, 7996 (2000)
- ²⁶⁰ A. Georges, and W. Krauth, *Phys. Rev. B* **48**, 7167 (1993).
- ²⁶¹ H. Yoshino, K. Murata, N. Shirakawa, Y. Nishihara, Y. Maeno, and T. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1548 (1996).
- ²⁶² M. Jonson, and G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **42**, 9350 (1990).
- ²⁶³ R.P. Huebener, *Phys. Rev.* **146**, 502 (1966).
- ²⁶⁴ J.D. Weiss, and D. Lazarus, *Phys. Rev. B* **10**, 456 (1974).
- ²⁶⁵ J.S. Zhou and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **54**, 13393 (1996).
- ²⁶⁶ J.S. Zhou, W. Archibald, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **57**, 2017 (1998).
- ²⁶⁷ H. Makino, I.H. Inoue, M.J. Rozenberg, I. Hase, Y. Aiura, and S. Onari, *Phys. Rev. B* **58**, 4384 (1998).
- ²⁶⁸ M.J. Rozenberg, I.H. Inoue, H. Makino, F. Iga, and Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4781 (1996).
- ²⁶⁹ F. Rivadulla, J. Fernandez-Rossier, M. Garcia-Hernandez, M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **76**, 205110 (2007).
- ²⁷⁰ A. Maignan, S. Hébert, M. Hervieu, C. Michel, D. Pelloquin, and D. Khomskii, *J. Phys. Condensed Matter* **15**, 2711 (2003).
- ²⁷¹ Y. Klein, S. Hébert, D. Pelloquin, V. Hardy, and A. Maignan, *Phys. Rev. B* **73**, 165121 (2006).
- ²⁷² W.L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1 (1964).
- ²⁷³ J. Sugiyama, H. Nozaki, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, G.D. Morris, and C. Delmas, *Phys. Rev. B* **72**, 144424 (2005).
- ²⁷⁴ J. Sugiyama, H. Nozaki, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, G.D. Morris, and C. Delmas, *Physica B* **374-375**, 148 (2006).
- ²⁷⁵ J. Sugiyama, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, H. Itahara, K. Dohmae, Y. Seno, C. Xia, and T. Tani, *Phys. Rev. B* **68**, 134423 (2003).
- ²⁷⁶ J.P. Doumerc, M. Coutanceau, L. Fournès, J.C. Grenier, M. Pouchard, and A. Wattiaux, *C.R. Acad. Sci. Paris Série IIc* **2**, 637 (1999).
- ²⁷⁷ S. Aasland, H. Fjellvåg, and B. Hauback. *Solid State Comm.* **101**, 187 (1997).
- ²⁷⁸ J.T. Hertz, Q. Huang, T. McQueen, T. Klimczuk, J.W.G. Bos, L. Viciu, and R.J. Cava, Magnetism and structure of Li_xCoO_2 and comparison to Na_xCoO_2 , *arXiv:0710.3767 [cond-mat.str-el]*, (2007). High-spin Co^{4+} are stated in the $0.94 < x < 1$ range but this conclusion is based on a miscalculation of the effective moments.
- ²⁷⁹ F.C. Chou, J.H. Cho, and Y.S. Lee, *Phys. Rev. B* **70**, 144526 (2004).
- ²⁸⁰ T. Valla, P.D. Johnson, Z. Yusof, B. Wells, Q. Li, S.M. Loureiro, R.J. Cava, M. Mikami, Y. Mori, M. Yoshimura, and T. Sasaki, *Nature* **417**, 627 (2002).
- ²⁸¹ S.M. Loureiro, D.P. Young, R.J. Cava, R. Jin, Y. Liu, P. Bordet, Y. Qin, H. Zandbergen, M. Godinho, M. Núñez-Regueiro, and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **63**, 94109 (2001).
- ²⁸² A.N. Lavrov, M.Y. Kameneva, and L.P. Kozeeva, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5636 (1998).
- ²⁸³ F. Rivadulla, J.S. Zhou, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **67**, 165110 (2003).
- ²⁸⁴ J.W. Lynn, Q. Huang, C.M. Brown, V.L. Miller, M.L. Foo, R.E. Schaak, C.Y. Jones, E.A. Mackey, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **68**, 214516 (2003).

