



HAL
open science

Intercalation électrochimique de l'oxygène dans des réseaux d'oxydes dérivés de la perovskite : corrélation structure-propriétés électroniques

Alain Demourgues

► **To cite this version:**

Alain Demourgues. Intercalation électrochimique de l'oxygène dans des réseaux d'oxydes dérivés de la perovskite : corrélation structure-propriétés électroniques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. Français. NNT : 1992BOR10588 . tel-00620241

HAL Id: tel-00620241

<https://theses.hal.science/tel-00620241>

Submitted on 7 Sep 2011

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.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Alain DEMOURGUES

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

INTERCALATION ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYGENE DANS DES RESEAUX D'OXYDES
DERIVES DE LA PEROVSKITE :
CORRELATION STRUCTURE-PROPRIETES ELECTRONIQUES.

Soutenue le 14 Septembre 1992 devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER
G. FERREY
P. MAESTRO
J. ROUXEL
G. VAN TENDELOO
J. ETOURNEAU
J.C. GRENIER
M. POUCHARD
A. WATTIAUX

Président

Examineurs

A mes parents.

A Hélène.

A Olivier.

A Lili.

"Il faut se méfier des ingénieurs, ça commence par la machine à coudre, ça finit par la bombe atomique."

M. PAGNOL

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université de Bordeaux I et a été soutenu financièrement durant ces trois années par la société Rhône-Poulenc.

Mes sincères remerciements s'adressent à **Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU**, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, pour l'accueil qu'il m'a réservé, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir participé à ce jury de thèse.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à **Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER** pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Monsieur J. ROUXEL, Professeur à l'Institut Universitaire de France, Membre de l'Institut et **Monsieur G. FEREY**, Professeur à l'Université du Mans ont bien voulu mobiliser leur temps et leur compétence pour être rapporteurs de ce travail. Je suis sensible à l'honneur qu'ils me font d'être présents à ce jury de thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à **Monsieur P. MAESTRO**, chercheur associé à Rhône-Poulenc (C.R.A.) qui durant ces trois années a soutenu ce travail. Pour ses compétences scientifiques et ses qualités humaines, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et ma sincère amitié.

Monsieur G. VAN TENDELOO, Professeur à l'Université d'Anvers, m'a accueilli dans son laboratoire pendant une semaine où il m'a fait profiter de sa grande compétence dans le domaine de la microscopie électronique et me fait l'honneur de participer à ce jury de thèse. Je le remercie sincèrement.

Monsieur J.C. GRENIER, Directeur de Recherches au CNRS, a participé à ce travail. Son expérience et ses conseils m'ont été précieux. Je le remercie vivement.

Monsieur M. POUCHARD, Professeur à l'Université de Bordeaux I, a dirigé mes recherches avec beaucoup d'enthousiasme, d'attention et de disponibilité. J'ai pu apprécier durant ces trois années ses larges compétences et sa culture scientifique. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur A. WATTIAUX, Ingénieur de Recherches au CNRS, a suivi avec beaucoup d'à propos et d'esprit critique l'évolution de mes recherches. Durant ces trois années, il m'a transmis sa passion pour la recherche et j'ai pu apprécier ses qualités humaines, son ingéniosité et son optimisme à toute épreuve. Bien au delà de mes remerciements, je lui adresse ma sincère amitié.

Monsieur F. WEILL, Chargé de Recherches au CNRS, a contribué avec beaucoup d'efficacité tant à l'étude cristallographique du système $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ qu'à l'élaboration de ce mémoire. J'ai pu apprécier ses larges compétences, sa disponibilité de jour comme de nuit et ses qualités humaines. Je le remercie chaleureusement et lui exprime ma sincère amitié.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs **B. DARRIET**, **J.P. DOUMERC**, **L. FOURNES** et **A. VILLESUZANNE** ainsi que Messieurs **J.M. BASSAT** et **J.P. LOUP** du C.R.P.H.T. (Orléans) pour les nombreuses discussions scientifiques et leurs précieuses collaborations.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs **GROBOIS**, **SCHORCH**, **SEGUELONG** et à Mademoiselle **SEIGNEURIN** de la société Rhône-Poulenc qui ont animé de nombreuses discussions au Centre de Recherches d'Aubervilliers.

Je remercie également tous les membres permanents du laboratoire et notamment : **J.P. CAZORLA**, **F. CASTEX**, **J.P. CHAMINADE**, **B. CHEVALIER**, **J.M. DANCE**, **J. DARRIET**, **M. DAVID**, **P. DORDOR**, **C. DELMAS**, **P. DUBERGE**, **M. DUPEYRON**, **P. DURAND**, **P. GRAVEREAU**, **B. GUILLAUME**, **F. GUILLEN**, **J.M. HEINTZ**, **A. LARROCHE**, **B. LESTIENNE**, **E. MARQUESTAUT**, **M. MENETRIER**, **A. TRESSAUD**, **L. TRUT**, **J. VILLOT** ainsi que **J.L. SOUBEYROUX** de l'I.L.L. (Grenoble) qui ont participé à ce travail.

F. LASTERE a su par sa patience, ses conseils judicieux et avisés mettre en forme ce mémoire. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et ma sincère amitié.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tous les chercheurs non-permanents qui ont séjourné au laboratoire et notamment **Christiane**, **Christophe**, **Eugène**, **Ezzedine**, **François**, **Fredo**, **Jean-Claude**, **Jean-Michel**, **Nathalie**, **Olivier**, **Petr**, **Richard** et **Yannick** qui ont su par leur tempérament faire régner une atmosphère que je ne suis pas prêt d'oublier. Merci à tous.

SOMMAIRE

	Pages
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
<i>CHAPITRE I</i>	
<i>CORRELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE - APPLICATIONS AU CAS DES STRUCTURES DERIVEES DE LA PEROVSKITE ET DU TYPE K₂NiF₄</i>	
I.1. Considérations structurales	7
I.1.1. La structure perovskite	7
I.1.1.a Déformation structurale due à la taille du cation A	7
I.1.1.b Déformation structurale due à la taille du cation B	7
I.1.1.c Conditions nécessaires de stabilité de la perovskite	10
I.1.2. La structure de type K ₂ NiF ₄	11
I.1.2.a Déformation structurale	11
I.1.2.b Critère de stabilité de la structure de type K ₂ NiF ₄	14
I.1.3. Phénomènes de non-stoechiométrie anioniques dans les oxydes de structure perovskite et de structure de type K ₂ NiF ₄	15
I.1.3.a Non-stoechiométrie anionique dans les structures perovskites	15
I.1.3.a.1. Le système SrFeO _{3-y} ($0 \leq y \leq 0.5$)	16
I.1.3.a.2. Le système LaNiO _{3-y} ($0 \leq y \leq 1$)	16
I.1.3.b Surstoechiométrie anionique dans les oxydes de structure de type K ₂ NiF ₄	19
I.2. Les propriétés de transport	22
I.2.1. L'approche ionique	22
I.2.2. L'approche covalente	26
I.2.3. Remarques générales	28
I.3. Corrélation structure - propriétés de transport. Etude de quelques cas relatifs à des structures dérivées de la perovskite et du type K₂NiF₄	31
I.3.1. Les phases LaNiO ₃ et SmNiO ₃ de structure dérivée de la perovskite	31
I.3.1.a Approche ionique	31
I.3.1.b Approche covalente	32

I.3.2. La phase LaNiO_2 de structure dérivée de la perovskite et sous-stoechiométrique en oxygène	35
I.3.2.a Approche ionique	35
I.3.2.b Approche covalente	35
I.3.3. Les phases La_2NiO_4 et La_2CuO_4 de structure dérivée du fluorure K_2NiF_4	37
I.3.3.a Approche ionique	37
I.3.3.b Approche covalente	38

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II
***OBTENTION D'OXYDES TERNAIRES A HAUT DEGRE D'OXYDATION PAR
VOIE ELECTROCHIMIQUE : PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA
PEROVSKITE CUBIQUE SrFeO₃***

II.1. Protocole d'oxydation par voie électrochimique	49
II.2. Préparation et caractérisations physico-chimiques de la perovskite SrFeO₃	51
II.2.1. Préparation par voie solide des matériaux d'électrode de composition SrFeO _{3-y} (y = 0.5, 0.32, 0.25)	51
II.2.2. Comportement électrochimique	53
II.2.2.a Mesures du potentiel de repos E _{OCV} , fonction du taux y de non-stoechiométrie en oxygène	53
II.2.2.b Courbes voltampérométriques (I(E))	54
II.2.2.c Choix du potentiel d'oxydation E _{OX}	56
II.2.2.d Choix du temps de polarisation (t _{pol})	56
II.2.3. Obtention de la perovskite cubique SrFeO ₃ sous polarisation anodique de la brownmillérite SrFeO _{2.50}	58
II.2.3.a Analyse chimique	58
II.2.3.b Evolution des propriétés structurales du matériau après traitement électrochimique	58
II.2.3.c Etude par spectroscopie Mössbauer	59
II.2.4. Propriétés de transport électronique de SrFeO ₃	64
II.2.4.a Mesures électriques	64
II.2.4.b Mesures magnétiques	64
II.2.4.c Discussion - Proposition d'un schéma de bandes	67
II.3. Conclusion et perspectives	71
BIBLIOGRAPHIE	72

CHAPITRE III

OBTEINTION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE DES PHASES $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.11 \leq \delta \leq 0.25$). EVOLUTION DES PROPRIETES STRUCTURALES AVEC δ ($0 \leq \delta \leq 0.25$)

III.1. Travaux antérieurs relatifs au système $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	77
III.1.1. Obtention par voie solide des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	77
III.1.2. Propriétés structurales des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	77
III.1.3. Propriétés de transport électronique	81
III.2. Oxydation par voie électrochimique des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	84
III.2.1. Obtention de céramiques	84
III.2.1.a Préparation des poudres	84
III.2.1.b Obtention de céramiques	84
III.2.1.c Analyse chimique (Annexe C)	84
III.2.2. Courbes voltampérométriques I(E) - Choix d'un potentiel E de polarisation anodique	87
III.2.3. Polarisation anodique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$. Evolution du potentiel de repos de l'électrode en fonction du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène	89
III.3. Evolution des propriétés structurales des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de δ	93
III.3.1. Evolution des paramètres cristallins	93
III.3.1.a Etude par diffraction des rayons X	93
III.3.1.b Evolution de la distorsion orthorhombique en fonction de δ - Effets stériques et électroniques	93
III.3.1.c Evolution des paramètres cristallins en fonction de δ	99
III.3.2. Evolution des positions atomiques	100
III.3.2.a Etude par diffraction des Neutrons de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld (groupe d'espace Fmmm)	101
III.3.2.b Evolution des distances interatomiques	103
III.4. Configuration électronique du nickel dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$	107
III.4.1 Etude par RPE de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$	107
III.4.2. Discussion	107
III.5. Conclusions	111
BIBLIOGRAPHIE	112

CHAPITRE IV
ORDRE DE L'OXYGENE INTERCALE DANS LE RESEAU $La_2NiO_{4+\delta}$

IV.1. Ordre de l'oxygène intercalé dans la phase $La_2NiO_{4.25}$ ($La_8Ni_4O_{17}$)	116
IV.1.1. Etude par microscopie électronique à transmission (M.E.T.) - Détermination d'une nouvelle maille et du mode de réseau	116
IV.1.1.a Détermination d'une maille simple	118
IV.1.1.b Détermination d'une maille multiple	120
IV.1.2. Affinement de la structure monoclinique à $T = 9\text{ K}$ et à $T = 298\text{ K}$ à partir des données de diffraction de neutrons - Choix d'un groupe d'espace	123
IV.1.2.a Test N° 1 : Calcul des facteurs de confiance réduits : R_I^*	127
IV.1.2.b Test N° 2 : Test de Hamilton	139
IV.1.2.c Test N° 3 : Critère de stabilité des structures C_2 et C_m : calcul des potentiels de sites	141
 IV.2. Nature de l'espèce intercalé et configuration électronique du nickel dans $La_8Ni_4O_{17}$ (C_2)	 145
IV.2.1. Nature des espèces intercalées	145
IV.2.1.a Environnement de l'oxygène intercalé à $T = 9\text{ K}$	145
IV.2.1.b Environnement de l'oxygène intercalé à $T = 298\text{ K}$	154
IV.2.1.c Comparaison avec le cluster de Willis dans UO_{2+x}	154
IV.2.2. Configuration électronique du nickel dans $La_8Ni_4O_{17}$	155
IV.2.2.a Configuration électronique du nickel à $T = 9\text{ K}$	159
IV.2.2.b Configuration électronique du nickel à $T = 298\text{ K}$	163
 IV.3. Etude par microscopie électronique de l'ordre de l'oxygène O_I dans les phases $La_2NiO_{4+\delta}$ ($0.17 \leq \delta \leq 0.25$) - Modèle structural -	 163
IV.3.1. Surstructure commensurable	164
IV.3.2. Modèle structural	168
IV.3.3. Surstructures incommensurables	171
IV.3.4. Superposition de plusieurs diagrammes de diffraction	177
 IV.4. Conclusion	 181
 BIBLIOGRAPHIE	 183

CHAPITRE V
PROPRIETES ELECTRONIQUES DE $La_2NiO_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$)

V.1. Résultats expérimentaux	187
V.1.1. Mesures électriques	187
V.1.2. Mesures magnétiques	191
V.2. Discussion	194
V.2.1. Propriétés de transport électroniques du composé $La_8Ni_4O_{17}$	194
V.2.1.a Transfert électronique à $T = 9$ K	194
V.2.1.b Transfert électronique à $T = 298$ K	196
V.2.1.c Propriétés de transport de $La_8Ni_4O_{17}$ - Schéma de bandes	196
V.2.2. Propriétés de transport électronique de $La_2NiO_{4+\delta}$ ($\delta < 0.25$)	202
V.3. Comparaison avec $La_2CuO_{4+\delta}$	202
V.4. Conclusions	205
BIBLIOGRAPHIE	207
CONCLUSION GENERALE	208
<u>ANNEXES :</u>	211
ANNEXE A : Calcul des potentiels de Madelung et de l'énergie totale du réseau par la méthode d'Ewald.	212
ANNEXE B : Techniques expérimentales.	214
ANNEXE C : Techniques de caractérisation des matériaux.	218
LEGENDE DES FIGURES	228
LEGENDE DES TABLEAUX	235

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes de structure dérivée de la perovskite ABO_3 ou du type K_2NiF_4 , A_2BO_4 , de par la multiplicité de leur composition chimique, constituent une source inépuisable d'études et d'applications dans différents domaines de la physique et de la chimie. Leur potentiel industriel est de plus immense et fascinant, et suscite tant chez le chercheur que chez l'industriel un intérêt grandissant. En effet, ces matériaux peuvent être de bons conducteurs ioniques de l'oxygène ($La_{1-x}Sr_xAlO_{3-y}$) ou du proton ($Ba_{1-x}Sr_xCeO_{3-y}OH_z$), une des applications potentielles étant leur utilisation en tant qu'électrolyte solide à haute température dans les piles à combustible. Ils peuvent aussi être d'excellents conducteurs électroniques tels les oxydes supraconducteurs à haute température critique T_C ($YBa_2Cu_3O_7$, $La_{2-x}Ba_xCuO_4$) ou a contrario des semiconducteurs tel $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ utilisé comme résistance chauffante dans les fours fonctionnant à haute température et à l'air. Le tableau I rassemble quelques uns de ces oxydes couvrant un large domaine d'applications.

Les propriétés électroniques sont régies principalement par les phénomènes de transfert de charges cation-cation et cation-anion. Ceux-ci dépendent étroitement des caractéristiques structurales liées à la composition chimique du matériau. Ainsi, si le cation B peut adopter divers états d'oxydation stabilisés dans divers environnements oxygénés de plus basse coordinence, la stoechiométrie anionique peut varier. Les propriétés électroniques de ces matériaux peuvent évoluer en fonction du taux de non-stoechiométrie en oxygène. A titre d'exemple, la phase La_2CuO_4 semiconductrice peut être rendue métallique et supraconductrice à des températures inférieures à 44 K par l'introduction d'oxygène additionnel créant ainsi pour le cuivre un état de valence mixte Cu^{3+}/Cu^{2+} .

Après avoir obtenu des composés qui possèdent des cations de valences élevées, par une méthode originale et puissante : l'intercalation électrochimique d'espèces oxygénées, notre intérêt s'est porté sur la caractérisation physico-chimique de ces matériaux, et plus précisément sur les corrélations structure-propriétés électroniques dans ces composés pour lesquels les phénomènes de transfert de charges sont exacerbés.

Dans le premier chapitre, après avoir décrit les structures de type perovskite et de type K_2NiF_4 ainsi que leurs déformations, nous montrerons à travers quelques exemples comment, à partir de la connaissance précise de la structure, la détermination d'une part de

Tableau I :
Propriétés de quelques oxydes de structure dérivée de la perovskite.

Composés	Propriétés et domaines d'applications
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	Semiconducteur Résistance des fours
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ (B = Co, Mn)	Excellent conducteur électronique Matériaux d'électrode dans les piles à combustible.
SrFeO_{3-x}	Semiconducteur ($x > 0.1$) Capteur d'oxygène
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	Supraconducteurs
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-y}$	Conducteur ionique de l'oxygène
$\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CeO}_{3-y}(\text{OH})_z$	Conducteur protonique Electrolyte solide à H.T pour piles à combustible
LaMO_3 (M= Mn, Co, Ni)	Catalyse hétérogène Pots catalytiques
BaTiO_3	Ferroélectrique Condensateurs céramiques
SrCoO_3	Propriétés magnétiques (Ferromagnétique)
$\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$	Propriétés optiques Laser

paramètres ioniques caractérisant partiellement les transferts de charges et, d'autre part, de la structure de bandes par la méthode de Hückel étendue, permettent de mieux appréhender les propriétés de transport électroniques de ces matériaux.

L'intercalation électrochimique d'espèces oxygénées sera envisagée dans des réseaux tridimensionnels fortement lacunaires en anions ABO_{3-x} ou au sein de réseaux non lacunaires A_2BO_4 mais dont le caractère bidimensionnel favorise la déformation.

La brownmillérite $Sr_2Fe_2O_5$ possède une structure qui peut être décrite comme une perovskite lacunaire en oxygène. L'oxydation de ce composé conduisant à l'apparition de fer tétravalent, semble donc a priori possible. Nous nous attacherons dans le chapitre II à déterminer la structure cristalline et électronique du matériau oxydé, c'est-à-dire à parfaitement caractériser l'environnement du fer et à en déduire la nature de l'espèce oxygénée intercalée. Comme pour les exemples du chapitre I, nous examinerons les divers transferts de charges à l'origine des propriétés de transport électronique du matériau ainsi préparé.

Par ailleurs, la structure de type K_2NiF_4 pouvant être décrite comme une succession de couches de type perovskite décalées les unes par rapport aux autres, des espèces oxygénées sont susceptibles de s'intercaler entre celles-ci. Bien que la localisation de l'oxygène interstitiel dans ces matériaux semble être admise, de nombreuses controverses subsistent quant à la nature des espèces intercalées. S'agit-il d'ions O^- , d'ions peroxyde O_2^{2-} , voire d'ions superoxyde O_2^- ? La nature de l'espèce intercalée ainsi que sa localisation doivent par ailleurs avoir une influence sur les transferts électroniques et sur les propriétés de transport de ces matériaux.

Aussi, pour ces différentes raisons, nous nous intéresserons dans la suite de ce mémoire au phénomène de sur-stoechiométrie anionique dans les réseaux de type K_2NiF_4 .

Les matériaux de composition $La_2NiO_{4+\delta}$ constituent un bon choix pour cette étude, compte tenu des valeurs très élevées que peut atteindre δ . Dans le chapitre III, nous examinerons de façon approchée l'évolution en fonction de δ des propriétés structurales de $La_2NiO_{4+\delta}$ oxydé par voie électrochimique. Existe-t-il, par ailleurs un ordre des espèces oxygénées dans ces matériaux qui conditionnerait leurs propriétés physico-chimiques ? Ainsi, une étude plus fine de la structure des composés présentant de fort taux δ de sur-stoechiométrie anionique fera l'objet du chapitre IV.

La détermination précise de la structure de ces composés nous permettra d'analyser dans le dernier chapitre les transferts de charges au sein du réseau $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en vue d'interpréter les propriétés de transport électronique.

Chapitre I

**CORRELATIONS STRUCTURE - PROPRIETES DE TRANSPORT
ELECTRONIQUE.
APPLICATIONS AU CAS DES STRUCTURES DERIVEES DE LA
PEROVSKITE ET DU TYPE K_2NiF_4 .**

Sur la base de la connaissance de la structure cristalline des oxydes de métaux de transition, de nombreux modèles ont été développés pour rendre compte des phénomènes de transfert de charges et permettre ainsi d'interpréter les propriétés de transport électroniques de ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous décrirons, dans un premier temps, les structures des oxydes doubles ABO_3 de type perovskite et A_2BO_4 de type K_2NiF_4 ainsi que les déformations structurales liées à la taille des cations A et B. Les phénomènes de non-stoechiométrie anionique dans ces oxydes seront abordés.

Dans un deuxième temps, nous montrerons comment, à partir de la connaissance de la structure du matériau, une approche purement ionique (calculs des énergies de transfert de charge cation-cation et cation-anion à partir des potentiels d'ionisation du cation B, des affinités électroniques de l'oxygène et des potentiels de Madelung aux divers sites du cation B et de l'oxygène) et une approche purement covalente (calcul de structure de bandes par la méthode de Hückel étendue) peuvent permettre de mieux cerner les propriétés de transport de ces oxydes. Nous verrons par la suite que ces modèles présentent néanmoins certaines faiblesses.