-
- ²⁸⁵ S. Nakamura, and A. Ozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3746 (1999).
- ²⁸⁶ Y. Nakamura, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 8369 (1993).
- ²⁸⁷ J.S. Dugdale, *The Electrical Properties of Metals and Alloys*, Edward Arnold, London (1977).
- ²⁸⁸ R.J. Gripshover, J.B. Van Zytveld, and J. Bass, *Phys. Rev.* **163**, 603 (1967).
- ²⁸⁹ P. Zhang, R.B. Capaz, M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **71**, 153102 (2005).
- ²⁹⁰ J. Merino, B.J. Powell, and R.H. McKenzie, *Phys. Rev. B* **73**, 235107 (2006).
- ²⁹¹ M. Gao, S. Zhou, and Z. Wang, *Phys. Rev. B* **76**, 180402 (2007).
- ²⁹² C.A. Marianetti, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176405 (2007).
- ²⁹³ I.R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167601 (2004).
- ²⁹⁴ C. de Vaulx, Thesis, *Etude par résonance magnétique nucléaire de cobaltates Na_xCoO_2* , Université Joseph Fourier de Grenoble I, (2007).
- ²⁹⁵ F.L. Ning, T. Imai, B.W. Statt, and F. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237201 (2004).
- ²⁹⁶ I.R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard, Influence of Charge order on the Magnetic Properties of Na_xCoO_2 for $x > 0.65$, *arXiv:0703.561v1 [cond-mat.str-el]*, (2007).
- ²⁹⁷ I.R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247602 (2005).
- ²⁹⁸ M. Roger, D.J.P. Morris, D.A. Tennant, M.J. Gutmann, J.P. Goff, J.U. Hoffmann, R. Feyerherm, E. Dudzik, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, N. Shannon, B. Lake, and P.P. Deen, *Nature* **445**, 631 (2007).
- ²⁹⁹ F.C. Chou, M.W. Chu, G.J. Shu, F.T. Huang, W.W. Pai, H.S. Sheu, T. Imai, F.L. Ning, and P.A. Lee, Sodium vacancy ordering and the co-existence of localized spins and itinerant charges in Na_xCoO_2 , *arXiv:0709.0085 [cond-mat.str-el]*, (2007).
- ³⁰⁰ M.H. Julien, C. de Vaulx, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvatić, V. Simonet, J. Wooldridge, G. Balakrishnan, M.R. Lees, D.P. Chen, C.T. Lin, and P. Lejay, Electronic texture of the thermoelectric oxide $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, *arXiv:0801.4095 [cond-mat.str-el]*, (2008).
- ³⁰¹ L. Balicas, Y.J. Jo, G.J. Shu, F.C. Chou, and P.A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 126405 (2008).
- ³⁰² C. Bernhard, C. Niedermayer, A. Drew, G. Khaliullin, S. Bayrakci, J. Stremper, R.K. Kremer, D.P. Chen, C.T. Lin, and B. Keimer, *Europhysics Letters* **80**, 27005 (2007).
- ³⁰³ S. Nakatsuji, D. Pines, and Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 016401 (2004).
- ³⁰⁴ J.W.G. Bos, J.T. Hertz, E. Morosan, and R.J. Cava, *J. Solid State Chem.* **180**, 3211 (2007).
- ³⁰⁵ H. Watanabe, Y. Kobayashi, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2563 (2005).
- ³⁰⁶ M. Yokoi, Y. Mori, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, and M. Sato, *J. Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 672 (2007).
- ³⁰⁷ N.L. Wang, D. Wu, G. Li, X. H. Chen, C.H. Wang, and X.G. Luo, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147403 (2004).
- ³⁰⁸ T.P. Choy, D. Galanakis, and P. Phillips, *Phys. Rev. B* **75**, 73103 (2007).
- ³⁰⁹ K.W. Lee, J. Kuneš, P. Novak, and W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 26403 (2005).
- ³¹⁰ B. Pedrini, J.L. Gavilano, S. Weyeneth, E. Felder, J. Hinderer, M. Weller, H.R. Ott, S.M. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **72**, 214407 (2005).
- ³¹¹ M. Indergand, Y. Yamashita, H. Kusunose, and M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **71**, 214414 (2005).
- ³¹² E. Canadell, and M.H. Whangbo, *Chem. Rev.* **91**, 965 (1991).
- ³¹³ M. Greenblatt, *Chem. Rev.* **88**, 31 (1988).