Enfin, dans un troisième temps, nous tenterons de donner une interprétation des propriétés de transport de quelques oxydes de structure dérivée de la perovskite et du type K_2NiF_4 sur la base de la connaissance de la structure, de la configuration électronique du cation de transition et des deux approches ioniques et covalentes ainsi décrites.

I.1. CONSIDERATIONS STRUCTURALES

I.1.1. La structure perovskite

Les oxydes doubles de structure perovskite ont pour formule générale ABO_3 où A est un cation alcalin, alcalino terreux ou une terre rare et B un élément de la première ou deuxième série de transition. L'unité structurale qui caractérise la perovskite idéale est un cube. Le plus gros cation A en coordinence 12 occupe le centre de ce cube, le cation B en coordinence 6 se trouve aux sommets du cube et au centre d'un octaèdre régulier d'atomes d'oxygène (Fig. 1). Ces derniers occupent les milieux des 12 arêtes du cube (Groupe d'espace : $Pm\bar{3}m$). Les couches (AO_3) forment un empilement compact selon l'axe ternaire $[111]$ du réseau cubique (empilement 3C).

I.1.1.a Déformation structurale due à la taille du cation A

Pour des raisons d'origine stérique, plus la taille du cation A devient petite, plus la structure se déforme. Il s'en suit une modification de la symétrie du réseau. Ainsi la phase $LaNiO_3$ cristallise dans le système rhomboédrique ($R\bar{3}c$) (1) et la symétrie est proche de celle du réseau cubique ($Pm\bar{3}m$) alors que $SmNiO_3$ cristallise dans le système orthorhombique ($Pnma$) (2). Nous rappelons que le rayon ionique en coordinence 12 de l'ion Sm^{3+} est inférieur à celui de l'ion La^{3+} ($r_{Sm^{3+}} = 1.09 \text{ \AA} < r_{La^{3+}} = 1.20 \text{ \AA}$) (Fig. 2 a-b). Il faut noter que le basculement alterné des octaèdres NiO_6 dans $SmNiO_3$ abaisse la coordinence 12 du cation Sm^{3+} à 8+4.

Si le cation A devient plus gros, l'empilement compact décrit précédemment comme un réseau cubique à faces centrées selon l'axe ternaire $[111]$ (empilement 3C) devient hexagonal (couches (AO_3) empilées par exemple selon une séquence ABAB... ; il s'agit alors d'une structure dite 2H). Il faut noter que dans ce cas les octaèdres partagent des faces alors que dans la perovskite cubique les octaèdres partagent des sommets (3, 4).

I.1.1.b. Déformation structurale due à la taille du cation B

La taille et la configuration électronique du cation B qui traduisent le pouvoir polarisant et l'aptitude à la déformation du polyèdre de coordination BO_6 influent sur la distorsion décrite précédemment. Ainsi dans les phases $LaBO_3$ ($B = Fe, Ni$) (5), lorsque la taille du cation B en coordinence 6 augmente ($r_{Fe^{3+}} = 0.65 \text{ \AA} > r_{Ni^{3+}(LS)} = 0.56 \text{ \AA}$)

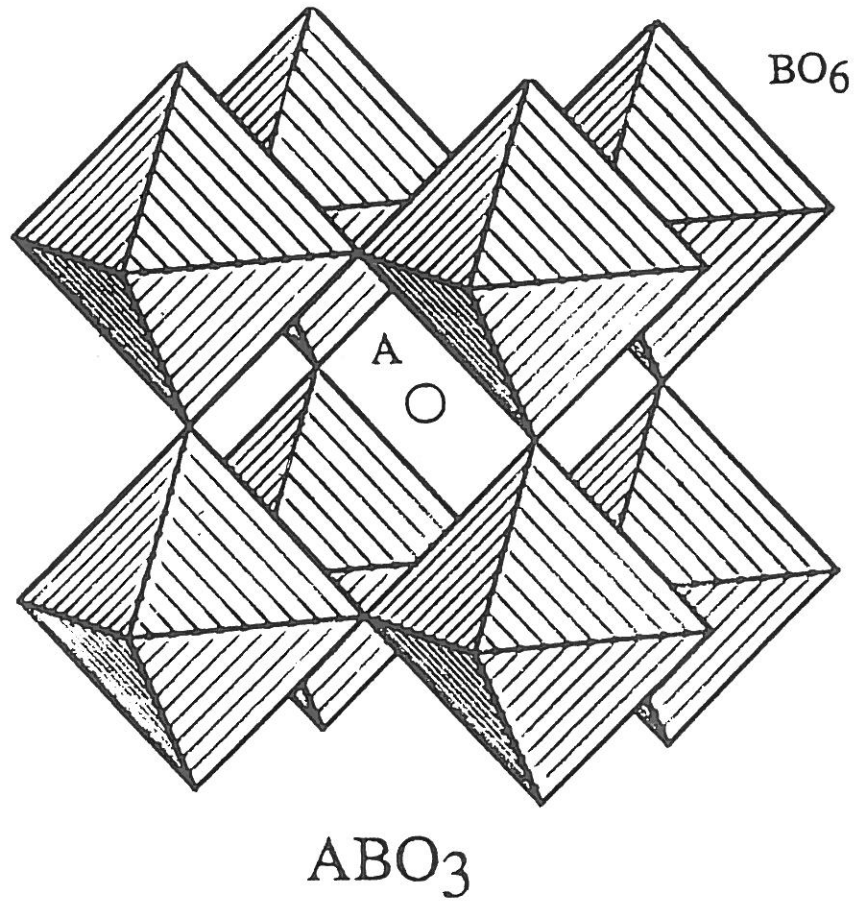


Figure 1 : Structure de la perovskite.

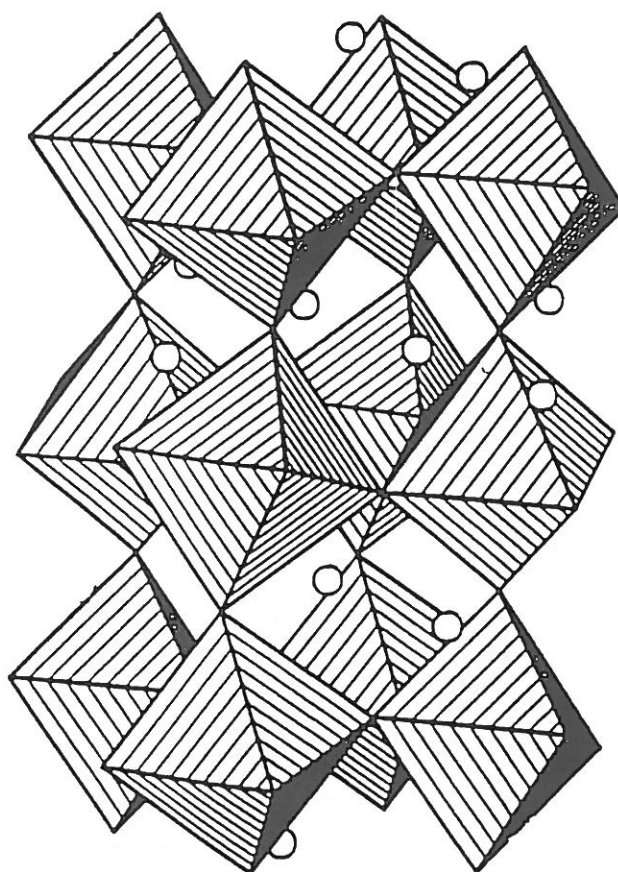
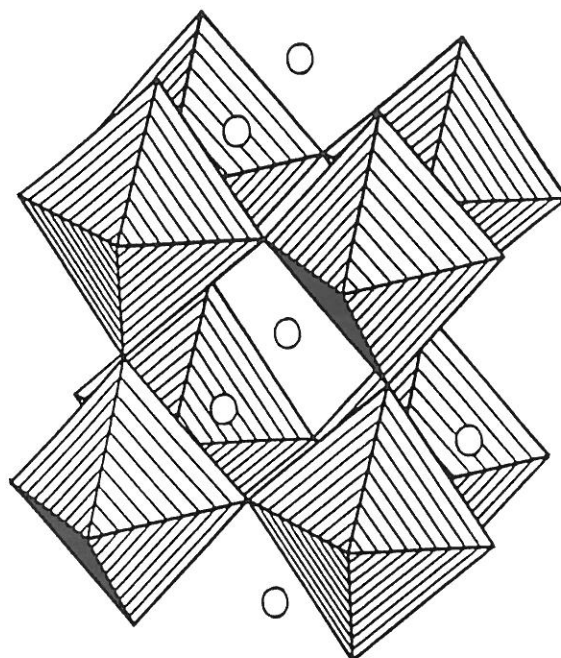


Figure 2 : Déformation structurale dans les oxydes ANiO₃ (A = La, Sm).

la structure subit une déformation : LaFeO_3 cristallise dans le système orthorhombique (Pnma).

I.1.1.c. Conditions nécessaires de stabilité de la perovskite

D'un point de vue purement ionique, pour rendre compte des effets concurrentiels des tailles des cations A et B décrits ci-dessus, le critère de Goldshmidt traduisant les conditions de stabilité de la structure perovskite est traditionnellement utilisé (5, 6).

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + R_O)$$

définit le facteur de tolérance. r_A , r_B et r_O représentent respectivement les rayons ioniques des cations A et B en coordinence 12 et 6 et de l'oxygène O^{2-} . Les valeurs des rayons ioniques sont données par les tables de Shannon et Prewitt (7) sur la base de $R_{O^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$.

Pour illustrer les déformations dans la structure perovskite, les valeurs du facteur de tolérance t ont été calculées pour diverses phases pour lesquelles la symétrie est connue (Tableau I).

Tableau I :

Calcul des facteurs de tolérance de Goldshmidt pour divers oxydes de structure perovskite.

Phases	Symétrie (Groupe d'espace)	Facteur de Tolérance
SrTiO_3 (5)	Cubique (Pm3m)	1.00
SrCoO_3^* (8)	Cubique (Pm3m)	1.02
SrFeO_3^* (8)	Cubique (Pm3m)	1.01
LaFeO_3 (5)	Orthorhombique (Pnma)	0.90
LaCoO_3 (9)	Rhomboédrique ($R\bar{3}c$)	0.92
LaCuO_3 (10)	Rhomboédrique ($R\bar{3}c$)	0.95
LaNiO_3 (2)	Rhomboédrique ($R\bar{3}c$)	0.94
SmNiO_3 (2)	Orthorhombique (Pnma)	0.90
BaNiO_3 (3)	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	1.08

* Les rayons ioniques des ions Co^{4+} et Fe^{4+} (de configurations électroniques supposées intermédiaires entre des configurations à spin faible et à spin fort) dans ces matériaux sont pris respectivement égaux à 0.57 \AA et 0.58 \AA .

(i) Pour $t = 1$, la maille est cubique.

(ii) Pour $0.75 < t < 1$, selon la valeur de t des distorsions structurales (rhomboédrique ou orthorhombique) peuvent apparaître. L'unité structurale est plus grande que la maille cubique. Il faut remarquer que lorsque le cation A devient relativement petit ($t < 0.75$) la structure n'est plus de type perovskite. C'est le cas des structures de type corindon (Al_2O_3) ou ilmenite (FeTiO_3).

(iii) Pour $t > 1$, les composés cristallisent dans le système hexagonal. Elles correspondent aux structures décrites précédemment (empilement 2H, 6H, 12H...) (4).

I.1.2. La structure de type K_2NiF_4

Les oxydes de structure de type K_2NiF_4 (symétrie quadratique, $I4/mmm$) de formule générale A_2BO_4 peuvent se décrire comme la succession de deux couches de type perovskite translattées l'une par rapport à l'autre d'un vecteur $1/2 \bar{a} + 1/2 \bar{b} + 1/2 \bar{c}$, \bar{a} , \bar{b} et \bar{c} caractérisant le réseau de symétrie quadratique (Fig. 4). Si l'octaèdre BO_6 est allongé (cas d'un cation B Jahn-Teller) la structure de type K_2NiF_4 peut aussi être décrite comme la succession de plan carré (BO_2) et de doubles couches (A_2O_2) de type NaCl. La structure de type K_2NiF_4 ne peut plus être décrite comme un empilement compact. Le cation B reste en coordinence 6 au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène alors que le cation A passe en coordinence 9. Ce même cation A contracte en réalité 8 liaisons de longueur sensiblement égale à la somme des rayons ioniques $r_A + r_O$ et une liaison beaucoup plus forte entre les deux couches de type perovskite qui assure la cohésion de la structure.

I.1.2.a. Déformation structurale

De façon analogue à la structure perovskite, un cation A de taille trop faible conduit à un basculement alterné des octaèdres BO_6 selon une direction $[110]_t$ (*) et à l'obtention d'une structure A_2BO_4 de symétrie orthorhombique (La_2NiO_4 ou La_2CuO_4 , Bmab) (Fig. 3a) (11, 12). Le basculement alterné des octaèdres (NiO_6) ou (CuO_6) abaisse la coordinence $1+8$ du cation La^{3+} à $1+7+1$ (Fig. 3b).

(*) L'indice t est relatif à la symétrie quadratique $I4/mmm$.

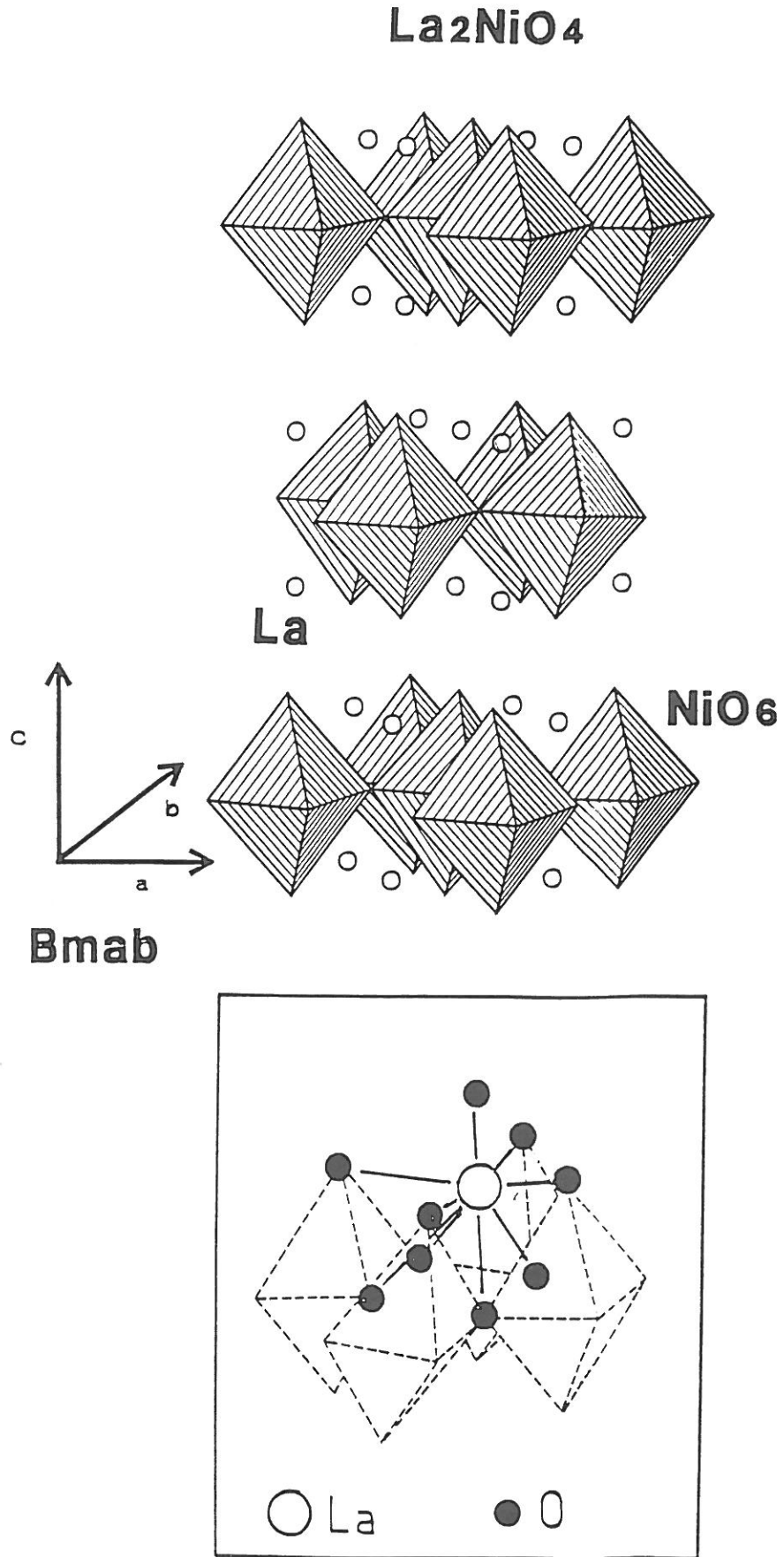
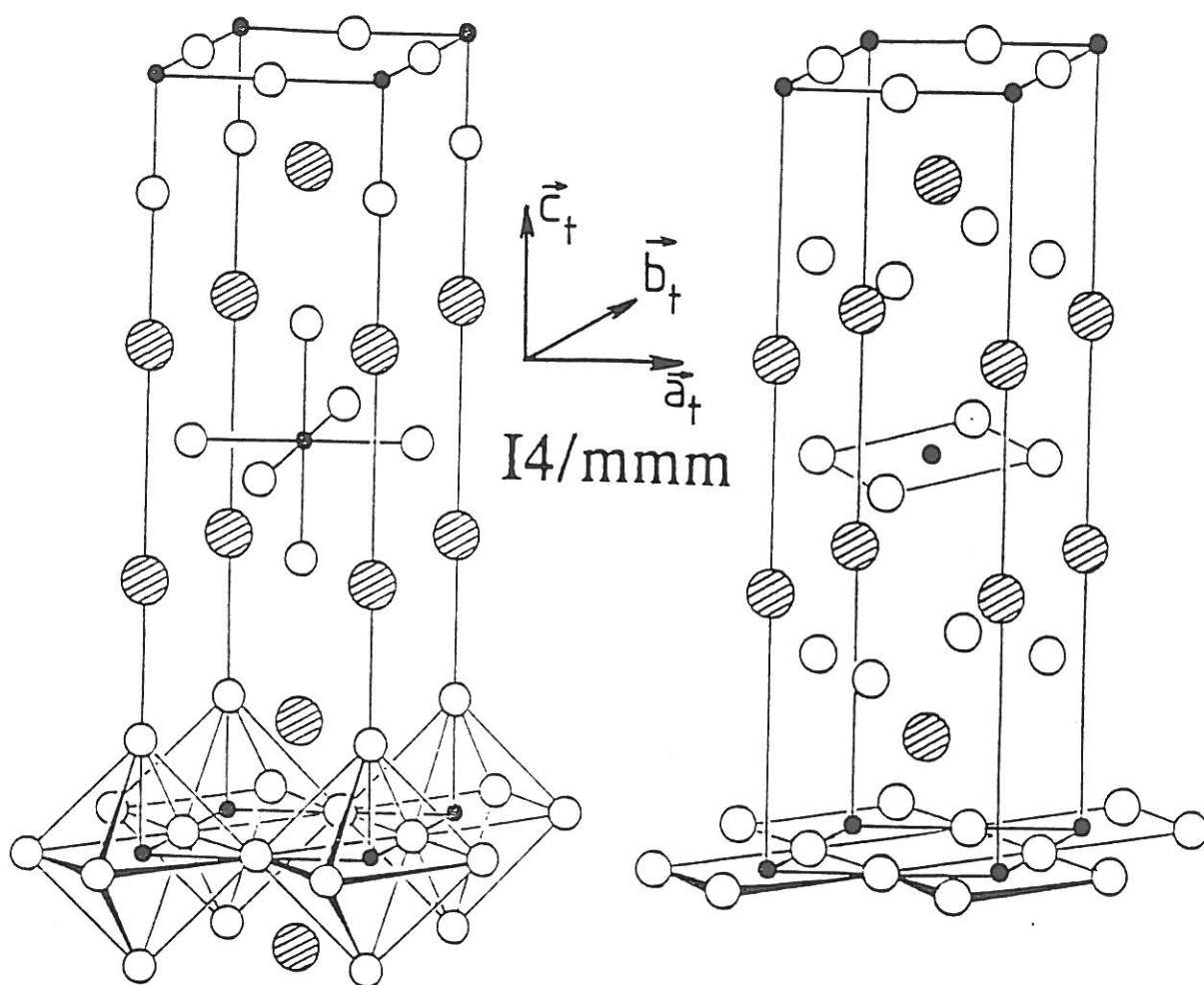
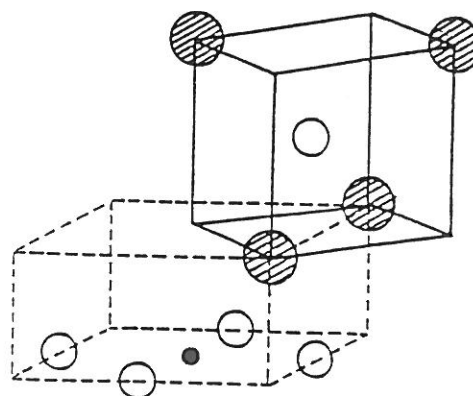
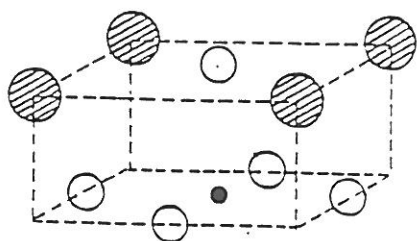


Figure 3 : a - Structure de La₂NiO₄ dérivée du type K₂NiF₄ (orthorhombique, Bmab).
b - Environnement du lanthane dans la structure distordue (orthorhombique, Bmab).



structure T/O
type K₂NiF₄

structure T'
type Nd₂CuO₄




 A
  O
  B
 A₂BO₄

Figure 4 : Structure de type K₂NiF₄ (T/O) et de type Nd₂CuO₄ (T') (I4/mmm).

D'autre part, les déformations induites par la taille et la configuration électronique du cation B restent identiques à celles décrites dans le cas des structures perovskites. Lorsque la taille du cation B augmente, la déformation des octaèdres est accentuée et la structure initialement de symétrie quadratique ($I4/mmm$) devient orthorhombique ($Bmab$).

I.1.2.b. Critère de stabilité de la structure de type K_2NiF_4

Le critère de stabilité de Goldshmidt a été étendu aux oxydes de structure de type K_2NiF_4 . En effet, en ne considérant que les couches de type perovskite et le cation A en coordinence 9, le facteur de tolérance t traduit bien l'écart à l'idéalité de la structure de symétrie quadratique ($I4/mmm$) (13). Pour illustrer les déformations dans les structures de type K_2NiF_4 , des valeurs des facteurs de tolérance t appliquées à ces structures ont été reportées dans le Tableau II.

Tableau II :
Calcul des facteurs de tolérance de Goldshmidt pour divers oxydes de structure de type K_2NiF_4 .

Phases	Symétrie (Groupe d'espace)	Facteur de tolérance
LaSrFeO ₄ (11)	Quadratique ($I4/mmm$)	0.94
LaSrCoO ₄ (15)	Quadratique ($I4/mmm$)	0.96
LaSrNiO ₄ (14)	Quadratique ($I4/mmm$)	0.98
LaSrCuO ₄ (16)	Quadratique ($I4/mmm$)	0.99
La ₂ CoO ₄ (11)	Orthorhombique ($Bmab$)	0.86
La ₂ NiO ₄ (11)	Orthorhombique ($Bmab$)	0.88
La ₂ CuO ₄ (11)	Orthorhombique ($Bmab$)	0.86
Nd ₂ CuO ₄ (11)	Quadratique ($I4/mmm$)	0.84

(i) Lorsque $t = 1$, la maille est quadratique.

(ii) Lorsque $0.86 < t < 1$, la maille est quadratique ou orthorhombique. Dans le cas d'une symétrie orthorhombique, le volume de l'unité structurale est sensiblement le double de celui de la maille quadratique.

Il faut noter que pour $t < 0.86$, les structures ne sont plus dérivées du type K_2NiF_4 (quadratique ou orthorhombique appelée encore structure T/O). Ainsi, lorsque l'ion B^{2+}

est stabilisé dans un environnement plan-carré d'atomes d'oxygène (Cu^{2+} notamment) une structure de type T' également de symétrie quadratique se forme. C'est le cas de la phase Nd_2CuO_4 . Cette structure dérive de la structure de type K_2NiF_4 par un déplacement des oxygènes apicaux des octaèdres CuO_6 dans les sites tétraédriques formés par les ions La^{3+} (Fig. 4). Il en résulte la formation de couches de type fluorine à la place des couches (AO) de type NaCl. Le cation B se trouve alors dans un environnement plan carré d'atomes d'oxygène et le cation A est en coordinence 8 (11).

(iii) Il n'existe pas actuellement de phases oxygénées de structure de type K_2NiF_4 pour lesquelles le facteur de tolérance t est supérieur à 1.

I.1.3. Phénomènes de non-stoechiométrie anioniques dans les oxydes de structure perovskite et de structure de type K_2NiF_4

I.1.3.a. Non-stoechiométrie anionique dans les structures perovskites

La structure perovskite pouvant être décrite comme un réseau compact de couches (AO_3) de type 3C, des lacunes peuvent apparaître dans les sites des cations A ou B et/ou dans les sites de l'oxygène si les charges des ions peuvent se compenser. Des phénomènes de non-stoechiométrie cationique sur les sites A sont bien connus et caractérisent les phases de type bronzes de tungstène A_xWO_3 . Dans ces matériaux, des domaines de composition en cation A apparaissent pour lesquels le réseau de la perovskite est conservé (17). En revanche les lacunes dans les sites B sont peu fréquentes en raison de la covalence de la liaison B-O (15). Enfin, des lacunes d'oxygène peuvent apparaître si le cation B adopte divers états d'oxydation stabilisés dans certains environnements oxygénés de symétrie Oh [6], C_{4v} [5], D_{4h} [4] ou Td [4]. De même, la substitution d'un cation A' de charge plus faible à un autre cation A conduit à la formation de lacunes d'oxygène. Ces deux effets à la fois de substitution des cations A et de valences mixtes sur les cations B peuvent être couplés dans certains matériaux tels que $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ (18).

Considérant une formulation générale ABO_{3-y} , les lacunes d'oxygène peuvent être isolées ($y \neq 0$) ou ordonnées à courte ou longue distance. Les lacunes peuvent s'ordonner de diverses façons, dépendant essentiellement de la structure électronique du cation B. De nombreux modèles structuraux pour les phases $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n \geq 1$) rendant compte de cet ordre ont été proposés (19-20).

Il faut préciser que l'ordonnement des lacunes d'oxygène contribue à une diminution de l'enthalpie de formation ($\Delta H^{\circ}_f < 0$) liée à l'énergie de Madelung mais aussi à une diminution concurrentielle de l'entropie du système. L'ordre des lacunes d'oxygène contribue à la stabilisation de ces matériaux et ceci est d'autant plus vrai que la température est plus basse (21).

Afin d'illustrer les phénomènes de non-stoechiométrie anioniques dans les structures perovskites, nous nous bornerons à présenter les résultats relatifs à deux systèmes : SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0.5$) et LaNiO_{3-y} ($0 \leq y \leq 1$).

I.1.3.a.1. Le système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0.5$)

Dans ce système quatre phases de composition : $\text{SrFeO}_{2.50}$, $\text{SrFeO}_{2.75}$, $\text{SrFeO}_{2.83}$ et SrFeO_3 ont été observées (22-23).

Ainsi, dans la structure de la brownmillérite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{SrFeO}_{2.50}$) de symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Ibm2$ (24)), les lacunes sont ordonnées suivant la direction [101] de la maille cubique de la perovskite, le cation Sr^{2+} se trouvant alors en coordinence (10) (Fig. 5). Dans cette phase le fer trivalent adopte simultanément ses coordinences classiques [6] (Oh) et [4] (Td), la structure pouvant être décrite comme une alternance de couches d'octaèdres et de couches de tétraèdres à sommets communs. Par ailleurs, des phases de composition $\text{SrFeO}_{2.75}$ et $\text{SrFeO}_{2.83}$ qui cristallisent respectivement dans le système orthorhombique et quadratique ont été observées mais l'ordonnement des lacunes d'oxygène demeure encore mal connu à ce jour (22-23). Dans des systèmes voisins, des successions de doubles ou triples couches d'octaèdres et de tétraèdres ont été visualisées par microscopie électronique à haute résolution et par diffraction neutronique conduisant à une formulation $A_nB_nO_{3n-1}$ où (n-1) couches d'octaèdres alternent avec 1 couche de tétraèdres (24-25).

I.1.3.a.2. Le système LaNiO_{3-y} ($0 \leq y \leq 1$)

Dans ce système, quatre phases de composition : LaNiO_2 (26), $\text{LaNiO}_{2.50}$ (20-26), $\text{LaNiO}_{2.75}$ (20) et LaNiO_3 (1, 2, 26) ont été observées. Dans ces phases, les lacunes d'oxygènes sont ordonnées suivant la direction [110] du réseau cubique de type perovskite. Ces phases se formulent également $\text{La}_n\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 1, 2, 4 \dots \infty$) et peuvent être décrites comme une succession alternée de (n-1) octaèdres et d'un plan carré [Fig. 6 a-b]. Dans le cas des phases $\text{LaNiO}_{2.50}$ ($n = 2$) $\text{LaNiO}_{2.75}$ ($n = 4$) qui cristallisent dans le système

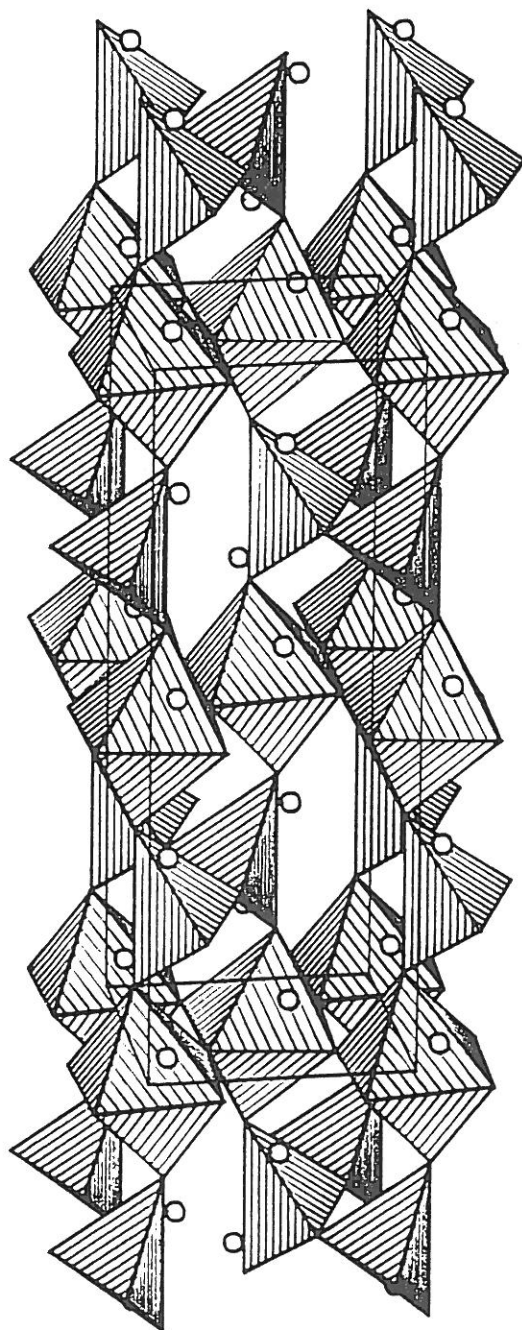


Figure 5 : Structure de la brownmillérite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

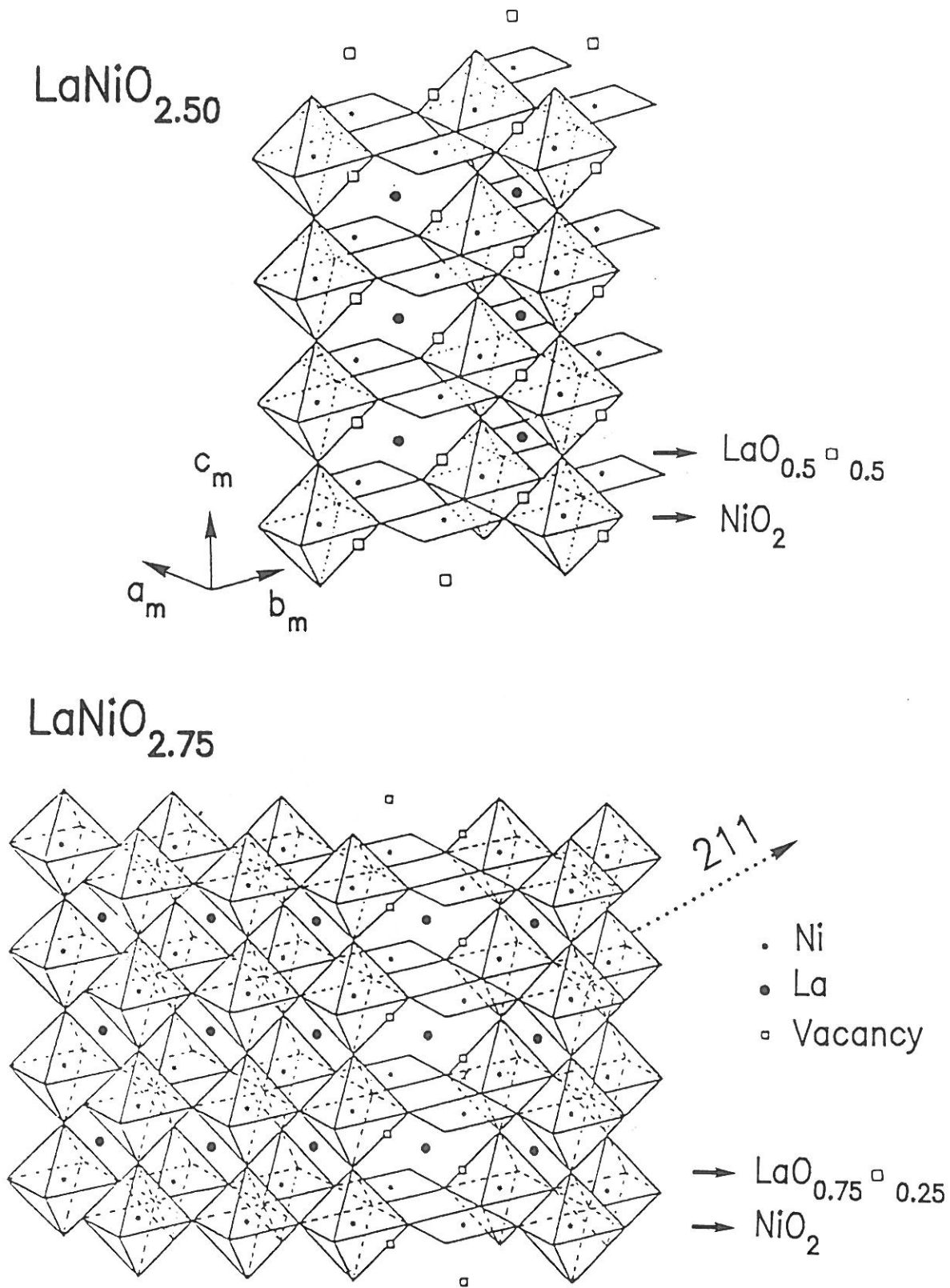


Figure 6 : Structures de $\text{LaNiO}_{2.50}$ (a) et $\text{LaNiO}_{2.75}$ (b).

monoclinique, le nickel trivalent se trouve dans un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène alors que le nickel bivalent adopte à la fois la symétrie octaédrique (O_h) et plan carré (D_{4h}). La phase $LaNiO_2$ obtenue par Crespin et al. (26) qui cristallise dans le système quadratique ($P4/mmm$) peut être décrite comme une structure perovskite lacunaire où tous les atomes d'oxygène en côte z sont absents. Elle peut aussi être décrite comme un réseau quadratique de plans carrés NiO_4 qui s'enchaînent par leurs quatre sommets et où le cation La^{3+} en coordinence 8 occupe le centre du réseau (Fig. 7). Le nickel monovalent qui est un ion Jahn-Teller se trouve alors dans un environnement plan-carré (D_{4h}) d'atomes d'oxygène. Cette structure est analogue à celle des matériaux de composition $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ supraconducteurs à des températures inférieures à $T_c = 110$ K (27).

I.1.3.b. Sur-stoechiométrie anionique dans les oxydes de structure de type K_2NiF_4

Contrairement à la structure perovskite, la structure de type K_2NiF_4 ne peut pas être décrite comme un réseau de type compact. Ainsi à la fois des phénomènes de sous-stoechiométrie cationique et anionique (Sr_2CuO_3 (28), $La_{2-x}NiO_{4-y}$ (29) décrits ci-dessus et, pour certains matériaux, de sur-stoechiométrie anionique ont été mis en évidence dans ce type de structure.

Pour différentes raisons stériques et électroniques que nous développerons dans le chapitre III, certains composés obtenus par voie solide classique tels que $A_2NiO_{4+\delta}$ ($A = La, Nd$) possèdent un fort taux d'oxygène excédentaire ($\delta \approx 0.2$ (30)), alors que le taux δ demeure très faible ($\delta \approx 0.03$) pour les phases de composition $La_2CuO_{4+\delta}$ obtenues dans les mêmes conditions de température et de pression partielle d'oxygène.

Chaillout et al. (31) et Jorgensen et al. (32) ont montré que dans les matériaux de composition $A_2BO_{4+\delta}$, l'oxygène interstitiel O_I se trouve entre deux couches (LaO) de type NaCl et au centre d'un tétraèdre d'ions La^{3+} (Fig. 8). Ce site, dont la taille demeure relativement faible ($d_{A-O_I} \approx 2.30-2.40$ Å), correspond à celui occupé par l'oxygène dans les couches (Nd_2O_2) rencontrées dans la phase Nd_2CuO_4 (Fig. 4). Toutefois, il faut préciser que contrairement aux oxydes de structure perovskite présentant une sous-stoechiométrie anionique, aucun ordre de l'oxygène interstitiel dans les oxydes de structure de type K_2NiF_4 n'avait été mis en évidence avant le début de ce travail.

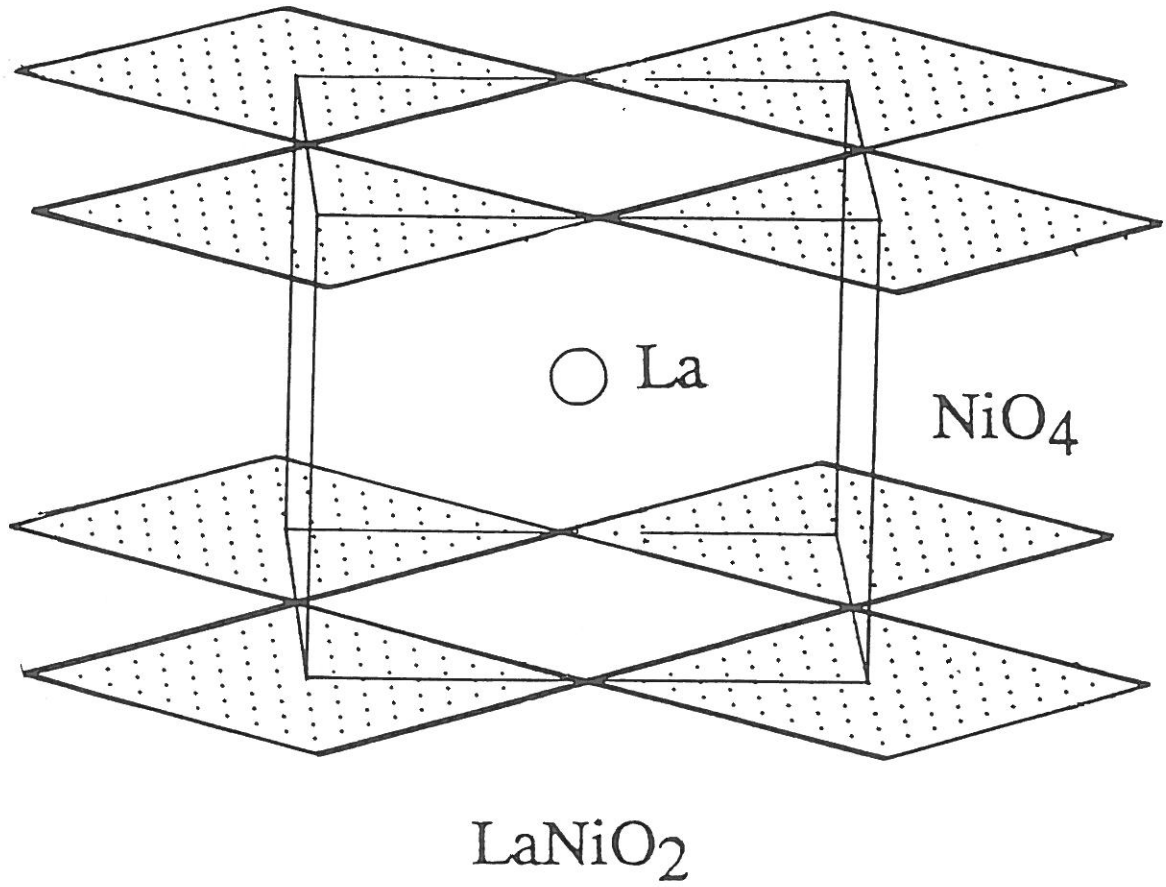


Figure 7: Structure de LaNiO_2 .