-
- ³¹⁴ H. Watanabe, Y. Mori, M. Yokoi, T. Moyoshi, M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, N. Igawa, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 34716 (2006).
- ³¹⁵ S. Park, Y. Lee, W. Si, and T. Vogt, *Solid State Comm.* **134**, 607 (2005).
- ³¹⁶ G.C. Fu, C. Dong, M.X. Li, J. Guo, and L.H. Yang, *Chin. Phys. Lett.* **22**, 1478 (2005).
- ³¹⁷ Quantum Design, Physical property measurement system, Thermal Transport Option User's Manual Part Number 1684-100B (2002).
- ³¹⁸ O. Maldonado, *Cryogenics* **32**, 908 (1992).
- ³¹⁹ A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* **128**, 1437 (1962).
- ³²⁰ J.P. Hill, G. Helgesen, and D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **51**, 10336 (1995).
- ³²¹ S. Gregory, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 723 (1978).
- ³²² Quantum Design, Oxygen Contamination, MPMS Application Note 1014-210B (1997).
- ³²³ W.L. Roth, *J Phys Chem. Solids* **25**, 1 (1964).
- ³²⁴ Y. Ikedo, J. Sugiyama, H. Nozaki, H. Itahara, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, G.D. Morris, D. Andreica, and A. Amato, *Phys. Rev. B* **75**, 54424 (2007).
- ³²⁵ J. Bobroff, Communication privée, GDR Thermoélectricité, Caen (2007).
- ³²⁶ Quantum Design, Non-smooth specific heat between 200 K and 300 K due to anomalous specific heat of Apiezon N-grease, Heat Capacity Application Note 1085-152A (2002).
- ³²⁷ J.G. Bunting, T. Ashworth, and H. Steeple, *Cryogenics* **9**, 385 (1969).
- ³²⁸ T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 064406 (2003).
- ³²⁹ J.L. Luo, N.L. Wang, G.T. Liu, D. Wu, X.N. Jing, F. Hu, and T. Xiang, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187203 (2004).
- ³³⁰ J. Sugiyama, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, B. Hitti, M. Mikami, Y. Mori, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **69**, 214423 (2004).
- ³³¹ J. Wooldridge, D.M. Paul, G. Balakrishnan, and M.R. Lees, *J. Phys. Condensed Matter* **18**, 4731 (2006).
- ³³² S.P. Bayrakci, C. Bernhard, D.P. Chen, B. Keimer, R.K. Kremer, P. Lemmens, C.T. Lin, C. Niedermayer, and J. Stremper, *Phys. Rev. B* **69**, 100410 (2004).
- ³³³ M.B. Maple, J.W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M.S. Torikachvili, M.W. McElfresh, and J.D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 185 (1986).
- ³³⁴ M. Sofin, E.M. Peters, and M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **177**, 2550 (2004).
- ³³⁵ F.L. Ning, S.M. Golin, K. Ahilan, T. Imai, G.J. Shu, and F.C. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 86405 (2008).
- ³³⁶ L.M. Helme, A.T. Boothroyd, R. Coldea, D. Prabhakaran, D.A. Tennant, A. Hiess, and J. Kulda, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157206 (2005).
- ³³⁷ M.D. Johannes, I.I. Mazin, and D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **71**, 214410 (2005).
- ³³⁸ C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1998).
- ³³⁹ B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, D. Mandrus, and J.W. Sharp, *J. Solid State Chem.* **146**, 528 (1999).
- ³⁴⁰ A.I. Krivchikov, B. Ya Gorodilov, I.G. Kolobov, A.I. Erenburg, D.I. Savitskii, S.B. Ubizskii, I.M. Syvorotka, and L.O. Vasilechko, *Low Temperature Phys.* **26**, 370 (2000).
- ³⁴¹ N.A. Nik-Jaafar, S.A. Halim, and R Abd-Shukor, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 1365 (2005).
- ³⁴² J. Boxus, and J.P. Issi, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 397 (1977).