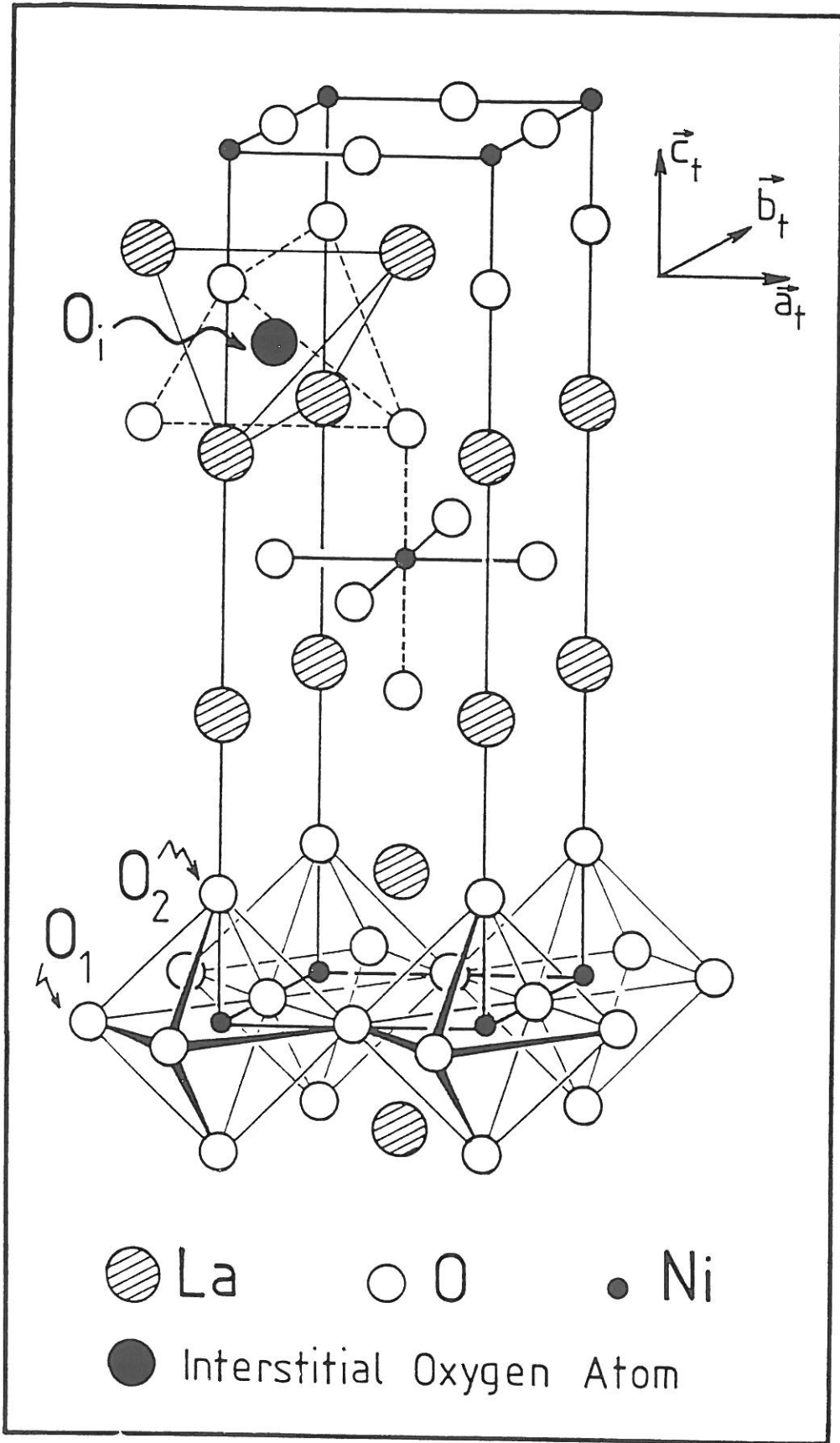


Figure 8 : Structure idéalisée de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

I.2. LES PROPRIETES DE TRANSPORT

L'interprétation des propriétés de transport nécessite la connaissance de la structure cristalline des oxydes et de la configuration électronique du cation de transition (B^{n+}). Le caractère covalent de la liaison qui augmente avec la charge formelle du cation B joue également un rôle important dans l'interprétation de ces propriétés. Dans ces matériaux, les électrons d conduisent à la formation de bandes d'énergie relativement étroites (de l'ordre de l'eV) par opposition aux électrons s ou p (constituant des bandes larges) ou aux électrons 4f pratiquement localisés dans des bandes très étroites.

Deux types d'approches permettent de mieux appréhender les propriétés de transport :

- l'approche ionique,
- l'approche covalente.

I.2.1. L'approche ionique

Elle conduit dans un premier temps à la détermination des niveaux des orbitales des ions B^{n+} et O^{2-} sur la base de la connaissance des paramètres atomiques (potentiels d'ionisation, affinité électronique) et structuraux (potentiels de Madelung aux divers sites). Elle conduit dans un deuxième temps à la détermination des paramètres énergétiques :

(i) U_{ion} lié à l'énergie de répulsion coulombienne intraatomique (énergie de Hubbard U). L'énergie de Hubbard U est un paramètre intraatomique qui détermine la différence d'énergie entre les deux états électroniques correspondant à l'occupation par un ou deux électrons d'une même orbitale atomique. Elle englobe une énergie d'échange U_e due aux deux états de spin différents et une énergie coulombienne U_c due à l'effet d'écran de l'électron supplémentaire.

Si l'on considère les cations B sans interactions avec leur environnement et à une distance d_{BB} les uns des autres, le paramètre U_{ion} représente l'énergie que coûte le transfert d'un électron d'un cation à un autre cation B^{n+} .

$$U_{ion} = I_{n+1} (B^{n+} \rightarrow B^{(n+1)+}) - I_n (B^{n+} \rightarrow B^{(n-1)+}) - e^2/d_{BB}$$

où I_n et I_{n+1} représentent respectivement les $n^{\text{ième}}$ et $(n+1)^{\text{ième}}$ énergies d'ionisation du cation B considéré à l'état gazeux.

(ii) Δ_{ion} caractérisant l'énergie de transfert de charges entre le cation et l'oxygène.

Les ions B^{n+} et O^{2-} sont considérés à présent au sein du réseau, c'est-à-dire soumis à un potentiel cristallin ($V_M = \sum q_i/r_i$, potentiel de Madelung,) et à une distance d_{BO} les uns des autres.

Le paramètre Δ_{ion} représente l'énergie que coûte le transfert d'un électron de l'ion O^{2-} au cation B^{n+} ($B^{n+} + O^{2-} \rightarrow B^{(n-1)+} + O^-$).

$$\Delta_{\text{ion}} = [-A(O^-) - eV_M(O^{2-})] - [I_n(B) - eV_M(B)] - e^2/d_{BO} = e\Delta V_M - A(O^-) - I_n(B) - e^2/d_{BO}$$

où ΔV_M et $A(O^-)$ représentent respectivement la différence des potentiels de Madelung entre les sites du métal de transition (B) et de l'oxygène, et l'affinité électronique de l'ion O^- ($A(O^-) \approx 7.7$ eV). Les potentiels de tous les sites et l'énergie totale du réseau cristallin sont déterminés par la méthode d'Ewald (33). Ce calcul ne tient compte que de la charge et de la position des ions dans la maille (Annexe A).

Sur la base d'un modèle développé par Sawatzky et al. (34), Torrance et al. (35) ont localisé dans un diagramme $\Delta_{\text{ion}} = f(U_{\text{ion}})$ les valeurs des paramètres calculés pour divers oxydes dont le comportement électrique correspond à un métal ou à un semiconducteur. Dans un métal, les électrons étant délocalisés, les énergies de transfert cation-cation et cation-anion sont faibles ($\Delta_{\text{ion}} \leq 10$ eV et/ou $U_{\text{ion}} \leq 11$ eV).

Les paramètres calculés dans ce travail ΔV_M , U_{ion} et Δ_{ion} pour divers oxydes de structures dérivées de la perovskite ou du type K_2NiF_4 ainsi que leurs comportements électriques respectifs ont été reportés dans le tableau III. Il est intéressant de remarquer que pour les oxydes dont le comportement est métallique, les valeurs de Δ_{ion} ainsi calculées sont plus faibles ($\Delta_{\text{ion}} \leq 10$ eV) que dans le cas des oxydes semiconducteurs. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Torrance et al. (35).

Le diagramme de la figure 9 ($\Delta_{\text{ion}} = f(U_{\text{ion}})$) corrobore parfaitement les conclusions précédentes.

Toutefois, les valeurs Δ_{ion} et U_{ion} ainsi calculées (approche ionique) ne tiennent pas compte :

- des effets de polarisation (effets d'écran des autres électrons, polarisabilité électronique et ionique, relaxation du réseau) conduisant à une stabilisation des niveaux d'énergie vides et une déstabilisation des niveaux pleins.
- de la stabilisation des niveaux d'énergie du cation B due au champ cristallin ($10 D_q$)

Tableau III :
Calcul des paramètres ioniques ΔV_M (V), U_{ion} (eV) et Δ_{ion} (eV) pour divers oxydes de structure de type perovskite et de type K_2NiF_4 .

Composés	Comportement électrique	$d_{(B-O)}$ Å	ΔV_M (V)	U_{ion} (eV)	Δ_{ion} (eV)
LaFeO ₃ (5)	Isolant	1.96	58.6	20.5	12.9
LaSrFeO ₄ * (11)	Semi-conducteur	1.93	59.2	20.4	13.4
SrFeO ₃ (8)	Métal	1.93	70.1	16.5	0.1
Sr ₂ Fe ₂ O ₅ ** (36)	Isolant	(Oh)1.98 (Td)1.91	58.3 59.3 57.8 54.8 58.7	20.5	12.1
La ₂ CoO ₄ * (11)	Semi-conducteur	1.93	50.4	12.7	18.2
LaCoO ₃ (9)	Semi-conducteur	1.92	60.9	14.1	12.2
LaSrCoO ₄ * (15)	Semi-conducteur	1.90	60.5	14.0	11.7
SrCoO ₃ (37)	Métal	1.92	70.2	24.5	3.7
La ₂ NiO ₄ * (38)	Semi-conducteur	1.94	49.6	13.3	16.2
LaNiO ₃ (20)	Métal	1.93	60.9	16.0	10.7
LaNiO ₂ (26)	?	1.985	36.6	6.9	14.0
SmNiO ₃ (2)	Semi-conducteur	1.95	60.4	16.1	10.2
LaSrNiO ₄ * (39)	Métal	1.91	60.0	16.0	9.6
La ₂ CuO ₄ (32)	Semi-conducteur	1.92	49.2	12.8	13.7
LaCuO ₃ (10)	Métal	1.90	60.5	14.6	8.4
LaSrCuO ₄ * (16)	Métal	1.88	60.4	14.6	8.2

* Pour les structures dérivées du type K_2NiF_4 , les calculs sont effectués en ne considérant que les atomes d'oxygène dans le plan (a, b) de la maille quadratique ou orthorhombique, lieu supposé de la réaction de transfert de charge.

** Dans la brownmillerite $Sr_2Fe_2O_5$, le fer trivalent se trouve à la fois dans un environnement octaédrique (50 %) et tétraédrique (50 %) d'atomes d'oxygène. Les distances moyennes fer-oxygène en site tétraédriques et octaédriques sont reportées dans la colonne d_{B-O} . Ainsi quatre valeurs de ΔV_M correspondant aux deux sites ont été déterminées ; une valeur moyenne a été par la suite calculée (57.8 V) conduisant à la détermination du paramètre Δ_{ion} .

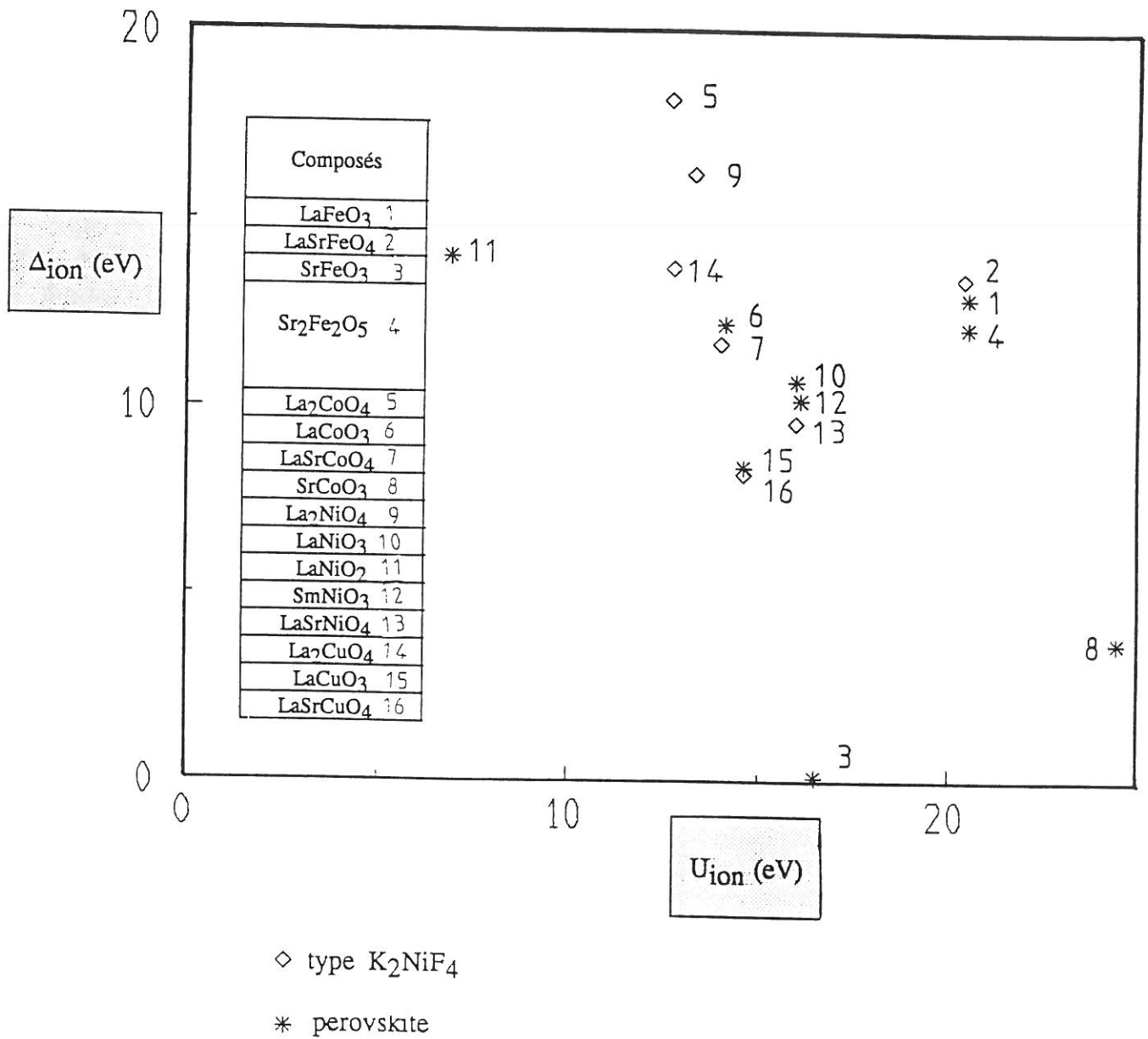


Figure 9 : Diagramme $\Delta_{ion} = f(U_{ion})$ pour divers oxydes de structure perovskite ou de type K₂NiF₄.

- de la délocalisation électronique ou du caractère covalent de la liaison qui étend les orbitales et diminue ainsi les répulsions coulombiennes.

Il est courant que ces différents effets contribuent à la diminution des énergies de transfert de charges U et Δ réelles jusqu'à des valeurs inférieures à 1 eV.

I.2.2. L'approche covalente

Pour tenir compte du caractère covalent de la liaison, il faut déterminer les recouvrements entre les orbitales des différents métaux de transition et de l'oxygène.

Les fonctions d'onde dans le solide (orbitales cristallines) sont, dans la méthode L.C.A.O., des combinaisons linéaires des fonctions de Bloch qui sont elles-mêmes construites sur la base des O.A. en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin.

Dans les méthodes de calcul d'orbitales moléculaires (O.M.) semi-empiriques telles que la méthode de Hückel étendue, les électrons de valence et les recouvrements entre les orbitales atomiques (O.A.) de la base choisie sont pris en compte.

A chaque fonction d'onde monoélectronique (caractérisée par son vecteur d'onde \vec{k}) on associe une énergie $E(k)$ pour chaque point de la zone de Brillouin qui constitue une des mailles élémentaires du réseau réciproque (maille de Wigner-Seitz).

On obtient ainsi la dépendance des énergies $E(k)$ en fonction de \vec{k} (structure de bande $E(k) = f(k)$) et la densité d'état $N(E)$ ($E = f(N(E))$) correspondant au nombre d'états électroniques par unité d'énergie ($N(E) = 2dn/dE = \varepsilon (dE(k)/dk)^{-1}$ où n correspond au nombre de niveaux d'énergie). Le dernier niveau occupé à 0 K correspond au niveau de Fermi (E_F). Si les électrons sont localisés sur chaque atome, autrement dit si le recouvrement des O.A. n'est pas pris en compte, des bandes très étroites sont obtenues où la densité d'état $N(E)$ est très grande. Dès lors que l'on tient compte des interactions entre orbitales d'atomes voisins (délocalisation électronique) une dispersion en énergie apparaît et on observe un élargissement des bandes où W définit la largeur de bande.

Lorsque le niveau de Fermi (E_F) se positionne entre deux bandes d'énergie (bande de valence et bande de conduction séparées par une bande interdite de largeur E_g), le composé est semiconducteur par opposition à un métal où le niveau de Fermi se trouve dans une bande relativement large où les électrons sont délocalisés. Il faut préciser que pour un

composé semiconducteur, le transport électronique s'effectue par excitation thermique des porteurs (électrons ou trous) de la bande de valence vers la bande de conduction (énergie d'activation E_A non nulle) et /ou par sauts successifs (Hopping) entre des niveaux localisés dégénérés ou non, correspondant à des sites proches voisins. Dans ce dernier mécanisme, le porteur est fortement couplé au réseau et entraîne dans son déplacement la déformation locale qui l'entoure (phonons). L'ensemble porteur localisé-déformation est appelé polaron.

L'approche covalente conduit à la détermination de la structure de bandes et des courbes de densité d'état totales et partielles (contribution de chaque orbitale atomique) établies par exemple par la méthode de Hückel étendue. Cette méthode, où des fonctions d'onde monoélectroniques sont décrites à l'aide d'une base d'orbitales atomiques, permet de prendre en compte de façon simple la structure cristalline du matériau et notamment la périodicité du réseau. Elle nous donne notamment la largeur de bande W . Elle permet aussi d'accéder aux COOP (Crystal Orbitals Overlap Population) représentant les densités d'état pondérées par les recouvrements des orbitales atomiques et nous renseignent sur le caractère liant ou antiliant de l'état considéré. Elle peut nous donner enfin l'allure de la surface de Fermi qui va nous renseigner sur les instabilités électroniques au sein du matériau (nesting, onde de densité de charges, supraconductivité).

Il faut noter enfin que l'approche covalente ainsi décrite (détermination de fonctions d'onde monoélectronique) ne tient pas compte de l'énergie de répulsion coulombienne intra-atomique (énergie de Hubbard U). Si cette grandeur est faible dans le cas d'électrons dont les fonctions d'onde radiales sont très étendues (conduisant à des bandes larges) il n'en est plus de même pour les électrons d . De ce fait, ce modèle va plutôt stabiliser, pour des paires d'électrons à spin opposé, des états à spin faible que des états à spin fort.

Ainsi, il est délicat de donner directement une structure de bande calculée par la méthode de Hückel étendue pour expliquer les propriétés de transport. En effet, si les interactions entre électrons du métal de transition B sont importantes, interactions caractérisées par le paramètre U que l'on néglige dans l'approche covalente, les bandes doivent éclater en deux bandes de Hubbard caractéristiques d'un semiconducteur. De façon analogue, l'approche covalente ainsi décrite ne tient pas compte des potentiels de Madelung du métal de transition et de l'oxygène ainsi que des effets de polarisation et néglige par conséquent les transferts métal-oxygène caractérisés par l'énergie Δ . Ces remarques nous amèneront, pour tenir compte des propriétés électroniques observées, à éclater certaines bandes en deux bandes α et β et à déplacer l'une par rapport à l'autre les bandes essentiellement cationiques et anioniques.

I.2.3. Remarques générales

Ces deux approches sont complémentaires et donnent une vision certes approchée mais qui, lorsque la structure du matériau est bien connue, rend compte du caractère métallique ou semiconducteur du matériau étudié. Nous avons résumé sur le diagramme de la figure 10 les divers paramètres qui interviennent dans le modèle ionique et dont il faut tenir compte pour mieux appréhender les propriétés de transport des oxydes. L'élargissement des niveaux en bandes d'énergie auquel le modèle ionique ne conduit pas a été estimé de façon qualitative sur ce même diagramme.

Il faut préciser que dans les oxydes, les orbitales e_g sont orthogonales aux orbitales anioniques p_π et recouvrent fortement les orbitales p_σ de l'oxygène, constituant ainsi des bandes σ . Inversement les orbitales t_{2g} du cation B sont orthogonales aux orbitales p_σ de l'oxygène et recouvrent fortement les orbitales p_π , constituant ainsi des bandes π . Le recouvrement des orbitales p_π avec celles du cation étant plus faible que dans le cas des orbitales p_σ , les bandes σ correspondantes sont donc plus larges que les bandes π . Les orbitales cristallines Ψ sont construites à partir des orbitales atomiques Ψ_B et Ψ_O correspondant respectivement au métal de transition B et à l'oxygène O en tenant compte de la symétrie du réseau : $\Psi_C = \Psi_B \pm \lambda_{\pi,\sigma} \Psi_O$. $\lambda_{\pi,\sigma}$ représente le paramètre de couplage covalent relatif à des liaisons de type σ ou de type π . La largeur de la bande W est proportionnelle à l'intégrale de transfert b qui est liée au paramètre $\lambda_{\pi,\sigma}$ par la relation :

$$b = \varepsilon \lambda_{\pi,\sigma}^2$$

Nous rappelons que l'intégrale de transfert est donnée par la formule suivante $b = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$ où Φ_i et Φ_j représentent respectivement les fonctions d'ondes des atomes i et j .

Compte tenu des grandeurs relatives de U , Δ , W et de la position du niveau de Fermi (E_F), divers types de schémas de bande relatifs à des oxydes semiconducteurs ou métalliques ont été représentés à la figure 11.

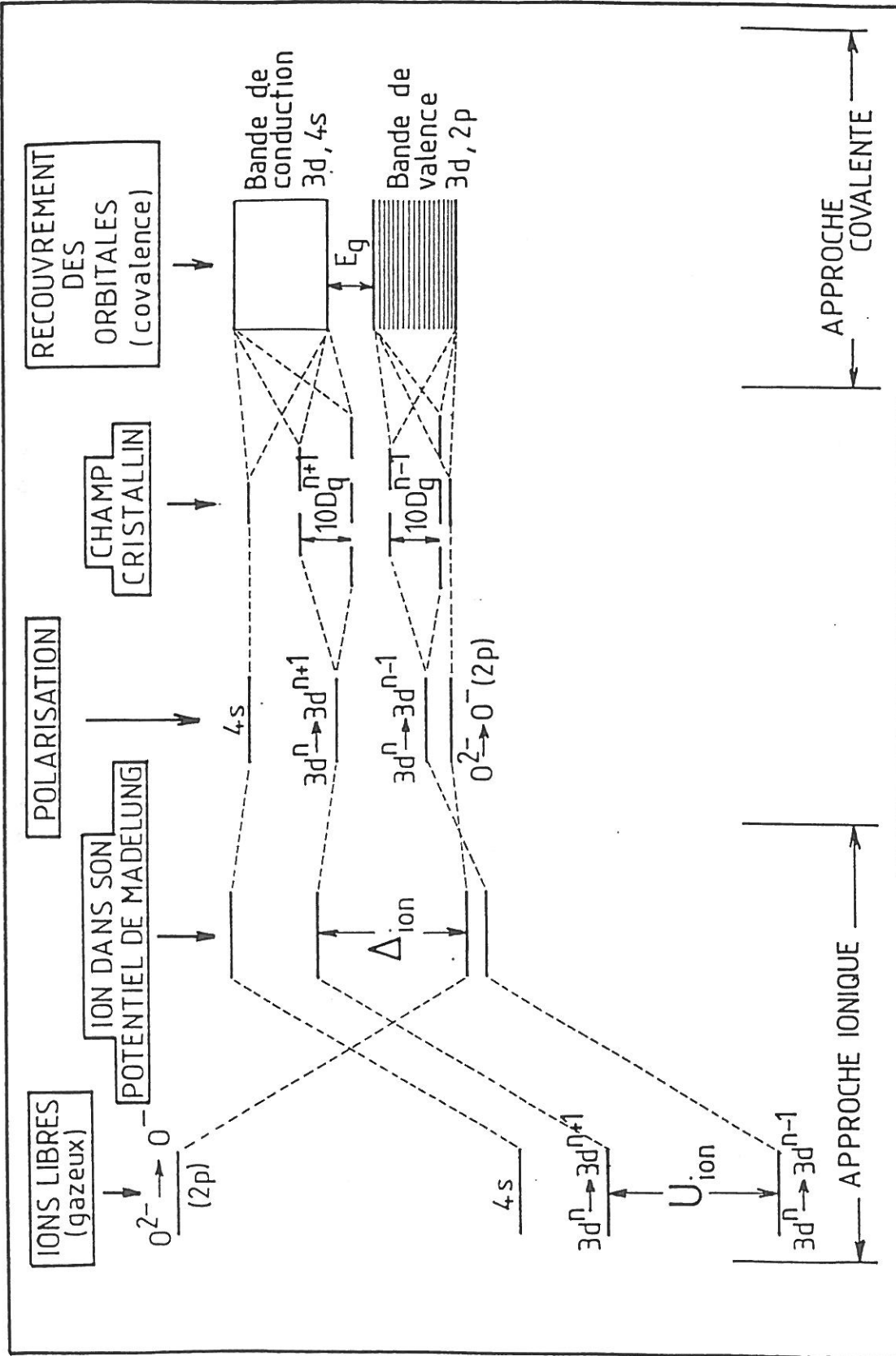


Figure 10 : Origine et formation de bandes d'énergie dans les oxydes de métaux de transition.

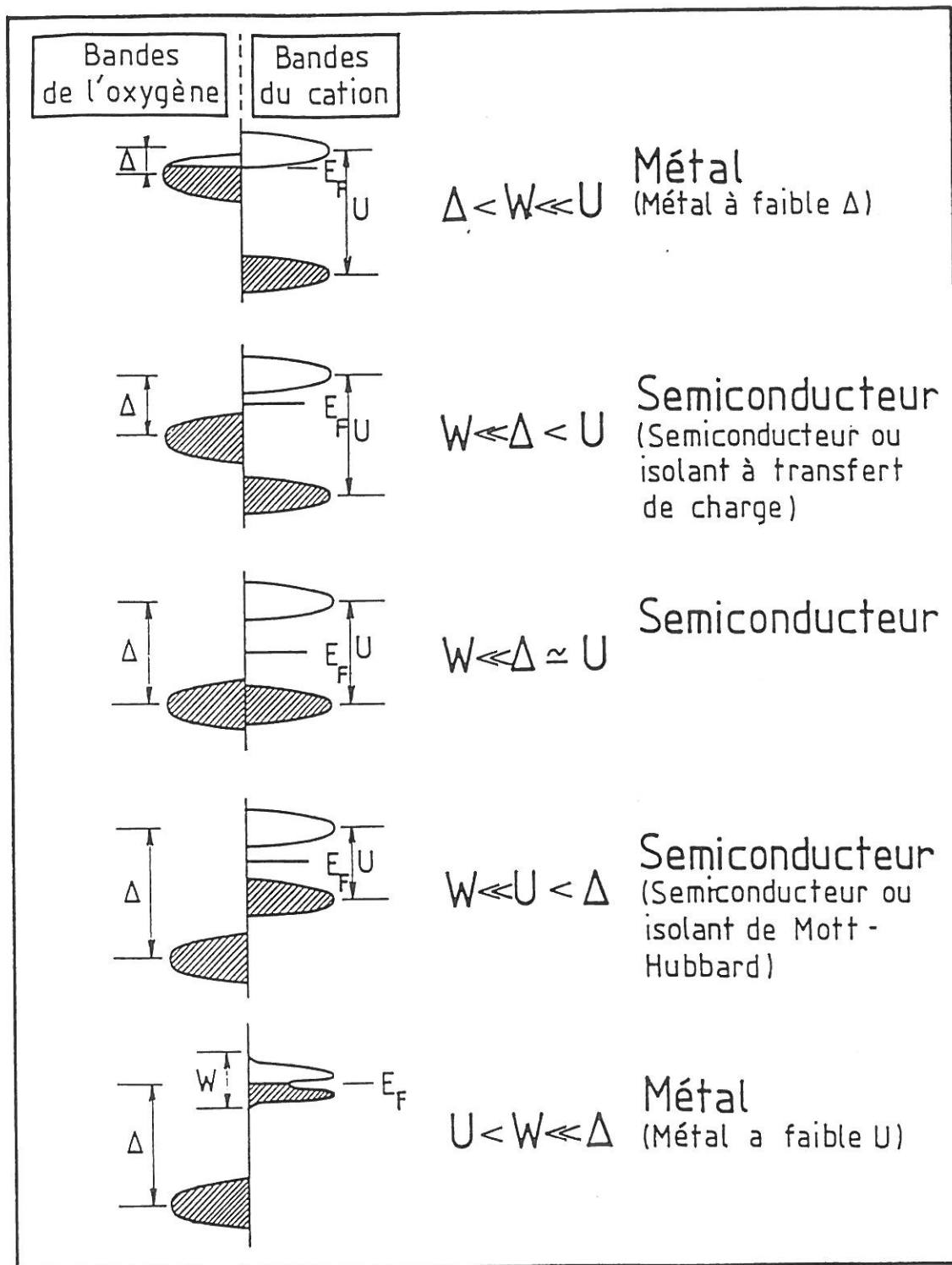


Figure 11 : Schémas de bandes relatifs à des oxydes semiconducteurs ou métalliques.

I.3. CORRELATION STRUCTURE - PROPRIETES DE TRANSPORT. ETUDE DE QUELQUES CAS RELATIFS A DES STRUCTURES DERIVEES DE LA PEROVSKITE ET DU TYPE K_2NiF_4

Rappelons tout d'abord que toute distorsion structurale qui double par exemple la maille élémentaire réduit de moitié la zone de Brillouin. Chaque bande éclate alors en deux sous-bandes. D'autre part, Anderson (40) a montré qu'un désordre entraînant la non-périodicité du potentiel lié au réseau provoquerait la formation d'états localisés en queue de bande (localisation d'Anderson).

Ces deux exemples illustrent parfaitement comment la structure du matériau va influencer les propriétés de transport. Nous nous proposons de démontrer à travers différents exemples comment, sur la base des deux approches décrites ci-dessus, les propriétés électroniques des matériaux peuvent être interprétées.

I.3.1. Les phases $LaNiO_3$ et $SmNiO_3$ de structure dérivée de la perovskite

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, le composé $LaNiO_3$ cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$) alors que $SmNiO_3$ cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$). La phase $LaNiO_3$ est métallique et paramagnétique alors que $SmNiO_3$ présente une transition isolant-métal à $T = 400$ K. Dans ces phases le nickel trivalent se trouve dans une configuration à spin faible ($t_{2g}^6 e_g^1$). Torrance et al (41) ont étudié de façon détaillée les propriétés structurales et physiques de $SmNiO_3$ préparé pour la première fois à Bordeaux (2).

I.3.1.a. Approche ionique

Les valeurs de Δ_{ion} sont relativement faibles (Tableau III), de l'ordre de 10.5 eV, alors que les valeurs de U_{ion} sont de l'ordre de 16 eV. Compte tenu des valeurs de Δ_{ion} , la phase $LaNiO_3$ pourrait correspondre à un métal à faible Δ (semi-métal, $\Delta < W$) alors que la phase $SmNiO_3$ serait plutôt un isolant à transfert de charges ($\Delta > W$).

I.3.1.b. Approche covalente

Les courbes de densité d'état de LaNiO_3 déterminées par la méthode de Hückel étendue montrent que la phase est métallique puisque le niveau de Fermi se positionne dans une bande σ^* antiliante remplie au quart (Fig. 12a).

Le schéma de bande de SmNiO_3 (Fig. 12b) donne des résultats analogues à LaNiO_3 . Il faut néanmoins préciser que pour un réseau de type perovskite ABO_3 , les orbitales anioniques de type p_π vis-à-vis des cations B constituent des orbitales p_σ pour les cations A. La liaison AO entre ainsi en compétition avec la liaison BO et perturbe ainsi les bandes π^* qui se rétrécissent lorsque le caractère acide du cation A augmente ou lorsque la taille du cation A diminue. Ainsi, il est intéressant de remarquer que la largeur calculée pour la bande π^* de SmNiO_3 ($W_\pi = 1.0$ eV) est moins importante que celle de la bande π^* de LaNiO_3 ($W_\pi = 1.6$ eV). D'autre part, la largeur de la bande σ augmente lorsque l'angle cation (B)-oxygène-cation(B) tend vers 180° , le recouvrement entre les orbitales cationiques et anioniques étant maximal pour un angle de 180° . Ainsi, l'angle Ni-O-Ni dans LaNiO_3 et SmNiO_3 est respectivement égal à $165,2^\circ$ et $156,2^\circ$. La bande σ^* est plus large dans le cas de LaNiO_3 ($W_{\sigma^*} = 1.3$ eV) que dans celui de SmNiO_3 ($W_{\sigma^*} = 0.8$ eV) puisque le recouvrement est plus important.

Nous avons déjà rappelé que les calculs par la méthode de Hückel étendue des courbes de densité d'état ne tiennent pas compte des corrélations électroniques de type Hubbard et ne prennent que très partiellement en considération les potentiels de Madelung ainsi que les effets de polarisation. Il convient donc de remonter les bandes π de l'oxygène à la hauteur des bandes σ^* compte tenu des valeurs de Δ_{ion} relativement faibles (de l'ordre de 10 eV) que nous avons calculées dans le modèle ionique précédent.

Les schémas de bandes rendant compte des propriétés de transport de LaNiO_3 et SmNiO_3 sont représentés à la figure 13. En conclusion, les bandes σ^* et π^* s'élargissent lorsque le samarium est remplacé par le lanthane dans les composés ANiO_3 (La, Sm) à la température ambiante ; la phase SmNiO_3 est semiconductrice ($\Delta > W$) alors que LaNiO_3 a le comportement d'un métal ($\Delta < W$).

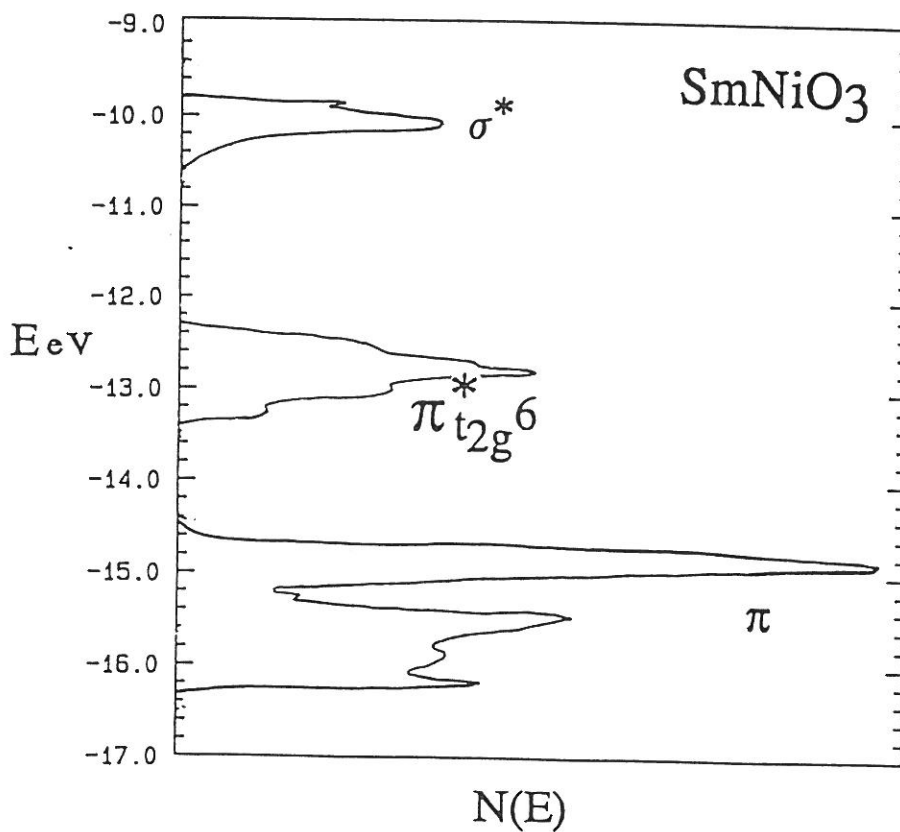
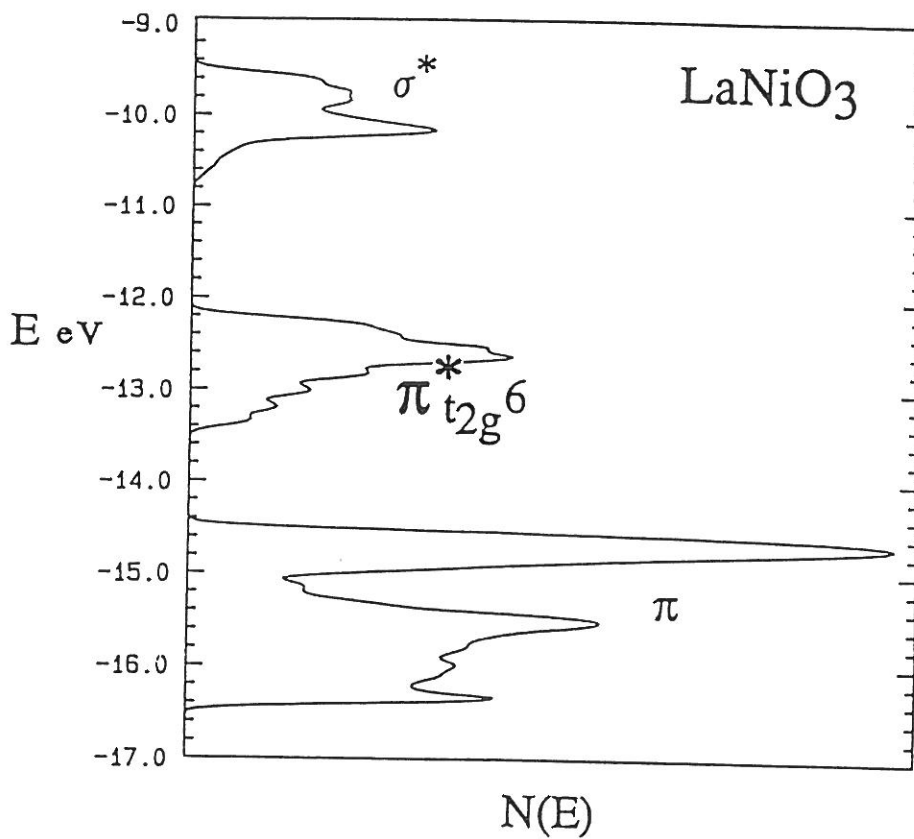


Figure 12 : Diagrammes de bandes de LaNiO₃(a) et SmNiO₃(b) calculés par la méthode de Hückel étendue.

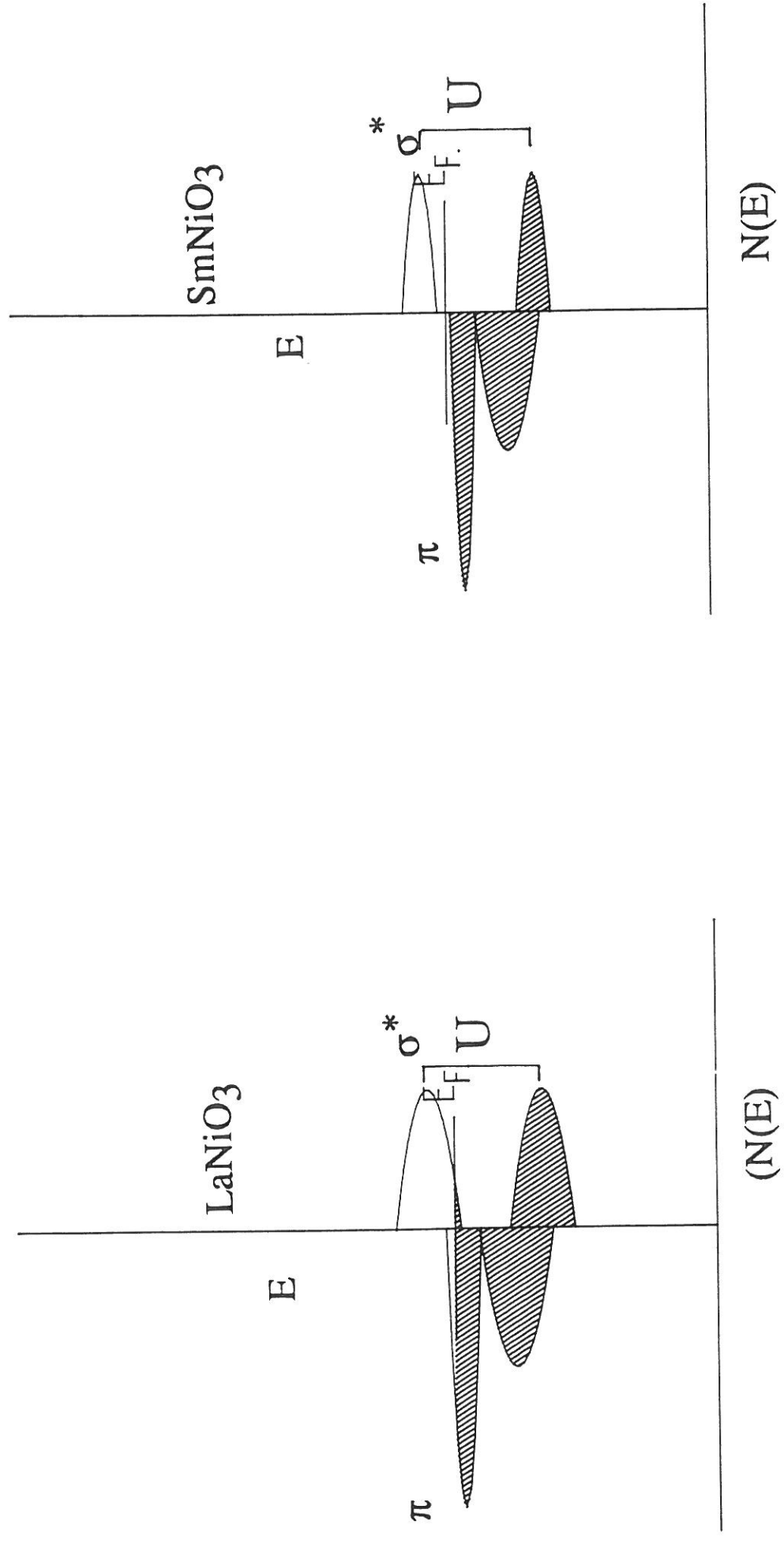


Figure 13 : Schémas de bandes de LaNiO_3 et SmNiO_3 , tenant compte des paramètres énergétiques U et Δ .

I.3.2. La phase LaNiO_2 de structure dérivée de la perovskite et sous-stoechiométrique en oxygène

La phase LaNiO_2 mise en évidence pour la première fois par Crespin et al (26) cristallise dans le système quadratique ($P4/mmm$). Les propriétés de transport de ce matériau restent à ce jour inconnues. La détermination d'une structure de bandes permettrait de prévoir ses propriétés électroniques.

Dans cette phase, le nickel monovalent qui est un ion Jahn-Teller occupe un site plan-carré d'ions O^{2-} et se trouve dans la configuration électronique $t_{2g}^6 d_{z^2}^2 \sigma_{x^2-y^2}^{*1}$.

I.3.2.a. Approche ionique

Compte tenu de la faible valeur de U_{ion} (6.9 eV) et de la valeur élevée de Δ_{ion} (14.0 eV), la bande $\sigma_{x^2-y^2}^1$ peut ne pas éclater en deux bandes de Hubbard si la largeur de la bande σ est suffisante ($W > U$) ; le niveau de Fermi se positionnerait alors dans une bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ à moitié remplie. La phase LaNiO_2 pourrait alors avoir le comportement d'un métal.