-
- ³⁴³ J.P. Issi, and J.H. Mangez, *Phys. Rev. B* **6**, 4429 (1972).
- ³⁴⁴ D.G. Cantrell, and P.N. Butcher, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 1985 (1987).
- ³⁴⁵ H. Ohta, S.W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, and K. Koumoto, *Nature Materials* **6**, 129 (2007).
- ³⁴⁶ M. Bailyn, *Phys. Rev.* **126**, 2040 (1962).
- ³⁴⁷ A. Bentien, S. Johnsen, G.K.H. Madsen, B.B. Iversen, and F. Steglich, *EPL* **80**, 17008 (2007).
- ³⁴⁸ J.L. Langford, *J. Appl. Cryst.* **11**, 10 (1978).
- ³⁴⁹ S. Lupi, M. Ortolani, L. Baldassarre, P. Calvani, D. Prabhakaran, and A.T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* **72**, 24550 (2005).
- ³⁵⁰ G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, and S.B. Schujman, *Applied Physics Letters* **73**, 178 (1998).
- ³⁵¹ M. Yoshiya, M. Tada, T. Nagira, and H. Yasuda, Phonon scattering mechanism by Na vacancies in Na_xCoO_2 thermoelectric oxides: a perturbed molecular dynamics study, 32nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida (2008).
- ³⁵² M. Blangero, D. Carlier, M. Pollet, J. Darriet, C. Delmas, and J.P. Doumerc, *Phys. Rev. B* **77**, 184116 (2008).
- ³⁵³ Y.S. Meng, Y. Hinuma, and G. Ceder, *J. Chem. Phys.* **128**, 104708 (2008).
- ³⁵⁴ M. Roger, D.J.P. Morris, D.A. Tennant, M.J. Gutmann, J.P. Goff, J.U. Hoffmann, R. Feyerherm, E. Dudzik, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, N. Shannon, B. Lake, and P.P. Deen, *Nature Supplementary Information* **445**, 631 (2007).
- ³⁵⁵ Y.G. Shi, H.C. Yu, C.J. Nie, and J.Q. Li, Superstructure, sodium ordering and antiferromagnetism in Na_xCoO_2 ($0.75 \leq x \leq 1.0$), *arXiv:0401.0052 [cond-mat.str-el]*, (2004).
- ³⁵⁶ H.X. Yang, C.J. Nie, Y.G. Shi, H.C. Yu, S. Ding, Y.L. Liu, D. Wu, N.L. Wang, and J.Q. Li, *Solid State Comm.* **134**, 403 (2005).
- ³⁵⁷ D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta, and T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 304 (2007).
- ³⁵⁸ E.R. Andrew, A. Bradbury, and R.G. Eades, *Nature* **182**, 1659 (1958).
- ³⁵⁹ E.R. Andrew, A. Bradbury, and R.G. Eades, *Nature* **183**, 1802 (1959).
- ³⁶⁰ J.L. Gavilano, D. Rau, B. Pedrini, J. Hinderer, H.R. Ott, S.M. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **69**, 100404 (2004).
- ³⁶¹ H.M. McConnell, and D.B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **28**, 107 (1958).
- ³⁶² C. Delmas, A. Maazaz, C. Fouassier, J.M Réau, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **14**, 329 (1979).
- ³⁶³ K.H. Lim, and C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9768 (2000).
- ³⁶⁴ J Wooldridge, D McK. Paul, G. Balakrishnan, and M.R. Lees, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 707 (2005).
- ³⁶⁵ L. Braginsky, V. Shklover, H. Hofmann, and P. Bowen, *Phys. Rev. B* **70**, 134201 (2004).
- ³⁶⁶ T.R. Sandin, and P.H. Keesom *Phys. Rev.* **177**, 1370 (1969).
- ³⁶⁷ V. Dallacasa, *Physica C* **437-438**, 57 (2006).
- ³⁶⁸ A.Y. Wu, and R.J. Sladek, *Phys. Rev. B* **25**, 5230 (1982).
- ³⁶⁹ D.B. McWhan, M. Marezio, J.P. Remeika, and P.D. Dernier, *Phys. Rev. B* **10**, 490 (1974).
- ³⁷⁰ Q. Huang, B. Khaykovich, F.C. Chou, J.H. Cho, J.W. Lynn, and Y.S. Lee, *Phys. Rev. B* **70**, 134115 (2004).
- ³⁷¹ Q. Huang, J.W. Lynn, B.H. Toby, M.L. Foo, and R.J. Cava, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 1831 (2005).
- ³⁷² B.C. Sales, R. Jin, K.A. Affholter, P. Khalifah, G.M. Veith, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **70**, 174419 (2004).