I.3.2.b. Approche covalente

Le schéma de bande de la phase LaNiO_2 (Fig. 14) déterminée par la méthode de Hückel étendue montre que le niveau de Fermi se positionne bien dans la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ large ($W_{\sigma} = 1.3$ eV), à moitié remplie, caractéristique d'un métal si $U < W_{\sigma}$.

Néanmoins, dans le cas de composés ayant un caractère bidimensionnel marqué comme LaNiO_2 , lorsque des portions de la surface de Fermi se déduisent l'une de l'autre par une translation d'un ou de plusieurs vecteurs \vec{q} appelés aussi vecteurs de "nesting", les fonctions $\Phi(\vec{k})$ et $\Phi(\vec{k} + \vec{q})$, caractérisées par des niveaux d'énergie dégénérés $E(\vec{k})$ et $E(\vec{k} + \vec{q})$ vont se mélanger sous l'effet d'une perturbation pour donner deux autres fonctions d'onde $\Psi(\vec{k})$ et $\Psi(\vec{k} + \vec{q})$.

Cette nouvelle perturbation induit alors une levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Une onde de densité de charge, commensurable ou incommensurable, avec le réseau apparaît (\vec{q} définit le ou les vecteurs de modulation).

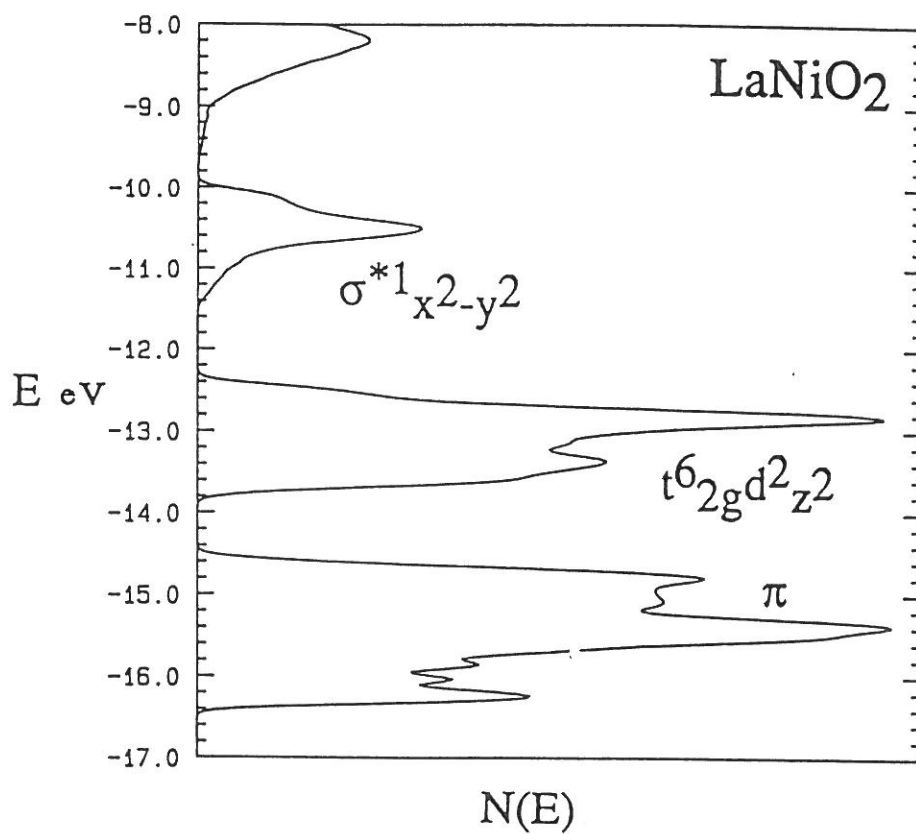


Figure 14 : Diagramme de bandes de LaNiO₂ calculé par la méthode de Hückel étendue.

Si le niveau de Fermi se positionne dans une bande d'énergie partiellement remplie caractéristique d'un composé métallique comme dans le cas supposé de LaNiO_2 (Fig. 14), cette levée de dégénérescence due à la forme de la surface de Fermi conduit à un éclatement de bandes caractéristique d'un semiconducteur. D'autre part, il faut préciser que très souvent lorsque la température augmente, la surface de Fermi évolue et des transitions isolant-métal peuvent apparaître. La phase LaNiO_2 peut très bien entrer dans cette catégorie de matériaux. De tels comportements sont bien connus dans le cas des chalcogénures (42) et commencent à faire l'objet d'investigations dans le cas des oxydes. .

I.3.3. Les phases La_2NiO_4 et La_2CuO_4 de structure dérivée du fluorure K_2NiF_4

Les phases La_2NiO_4 et La_2CuO_4 cristallisent dans le système orthorhombique (groupe d'espace Bmab) et sont des isolants antiferromagnétiques (12). La_2NiO_4 présente une transition isolant-métal aux environs de $T = 650 \text{ K}$, transition qui semble cependant contestée et liée essentiellement à un départ réversible d'oxygène (29). La_2CuO_4 a un comportement nettement semiconducteur qui varie fortement avec la stoechiométrie en oxygène du matériau. D'autre part, les phases La_2NiO_4 et La_2CuO_4 présentent une température d'ordre tridimensionnel antiferromagnétique respectivement égale à $T_N = 330 \text{ K}$ (49) et $T_N = 310 \text{ K}$ (44).

Dans La_2NiO_4 , le Ni^{2+} se trouve dans la configuration $t_{2g}^6 d_z^2 1 \sigma_x^2 2-y^2 1$ conformément aux fortes interactions antiferromagnétiques dans ce composé.

Dans La_2CuO_4 , le Cu^{2+} qui est un ion Jahn-Teller se trouve au sein d'un octaèdre allongé d'ions O^{2-} dans la configuration $t_{2g}^6 d_z^2 2 \sigma_x^2 2-y^2 1$.

I.3.3.a. Approche ionique

Les valeurs de Δ_{ion} et U_{ion} calculées pour La_2NiO_4 et La_2CuO_4 sont respectivement :

$$\Delta_{\text{ion}}(\text{La}_2\text{NiO}_4) = 16.2 \text{ eV}$$

$$U_{\text{ion}}(\text{La}_2\text{NiO}_4) = 13.3 \text{ eV}$$

$$\Delta_{\text{ion}}(\text{La}_2\text{CuO}_4) = 13.7 \text{ eV}$$

$$U_{\text{ion}}(\text{La}_2\text{CuO}_4) = 12.8 \text{ eV}$$

Ces valeurs se situent dans la moyenne et rendent compte du caractère semi-conducteur de La_2NiO_4 et de La_2CuO_4 . Il convient toutefois de noter la valeur plus faible de Δ_{ion} pour La_2CuO_4 par rapport à La_2NiO_4 pouvant donner lieu à des transferts de charge oxygène-cuivre.

I.3.3.b. Approche covalente

Les calculs de structure de bande montrent que dans le cas de La_2NiO_4 , le niveau de Fermi se positionnerait au dessus de la bande d_{z^2} pleine (Fig. 15a), caractéristique d'un comportement semiconducteur.

Dans La_2CuO_4 , le niveau de Fermi se positionnerait au milieu de la bande $\sigma^*_{x^2-y^2}$ caractéristique d'un métal (Fig. 15b).

De plus, il faut noter les positions relatives des bandes à caractère cationique $\sigma^*_{x^2-y^2}$ et $\sigma^*_{z^2}$ et $\pi^*_{t_{2g}}$ qui tiennent compte de l'élongation de l'octaèdre dans La_2NiO_4 et La_2CuO_4 . D'autre part, la comparaison des largeurs de bandes $\sigma^*_{x^2-y^2}$ et π^* dans ces matériaux ($W_{\sigma}(\text{La}_2\text{NiO}_4) = 1.2 \text{ eV}$, $W_{\sigma}(\text{La}_2\text{CuO}_4) = 1.5 \text{ eV}$) est en parfait accord avec le caractère covalent plus marqué de la liaison Cu-O dans La_2CuO_4 par rapport à la liaison Ni-O dans La_2NiO_4 .

Du fait de l'existence de fortes interactions antiferromagnétiques dans ces deux matériaux, il faut tenir compte de l'énergie de répulsion coulombienne interatomique U qui provoque un éclatement des bandes σ^* en deux bandes de Hubbard σ^{*1} et σ^{*2} .

Par ailleurs, compte tenu de la relativement faible valeur de Δ_{ion} dans le cas de La_2CuO_4 , il apparaît raisonnable d'ajuster la bande π de l'oxygène à la hauteur de la bande $\sigma^{*1}_{x^2-y^2}$ comme l'a déjà souligné J.B. Goodenough (45). Dans le cas de La_2NiO_4 ($\Delta < U$), la bande π devrait être plus stable en énergie compte tenu des valeurs de Δ_{ion} plus importantes. Des schémas de bandes rendant compte des propriétés de transports de La_2NiO_4 et La_2CuO_4 sont représentés à la figure 16.

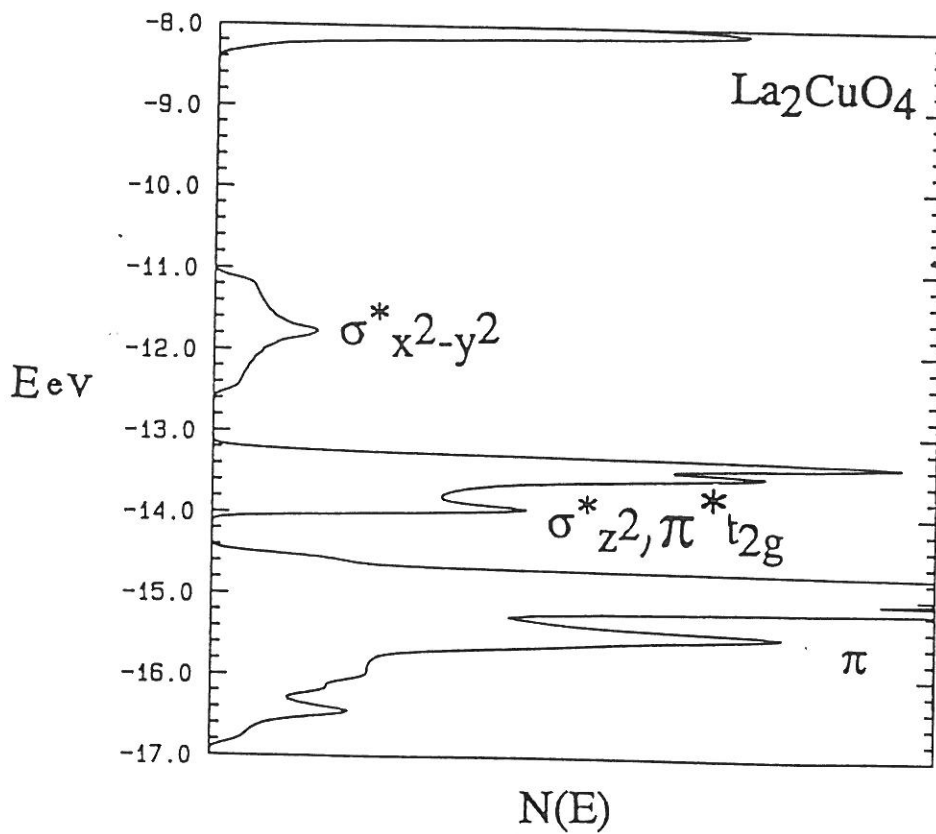
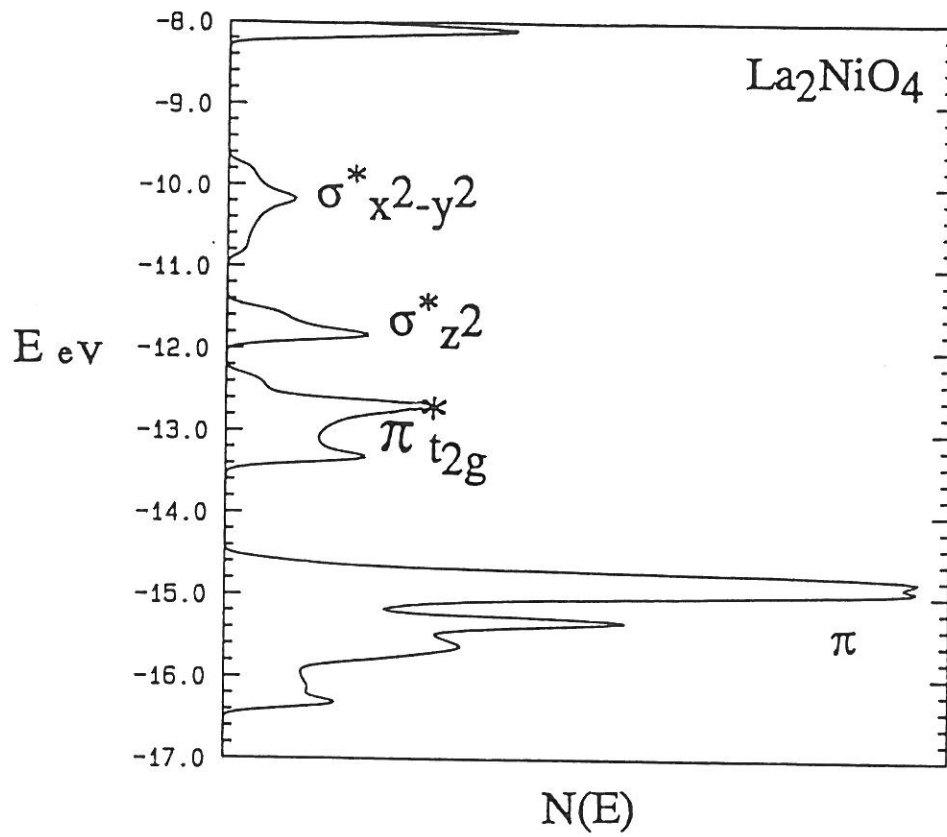


Figure 15 : Diagrammes de bandes de La_2NiO_4 (a) et La_2CuO_4 (b) calculés par la méthode de Hückel étendue.

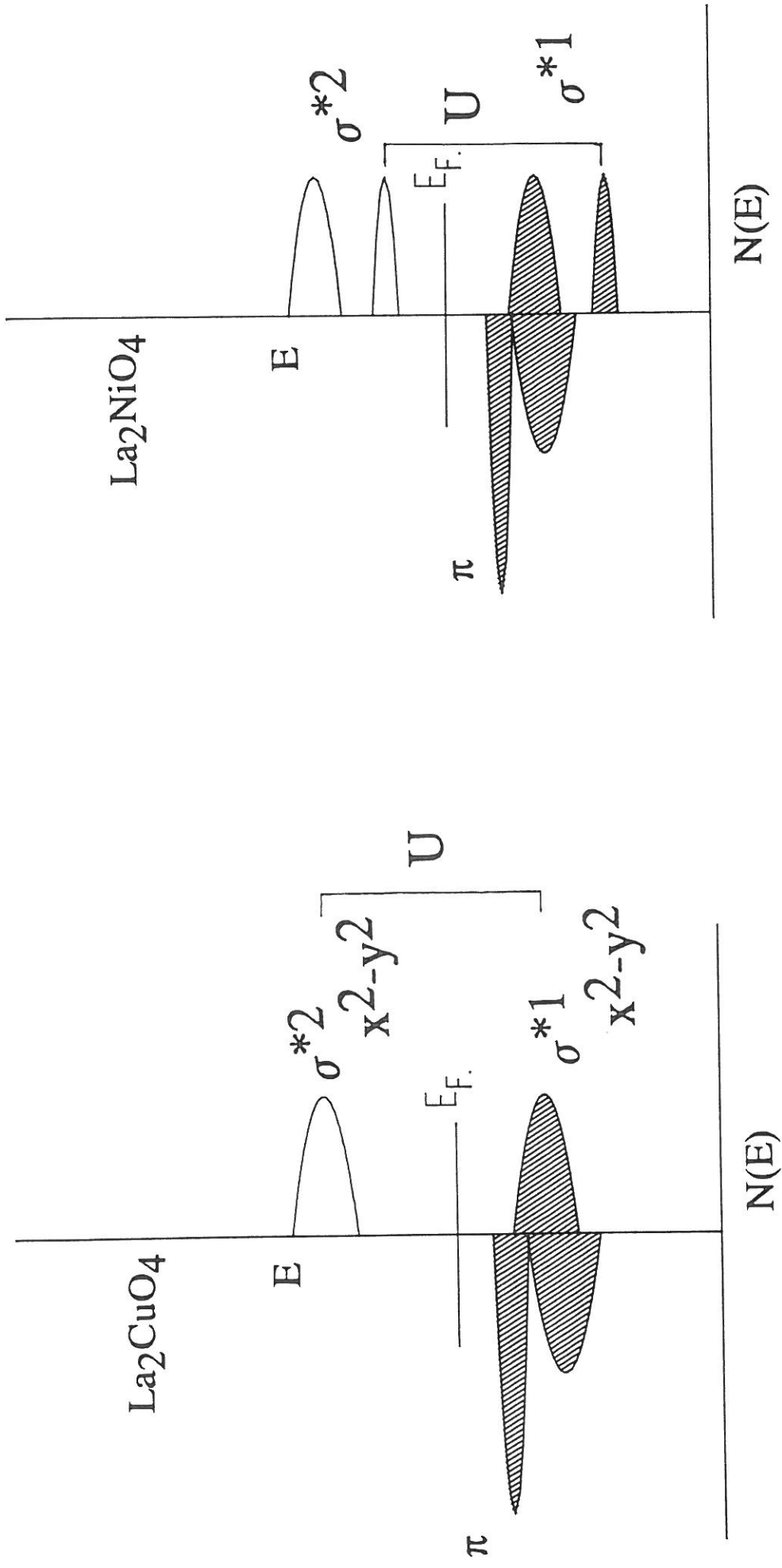


Figure 16 : Schémas de bandes de La_2NiO_4 (a) et La_2CuO_4 (b), tenant compte des paramètres énergétiques U et Δ .

L'étude des propriétés de transport électroniques des matériaux de structure dérivée de la perovskite et du type K_2NiF_4 suscite, comme nous l'avons vu, un vif intérêt. Les oxydes de cations de valences élevées où les phénomènes de transfert de charges sont exacerbés, sont des candidats de choix en vue de corrélérer les propriétés de transport à la structure cristalline. Une technique d'obtention de ces matériaux, tout-à-fait originale, a donc été développée au laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE
CHAPITRE I

- (1) A. WOLD, B. POST and E. BANKS
J. Amer. Chem. Soc., 79, 4911 (1957).
- (2) G. DEMAZEAU, A. MARBOEUF, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 3, 582-589 (1971).
- (3) Y. TAKEDA, F. KANAMARU, M. SHIMADA and M. KOIZUMI
Acta Cryst., B32, 2464 (1976).
- (4) M. PARRAS VASQUEZ
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1989).
- (5) J.B. GOODENOUGH et J. LONGO
Landolt-Bornstein - Tabellen III 4 a, Springer V. (1970).
- (6) F.S. GALASSO
Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds.
Pergamon Press.
- (7) R.D. SHANNON
Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- (8) J.B. GOODENOUGH
Metallic oxides, Progress in Solid State Chemistry, Pergamon Press (1971).
- (9) T. NAKAMURA, G. PETZOW and L.J. GAUCKLER
Mat. Res. Bull., 14, 649-659 (1979).

- (10) G. DEMAZEAU, C. PARENT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 7, 913-920 (1972).
- (11) P. GANGULY and C.N.R. RAO
J. Solid State Chem., 53, 193-216 (1984).
- (12) K.K. SINGH, P. GANGULY and J.B. GOODENOUGH
J. Solid State Chem., 52, 254-273 (1984).
- (13) A. BENABAD
Thèse de l'Université de Rabat (1976).
- (14) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 18, 159 (1978).
- (15) C.N.R. RAO, P. GANGULY, K.K. SINGH and R.A. MOHAN-RAM
J. Solid State Chem., 72, 14-23 (1988).
- (16) J.B. GOODENOUGH, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD
et P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 8, 325-330 (1973).
- (17) T. TIKSHON and R.J.D. TILLEY
Chem. Scripta, 16, 1 (1980).
- (18) M. VALLET-REGI, J. CALBET, M. ALARIO-FRANCO, J.C. GRENIER
and P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 55, 251 (1984).
- (19) A. RELLER, J.M. THOMAS, D.A. JEFFERSON and M.K. UPPAL
Proc. R. Soc. Lond., A394, 223-241 (1984).
- (20) J.M. GONZALEZ-CALBET, M.J. SAYAGUES and M. VALLET-REGI
Solid State Ionics, 32/33, 721-726 (1989).
- (21) P. HAGENMULLER, M. POUCHARD and J.C. GRENIER
Proceeding of the C-MRS International'90, Beijing (China), 1990.

- (22) M. TAKANO and Y. TAKEDA
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 61 n° 5-6, 406-425, 1983.
- (23) M. TAKANO, N. NAKAYAMA, Y. BANDO, Y. TAKEDA, K. KANNO,
T. TAKADA and O. YAMAMOTO
J. Solid State Chem., 63, 237-249 (1986).
- (24) J.C. GRENIER, J. DARRIET, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 11, 1279 (1976).
- (25) J.C. GRENIER, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER
Structure and Bonding, Springer, 47, 1 (1981).
- (26) M. CRESPIAN, P. LEVITZ and L. GATINEAU
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 79, 1181-1203 (1983).
- (27) M. AZUMA, Z. HIROÏ, M. TAKANO, Y. BANDO and Y. TAKEDA
Nature, 356, 775 (1992).
- (28) C.L. TESKE and H. MÜLLER-BUSCHBAUM
Zeit. Anorg. Allg. Chem., 371, 325 (1969).
- (29) J.M. BASSAT, J.P. LOUP and P. ODIER
E-MRS Strasbourg (1991).
- (30) Z. HIROI, T. OBATA, M. TAKANO, Y. BANDO, Y. TAKEDA
and O. YAMAMOTO
Phys. Rev. B, 41, 11665 (1991).
- (31) C. CHAILLOUT, S.I.V. CHEONG, Z. FISK, M.S. LEHMANN, M. MAREZIO,
B. MOROSIN and J.E. SCHIRBER
Physica C, 158, 183 (1989).
- (32) J.D. JORGENSEN, D. DABROWSKI, S. PEI, D.G. HINKS, C. SODERHOLM,
B. MOROSIN, J.E. SCHIRBER, E.L. VENTURINI and D.S. GINLEY
Phys. Rev., B38, 11337 (1988).

- (33) P.P. EWALD
Ann. Phys., 64, 253 (1921).
- (34) J. ZAAANEN, G. SAWATZKY and J.W. ALLEN
Phys. Rev. Lett. , 55, 418 (1985).
- (35) J.B. TORRANCE, P. LACORRE, C. ASAVAROENGCHAI and R.M. METZGER
J. Solid State Chem., 90, 168-172 (1991).
- (36) A. A. ACOLVILLE and S. GELLER
Acta Cryst., B27, 2311-2315 (1971).
- (37) P. BEZDICKA, A. WATTIAUX, J.C. GRENIER, M. POUCHARD
and P. HAGENMULLER
Zeit. Anorg. Allg. Chem.
Soumise à publication.
- (38) J.D. JORGENSEN, B. DABROWSKI, S. PEI, D.R. RICHARDS and D.G. HINKS
Phys. Rev. B, 40 n°4, 2187 (1989).
- (39) Y. TAKEDA, R. KANNO, M. SAKANO, O. YAMAMOTO, M. TAKANO,
Y. BANDO, H. AKINAGA, K. TAKITA and J.B. GOODENOUGH
Mat. Res. Bull., 25, 293-306 (1990).
- (40) O.P.W. ANDERSON
Phys. Rev., 109, 1492 (1958).
- (41) J.B. TORRANCE, P. LACCORRE, A.I. NAZAL, E.J. ANSALDO,
C. NIEDERMAYER
Phys. Rev. B., 45 n°4, 8209, 1992.
- (42) J. ROUXEL
in "Physics and Chemistry of Materials with layered structure".
(F.A. LEVY Ed.), D. Reidel Publish Co. (1979).
- (43) J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M.T. FERNANDEZ- DIAZ and J.L. MARTINEZ
J. Phys. : Condens. Matter., 3, 3215 (1991).

- (44) G. SHIRANE
Phys. Rev. Lett., 59, 1613 (1987).

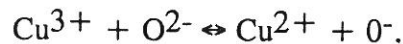
- (45) J.B. GOODENOUGH, J.S. ZHOU and K. ALLAN
J. Mater Chem., 1(5), 715 (1991).

Chapitre II

**OBTENTION D'OXYDES TERNAIRES A HAUT DEGRE
D'OXYDATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE :
PREPARATION ET CARACTERISATION DE
LA PEROVSKITE CUBIQUE SrFeO_3 .**

Les propriétés de transport électroniques de nombreux oxydes de métaux de transition de structure dérivée de la perovskite évoluent notablement en fonction de leur stoechiométrie en oxygène. Ainsi, l'intercalation ou la désintercalation d'oxygène par voie chimique dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (réaction topotactique) peut conduire à une évolution progressive de ses propriétés supraconductrices, la température critique T_c diminuant de 93 K à 30 K lorsque x croît de 0 à 0.4 environ (1).

Bianconi et al. (2) ont d'autre part souligné l'existence de trous dans la bande π de l'oxygène conduisant à l'établissement au sein de ce matériau d'un équilibre de transfert de charges :



La présence d'ions O^- pourrait ainsi expliquer la mobilité importante de l'oxygène dans ce matériau. Nous rappelons que l'intercalation nécessite une conduction mixte ionique et électronique, les transferts étant couplés tout au long de la réaction pour satisfaire localement à la neutralité électrique. Ainsi, compte tenu à la fois des propriétés de transport électronique et ionique de ce cuprate, de la présence de lacunes d'oxygène et de l'existence du couple redox $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, Schöllhorn et al. (1) ont démontré la possibilité d'intercaler par voie électrochimique des espèces de petites tailles en l'occurrence des protons H^+ ou des cations Li^+ , dans le réseau $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Lors de récents travaux, Wattiaux et al. (3) ont montré qu'il était possible d'intercaler par voie électrochimique en milieu, KOH, 1M, des espèces oxygénées de taille plus importante au sein d'un réseau d'oxydes ternaires. Ainsi, sous polarisation anodique contrôlée du matériau La_2CuO_4 , un oxyde surstoechiométrique de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ a été obtenu et ses propriétés physico-chimiques sont remarquables. En effet ce matériau dont le comportement électrique est celui d'un métal présente une transition supraconductrice en deçà de $T_c = 44$ K. Il a été montré de plus que ce traitement électrochimique ne se limitait pas à la surface de la céramique laissant à penser que la diffusion des espèces électroactives était rapide. Il faut préciser enfin que l'intercalation électrochimique d'espèces oxygénées dans ce réseau est réversible. Ces travaux ont par ailleurs été confirmés par de nombreuses équipes (4-6).

Afin d'illustrer les potentialités de cette nouvelle voie de synthèse de matériaux de cations de valences élevées, mais aussi par souci de déterminer la nature des espèces intercalées, il nous a semblé tout particulièrement intéressant d'oxyder par voie électrochimique la brownmillérite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ dont la structure peut être décrite comme une

perovskite lacunaire en oxygène ($\text{SrFeO}_{2.50}$, cf. Chapitre I). Les raisons de ce choix sont les suivantes :

- la simplicité du réseau de la brownmillérite déjà bien connue au laboratoire (7),
- la présence de fer pour une étude de l'environnement et du degré d'oxydation du métal de transition par spectroscopie Mössbauer avant et après polarisation anodique,
- l'existence de la phase SrFeO_3 préparée traditionnellement par voie solide sous hautes pressions d'oxygène ($P_{\text{O}_2} \approx 340 \text{ Atm}$) et à $T = 550^\circ\text{C}$ à partir des matériaux sous-stoechiométriques en oxygène SrFeO_{3-x} (8),
- enfin, l'intérêt tout particulier de la phase SrFeO_3 (état de valence unique + IV du fer) susceptible de conduire à des mécanismes de transfert de charge cation-cation du type :



ou anion-cation du type:



Une telle étude devrait nous permettre de mieux cerner la complexité des phénomènes qui gouvernent les propriétés de transport électronique des oxydes de type perovskite.

Ainsi, dans un premier temps, divers paramètres électrochimiques seront analysés afin d'établir un protocole d'oxydation de $\text{SrFeO}_{2.50}$. Dans un deuxième temps, les caractéristiques physico-chimiques des matériaux obtenus avant et après traitement seront comparées.

II.1. PROTOCOLE D'OXYDATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

Nous utilisons un système classique à trois électrodes constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une électrode auxiliaire. Ce dispositif a été largement décrit par ailleurs (9, 10). L'oxydation électrochimique, en milieu KOH, 1N, est effectuée à la température ambiante et à l'air ($P_{\text{O}_2} \approx 0.2 \text{ Atm}$). Des précisions à propos de ce montage sont données à l'annexe B. Le protocole choisi en vue de préparer des oxydes à haut degré d'oxydation est le suivant :

(i) Préparation des céramiques

- Mise en forme des poudres : obtention de pastilles frittées de bonne tenue mécanique,
- Caractérisations physico-chimiques (Annexe C) (Analyse chimique, diffraction X, spectroscopies, mesures électriques...),
- Réalisation de l'électrode de travail (Annexe B).

(ii) Etude du comportement électrochimique

- Mesure du potentiel de repos ($i = 0$) E_{OCV} ,
- Courbes voltampérométriques $I(E)$ pour une vitesse de balayage v donnée.
 - * Mise en évidence d'une oxydation de surface du matériau (plateau d'oxydation (E_{OX} , I_{OX}) régi principalement par les lois de la diffusion)
 - * Mise en évidence du dégagement électrocatalytique de l'oxygène à la surface du matériau ($4 OH^- \rightarrow O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$, branche d'exponentielle caractéristique d'un régime d'activation).

D'une façon générale pour ces matériaux (13) le plateau ou le pic d'oxydation apparaît juste avant le dégagement électrocatalytique de l'oxygène.

(iii) Choix du potentiel de polarisation anodique : E_{OX}

- * Généralement le potentiel de polarisation est choisi sur le plateau d'oxydation (E_{OX} , I_{OX}) juste avant le dégagement électrocatalytique de l'oxygène pour limiter l'évolution de l'oxygène à la surface du matériau.

(iiii) Choix d'un temps de polarisation t_{pol}

Le temps de polarisation t_{pol} est choisi en fonction de la valeur du potentiel de repos obtenue après oxydation et de l'allure de la courbe de relaxation $E_{OCV} = f(t)$.

(iiiiii) Caractérisations physico-chimiques des matériaux après oxydation

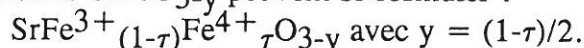
(Analyse chimique, diffraction X, spectroscopies, mesures électriques ...)

- * Evolution des propriétés physico-chimiques des matériaux après polarisation anodique.

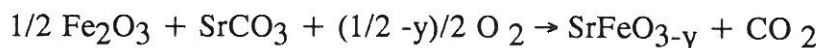
II.2. PREPARATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PEROVSKITE CUBIQUE SrFeO₃

IV.2.1. Préparation par voie solide des matériaux d'électrode de composition SrFeO_{3-y} (y = 0.50, 0.32, 0.25)

Les phases du système SrFeO_{3-y} peuvent se formuler :



La préparation d'échantillons pulvérulents s'effectue par réaction en phase solide selon le schéma réactionnel suivant :



Les produits de départ intimement broyés sont préchauffés en nacelle de platine à 900°C pendant 12 heures à l'air et recuits à 1200°C pendant 6 heures. Une montée relativement lente en température (150°C/h) est nécessaire pour faciliter la décomposition des carbonates. La réaction est achevée par un traitement thermique à l'air à 1300°C pendant 48 heures, suivie d'une trempe. Une poudre de couleur noire et de composition moyenne SrFeO_{2.68} ($\tau = 0.36$) est ainsi préparée. La brownmillérite Sr₂Fe₂O₅ (SrFeO_{2.50}) a été obtenue par réduction du matériau de composition SrFeO_{2.68} sous courant d'argon à 1000°C pendant 18 heures. Cette phase de couleur brune cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Ibm2, $a = 5.519 \pm 0.007$ Å, $b = 15.54 \pm 0.01$ Å, $c = 5.662 \pm 0.007$ Å, $\rho_{\text{th}} = 5.02$ g/cm³). Un recuit du matériau de composition SrFeO_{2.68} à 600°C à l'air pendant 48 heures permet d'obtenir la phase SrFeO_{2.75}. Elle cristallise dans le système orthorhombique ($a = 3.838 \pm 0.005$ Å, $b = 5.460 \pm 0.005$ Å, $c = 5.450 \pm 0.005$ Å, $\rho_{\text{th}} = 5.45$ g/cm³).

Obtention de céramiques

La mise en forme est réalisée à partir d'une poudre finement broyée puis compactée à froid sous une pression de 1 tonne/cm² maintenue pendant 1 minute. Des pastilles cylindriques sont élaborées (\varnothing 8 mm, e = 2 mm, m \approx 300 mg). Le frittage des divers matériaux d'électrode est réalisé à haute température. Les cycles thermiques relatifs aux diverses compositions SrFeO_{3-y} (y = 0.47, y = 0.32, y = 0.25) sont représentés à la figure 1, le taux de fer tétravalent a été déterminé par analyse chimique (Annexe C). Des céramiques de bonne tenue mécanique et de compacité ($\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{th}}$) de l'ordre de 60% à 70% sont alors obtenues. La réalisation des électrodes a été décrite par ailleurs (Annexe B).

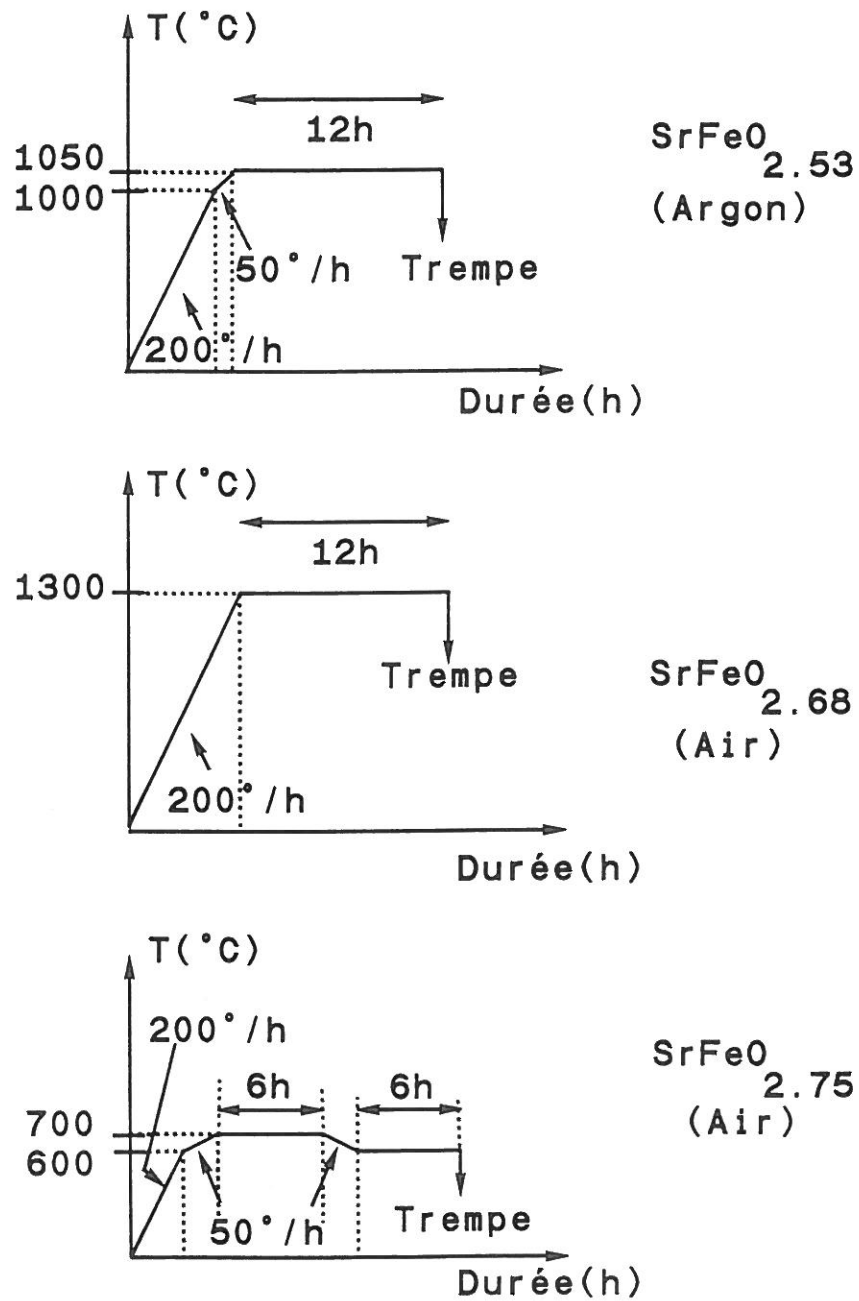


Figure 1 : Cycles thermiques adoptés en vue de la préparation des céramiques de composition SrFeO_{3-y}

a : y = 0.47

b : y = 0.32

c : y = 0.25.

II.2.2. Comportement électrochimique

II.2.2.a Mesures du potentiel de repos E_{OCV} , fonction du taux y de non-stoechiométrie en oxygène

La mesure du potentiel de repos des divers matériaux est réalisée au bout de 30 minutes, durée au bout de laquelle une pseudo-stabilité est observée ($\Delta E/\Delta t \leq 1$ mv/min). Les valeurs de E_{OCV} sont reportées au Tableau I ainsi que le taux de fer tétravalent déterminé par analyse chimique.

Tableau I :
Variation du potentiel de repos E_{OCV} des électrodes de composition $SrFeO_{3-y}$ ($y = 0.47, y = 0.32, y = 0.25$) en fonction du taux τ de Fe^{4+} .

Composition	$\tau (Fe^{4+}) \%$	$E_{OCV} (mV)$
$SrFeO_{2.53}$	0	- 80
$SrFeO_{2.68}$	36 %	+ 210
$SrFeO_{2.75}$	50 %	+ 310

A la vue de ces résultats, il semblerait donc que le potentiel de repos (propriétés de l'interface électrode-électrolyte) puisse rendre compte du taux de fer tétravalent au coeur du matériau. Ceci pourrait constituer une méthode fiable de contrôle du taux y de non-stoechiométrie dans la mesure où les conditions expérimentales sont reproductibles (électrode obtenue sous forme de céramiques, électrolyte, atmosphère, température, temps de mesure, etc...). Ce résultat corrobore les travaux antérieurs réalisés sur divers matériaux ($La_{2-x}Nd_xCuO_{4+\delta}$ (11), $SrCoO_{3-y}$ (12)). Un tel résultat découle des considérations suivantes : le potentiel absolu de l'électrode est lié au potentiel chimique de l'électron (μ_e) dans le matériau (et donc au niveau de Fermi) et à l'enthalpie libre ΔG de l'équilibre redox $\alpha_i Red_i \Leftrightarrow \beta_i Ox_i + ne^-$ par la relation :

$$E_{abs} = + \frac{\mu_e}{F} + \frac{1}{nF} \cdot \Delta G$$

Dans un modèle de bandes rigides, l'oxydation a tendance à abaisser le niveau de Fermi en vidant les bandes. Il faut toutefois mentionner que l'ensemble des bandes se décale en énergie lors de l'oxydation. La variation du potentiel de repos E_{OCV} et donc du potentiel absolu E_{abs} de l'électrode résulte par conséquent à la fois du déplacement du niveau de Fermi et du mouvement des bandes découlant des modifications structurales lors de la réaction d'intercalation (potentiel de Madelung, polarisabilité électronique et ionique...).

II.2.2.b Courbes voltampérométriques (I(E))

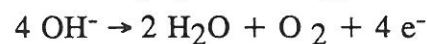
Les courbes voltampérométriques I(E) relatives au matériau de composition SrFeO_{2.53} sont représentées à la figure 2. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une électrode à disque tournant (w = 2000 tr/min) en milieu KOH, 1N à l'air et à 25° C. La vitesse de balayage est de 150 mV/min (0 ≤ E ≤ 900 mV). Le comportement électrochimique de l'électrode est typique de celui obtenu pour des oxydes de structure de type perovskite (13) ou de type K₂NiF₄. Ainsi, il peut se décomposer en deux étapes réactionnelles :

- l'une liée à l'oxydation du matériau en surface (plateau O₁) selon la réaction globale :

$$\text{SrFe}^{3+} (1-\tau)\text{Fe}^{4+} \tau\text{O}_{3-y} + \delta \text{OH}^- \rightarrow \text{SrFe}^{3+} (1-\tau-\delta)\text{Fe}^{4+} (\tau+\delta)\text{O}_{3-y+\delta/2} + \delta/2 \text{H}_2\text{O} + \delta e^-.$$

Il a été montré par ailleurs (13) que ce schéma réactionnel attribuable au plateau d'oxydation O₁ était essentiellement lié à des phénomènes de diffusion pour lesquels le courant devient indépendant du potentiel E et atteint la valeur limite I_D (I_D = k [Red]).

- l'autre liée au dégagement électrocatalytique de l'oxygène selon la réaction globale :



Cette réaction électrochimique est régie principalement par des phénomènes d'activation pour lesquels en première approximation le courant I mesuré est fonction du potentiel appliqué (loi de Tafel, Log I_a = Log I₀ + b.E).

A chaque cycle I(E) le courant I total mesuré augmente. Cet accroissement de courant est lié soit à une augmentation du courant de diffusion (I_D) attribuable à la réaction d'oxydation de surface, soit à une augmentation du courant d'activation (I_a) attribuable au dégagement électrocatalytique de l'oxygène.

Si le courant I_D s'accroît, cela signifie en première approximation que la concentration en espèces réduites augmente. Or des courants positifs liés à des phénomènes d'oxydation sont mesurés et un tel résultat nous conduit à rejeter cette hypothèse. Ainsi, l'accroissement du courant est dû à l'augmentation du courant I_a lié au dégagement électrocatalytique de l'oxygène. Ce résultat semble corroborer les travaux antérieurs (9) montrant qu'une augmentation du taux de Fe⁴⁺ liée à l'oxydation du matériau sous polarisation anodique conduit à diminuer la surtension à l'électrode à oxygène et donc à déplacer fortement le mur d'oxydation de l'électrolyte vers les potentiels négatifs.