-
- ³⁷³ M. Pollet, J.P. Doumerc, E. Guillmeau, D. Grebille, J.F. Fagnard, and R. Cloots, *J. Appl. Phys.* **101**, 83708 (2007).
- ³⁷⁴ T.T. Heikkilä, M.P. Stenberg, M.M. Salomaa, and C.J. Lambert, *Physica B* **284-288**, 1862 (2000).
- ³⁷⁵ T. Ikeda, and M. Onoda, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 8673 (2006).
- ³⁷⁶ T.F. Schulze, P.S. Häfliger, C. Niedermayer, K. Mattenberger, S. Bubenhofer, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 26407 (2008).
- ³⁷⁷ M. Onoda, and J. Hasegawa, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 2109 (2006).
- ³⁷⁸ M. Mikami, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Funahashi, and M. Shikano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7383 (2003).
- ³⁷⁹ T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1480 (2001).
- ³⁸⁰ J. Hwang, J. Yang, T. Timusk, and F.C. Chou, *Phys. Rev. B* **72**, 24549 (2005).
- ³⁸¹ D.J.P. Morris, M. Roger, M.J. Gutmann, J.P. Goff, D.A. Tennant, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, E. Dudzik, R. Feyerherm, J.U. Hoffmann, and K. Kiefer, Sodium reordering transition in sodium cobaltate, *arXiv:0803.1312 [cond-mat.str-el]*, (2008).
- ³⁸² Y.M. Chiang, H. Wang, and Y.I. Jang, *Chem. Mater.* **13**, 53 (2001).
- ³⁸³ J.P. Peres, F. Weill, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **116**, 19 (1999).

Titre : Cobaltites lamellaires d'alcalins : cristallographie et thermoélectricité

Résumé : Les cobaltites lamellaires d'alcalins font l'objet d'une intense compétition à l'échelle internationale en raison des applications potentielles et de leurs propriétés électroniques associées à des corrélations fortes. Ces matériaux, bien connus pour leurs propriétés électrochimiques lorsqu'ils sont intercalés avec le lithium, sont aussi des candidats prometteurs pour la conversion thermoélectrique.

Cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation physico chimique des composés $A_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.5-0.6$ et $A = \text{Li}, \text{Na}$ et K). L'influence des degrés de liberté cristallographiques (nature, site et distribution des alcalins) sur les propriétés électroniques (spin, charge et orbitale) est discutée.

Mots clés :

- Cobaltites lamellaires
 - Ordre des alcalins
 - Thermoélectricité
 - Magnétisme
 - Diffraction des rayons X
 - Transitions ordre/désordre
 - Corrélations électroniques
 - RMN MAS du ^{23}Na
-

Title: Lamellar cobalt oxides: crystal chemistry and thermoelectricity

Abstract: Lamellar alkali cobalt oxides have recently emerged as a new paradigm of low-dimensional, strongly correlated systems because of their direct relevance to several condensed matter topics of great current interest; primarily enhanced thermopowers, electrochemical intercalation of alkalis, and unconventional superconductivity.

This study describes the synthesis conditions and the crystal and physical investigations of $A_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.5-0.6$ et $A = \text{Li}, \text{Na}$ et K) compounds. The fundamental interrelationships between structural degrees of freedom (nature, site and alkali distribution) and the electronic properties are highlighted.

Keywords:

- Cobaltites
- Alkali ordering
- Thermoelectricity
- Magnetism
- X-ray diffraction
- Order/disorder transition
- Electronic correlations
- ^{23}Na MAS NMR