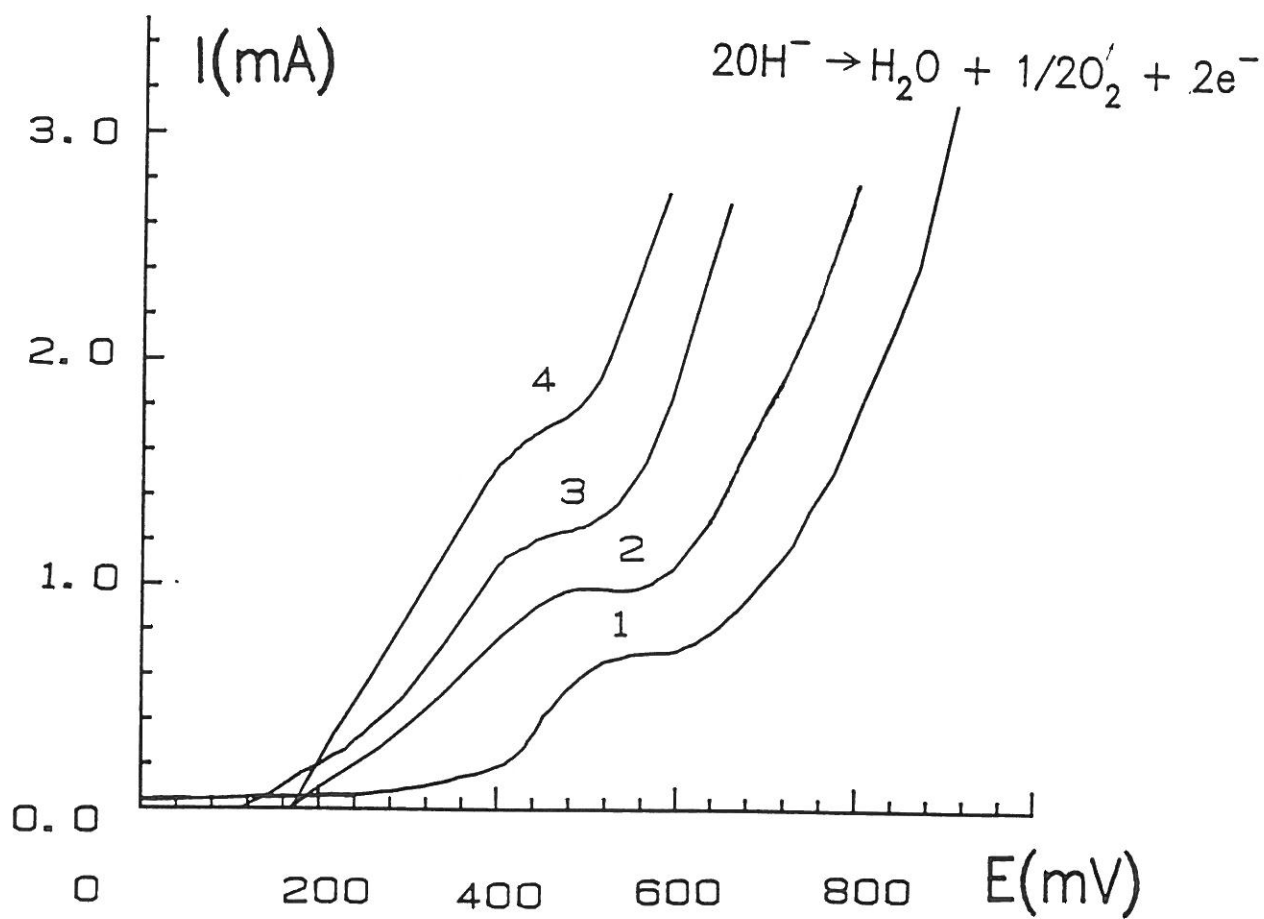


Figure 2 : Courbes voltamperométriques $I(E)$ relatives à l'électrode de composition $\text{SrFeO}_{2.53}$ (cycles successifs 1, 2, 3, 4).

Ainsi, après plusieurs cycles de polarisation, la réaction de dégagement de l'oxygène vient masquer le phénomène lié à l'oxydation du matériau. Il est à noter que ceci rend compte d'une bonne activité électrocatalytique du matériau vis-à-vis du dégagement de l'oxygène en milieu alcalin.

II.2.2.c Choix du potentiel d'oxydation E_{OX}

En règle générale, le choix du potentiel d'oxydation se situe sur le palier d'oxydation O_1 observé lors du premier cycle de polarisation. Toutefois, il nous a paru prudent de fixer un potentiel E_{OX} au début du plateau d'oxydation. Ce potentiel de polarisation est le plus éloigné possible de la réaction de dégagement de l'oxygène afin d'éviter toute détérioration de la surface de l'électrode et de prévenir autant qu'il se peut la diminution de la surtension E_{O_2} liée à la formation de Fe^{4+} . En effet, au bout d'un certain temps de polarisation à des potentiels plus élevés, la réaction de dégagement de l'oxygène pourrait devenir prépondérante.

Pour ces différentes raisons, le potentiel d'oxydation E_{OX} a été choisi égal à 400 mV. Toutefois, il convient de préciser que ce choix a pénalisé fortement la cinétique d'oxydation (I_{OX} très faible) du matériau $SrFeO_{2.53}$ et nous a conduit à choisir des temps de polarisation de plusieurs jours.

II.2.2.d Choix du temps de polarisation (t_{pol})

La figure 3 représente la variation du potentiel de repos E_{OCV} en fonction du temps t (relaxation) obtenue pour les matériaux d'électrode de composition $SrFeO_{2.53}$ avant et après polarisation anodique ($E_{OX} = 400$ mV) maintenue pendant divers temps t_{pol} . Plus le temps de polarisation est important, plus la valeur E_{OCV} mesurée après relaxation est élevée. Cette augmentation traduit l'oxydation du matériau en surface.

Par ailleurs, des gradients de concentration se forment lors de l'intercalation d'espèces oxygénées au sein de la céramique et leur disparition va nécessiter des modifications structurales qui vont influencer la cinétique de la réaction.

La décroissance du potentiel de repos en fonction du temps (relaxation) laisse supposer que le temps de polarisation doit être supérieur à 48 heures pour obtenir un composé totalement oxydé. Un temps de polarisation de 60 heures a donc été choisi.

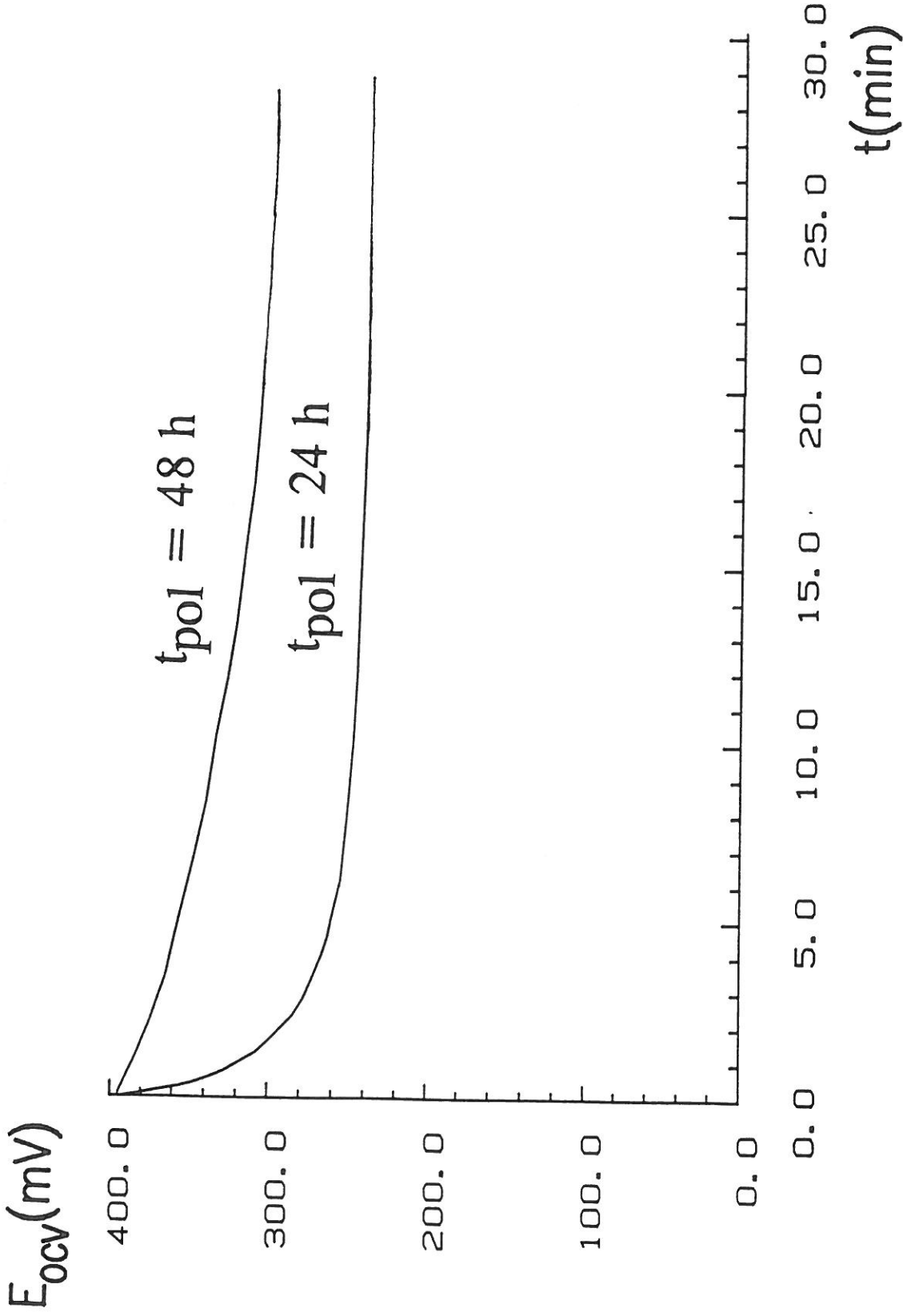


Figure 3 : Variation du potentiel de repos E_{ocv} de l'électrode $SrFeO_{2.53}$ après polarisation anodique ($t_{pol} = 24$ h, 48 h).

En résumé, le matériau de composition $\text{SrFeO}_{2.53}$ a été polarisé à un potentiel $E_{\text{ox}} = + 400 \text{ mV} / (\text{HgO}/\text{Hg})$ pendant un temps $t_{\text{pol}} = 60$ heures.

II.2.3. Obtention de la perovskite cubique SrFeO_3 sous polarisation anodique de la brownmillérite $\text{SrFeO}_{2.50}$

II.2.3.a Analyse chimique

Une analyse chimique a été réalisée (Annexe C) avant et après traitement électrochimique afin de déterminer le taux de Fe^{4+} dans les matériaux. Pour ce faire, les céramiques ont été préalablement finement broyées pour augmenter la vitesse de dissolution du produit lors du dosage. Ainsi, après polarisation, le taux de fer tétravalent est égal à 100% alors que le matériau avant polarisation n'en contenait que 6%. Le potentiel de repos E_{ocv} tend alors vers une valeur limite égale à $+ 380 \text{ mV} (\text{HgO}/\text{Hg})$.

II.2.3.b Evolution des propriétés structurales du matériau après traitement chimique

Les paramètres cristallins des matériaux avant et après oxydation électrochimique sont reportés dans le tableau II.

Tableau II :
Propriétés structurales du matériau avant et après polarisation anodique.

	Avant polarisation	Après polarisation
Dosage chimique	$\text{SrFeO}_{2.53 \pm 0.02}$	$\text{SrFeO}_{3.00 \pm 0.02}$
Symétrie (Groupe d'espace)	Orthorhombique (Ibm2)	Cubique (Pm3m)
Paramètres cristallins	$a = 5.519 \pm 0.007 \text{ \AA}$ $b = 15.54 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $c = 5.662 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ($a_c = 3.930 \text{ \AA}$)	$a = 3.845 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ($a_c = 3.845 \text{ \AA}$)

Les diagrammes de diffraction X obtenus sur poudre sont représentés à la figure 4. La structure de la brownmillérite $\text{SrFeO}_{2.53}$ peut être décrite comme une succession alternée de couches d'octaèdres et de tétraèdres selon l'axe b de la maille de symétrie orthorhombique, le fer trivalent adoptant ces deux coordinences. Elle peut aussi être décrite comme une perovskite lacunaire en oxygène, ces lacunes étant ordonnées suivant la direction [101] de la maille cubique du type perovskite (Fig. 5).

Après polarisation, le diffractogramme obtenu est caractéristique d'une phase unique de structure de symétrie cubique. Le paramètre a_c calculé est proche de celui déterminé dans le cas d'un matériau oxydé sous hautes pressions d'oxygène dont la composition est proche de SrFeO_3 ($\text{SrFeO}_{2.97}$) (8). Il faut d'autre part souligner que l'intercalation électrochimique d'oxygène dans le réseau conduit à une diminution du paramètre réduit a_c relatif au motif élémentaire de la perovskite et par conséquent du volume ($\Delta V/V = -6,6\%$). Ainsi, l'oxydation du Fe^{3+} en Fe^{4+} qui s'accompagne d'une diminution de la longueur de la liaison fer-oxygène joue un rôle prépondérant par rapport au phénomène d'intercalation qui a tendance à dilater le réseau. L'augmentation importante de la covalence de la liaison fer-oxygène devrait alors se traduire par une brutale évolution des propriétés de transport électronique.

II.2.3.c Etude par spectroscopie Mössbauer

Cette étude a été effectuée en collaboration avec L. Fournès. Les paramètres inhérents à la spectroscopie Mössbauer ont été décrits à l'annexe C. Les spectres Mössbauer enregistrés à $T = 298 \text{ K}$ et relatifs aux matériaux avant et après traitement électrochimique sont représentés à la figure 6. Le spectre Mössbauer du composé $\text{SrFeO}_{2.53}$ isolant ($\sigma_{298\text{K}} = 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et antiferromagnétique ($T_N = 715 \text{ K}$) est caractéristique d'interactions magnétiques hyperfines. Il est constitué de deux sextuplets qui peuvent être attribués au fer trivalent en site octaédrique (50%) et tétraédrique (50%). Les champs hyperfins et les déplacements isomériques correspondant à ces deux sextuplets sont donnés dans le tableau III.

En revanche le spectre Mössbauer du composé obtenu après traitement est constitué d'un singulet paramagnétique attribuable à du fer tétravalent en site octaédrique (100% Fe^{4+}) compte tenu de la faible valeur du déplacement isomérique (Tableau III).

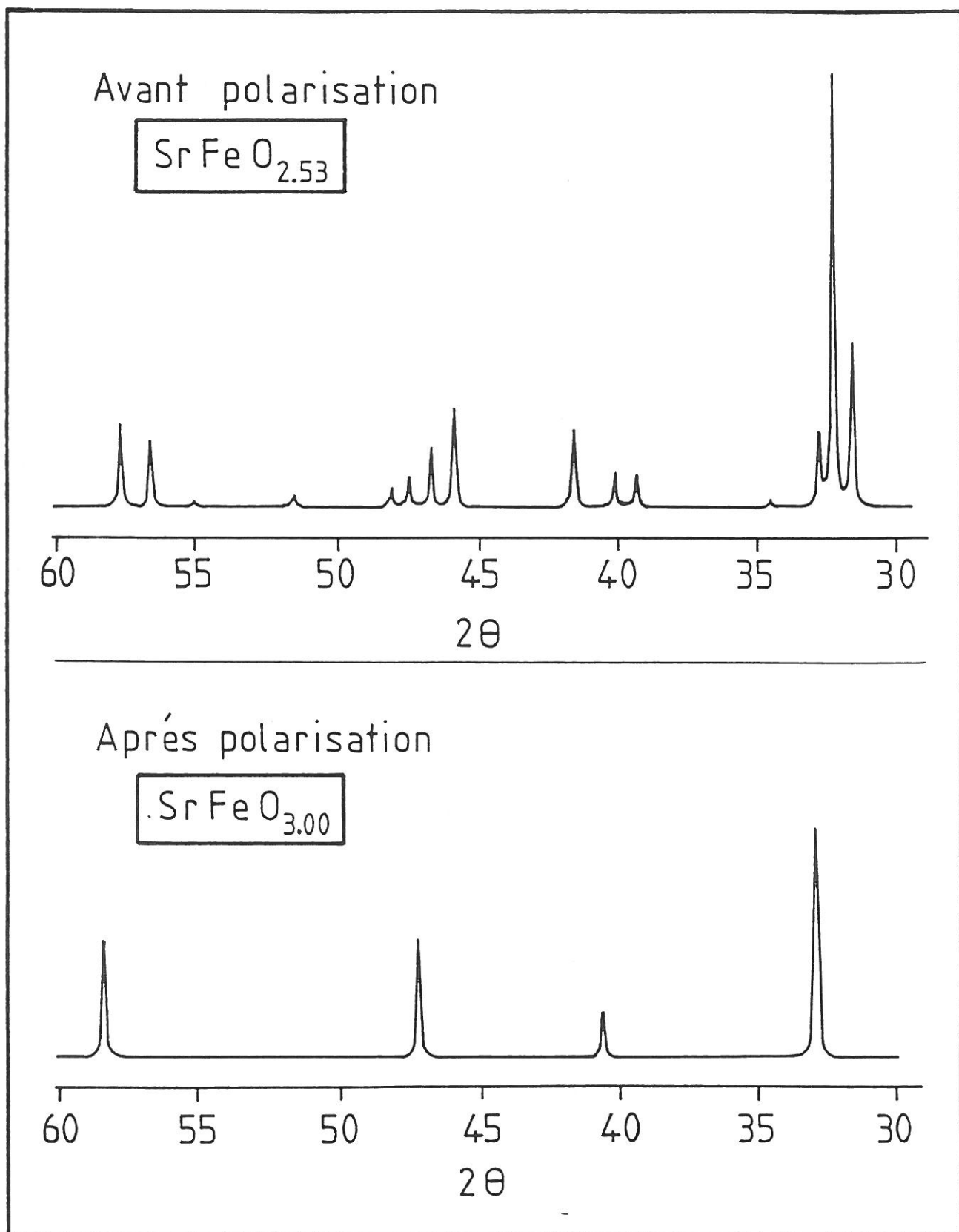


Figure 4 : Diagrammes de diffraction X effectués sur poudre et relatifs aux composés avant et après polarisation anodique.

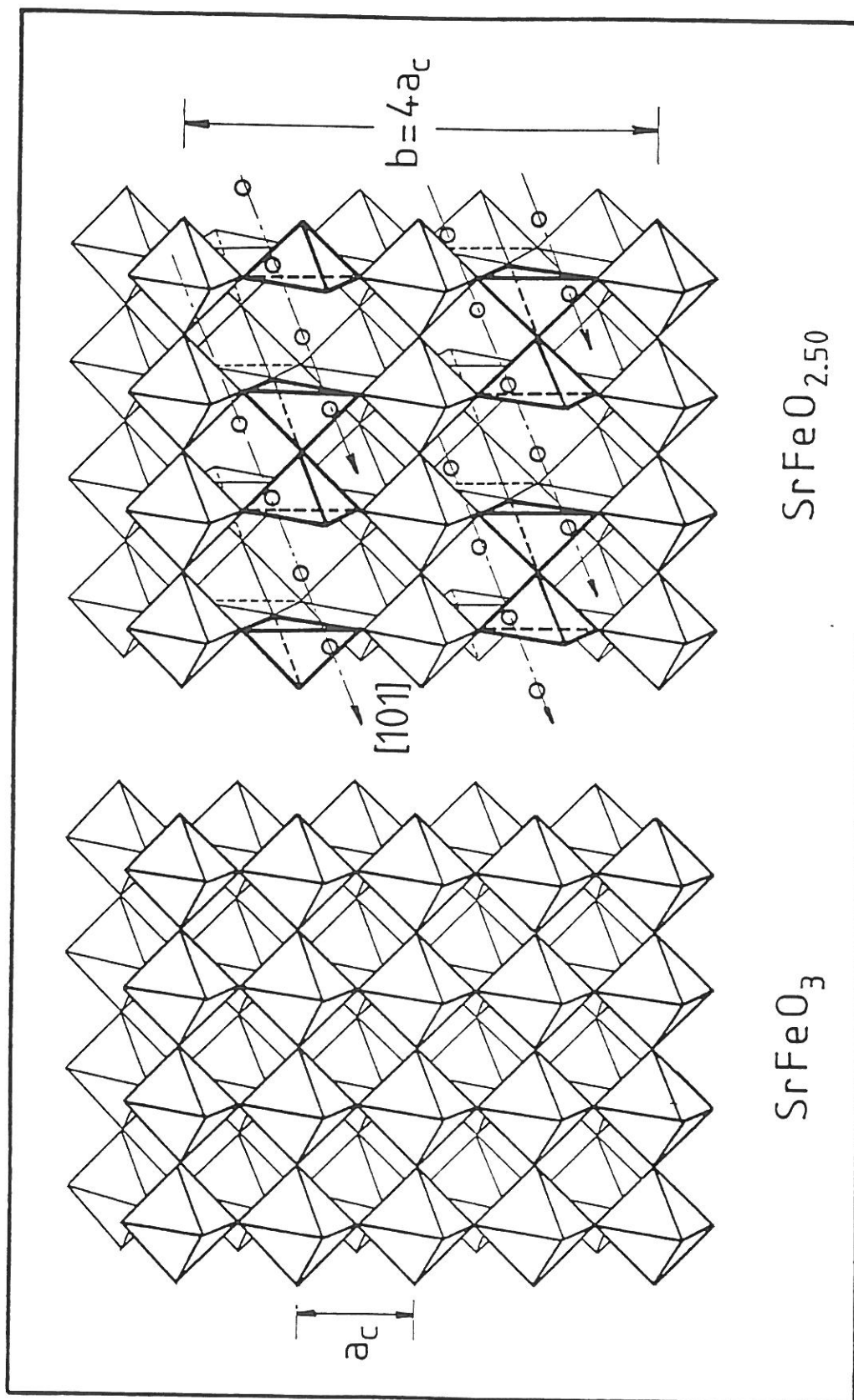


Figure 5 : Structures des oxydes $\text{SrFeO}_{2.50}$ et SrFeO_3 .

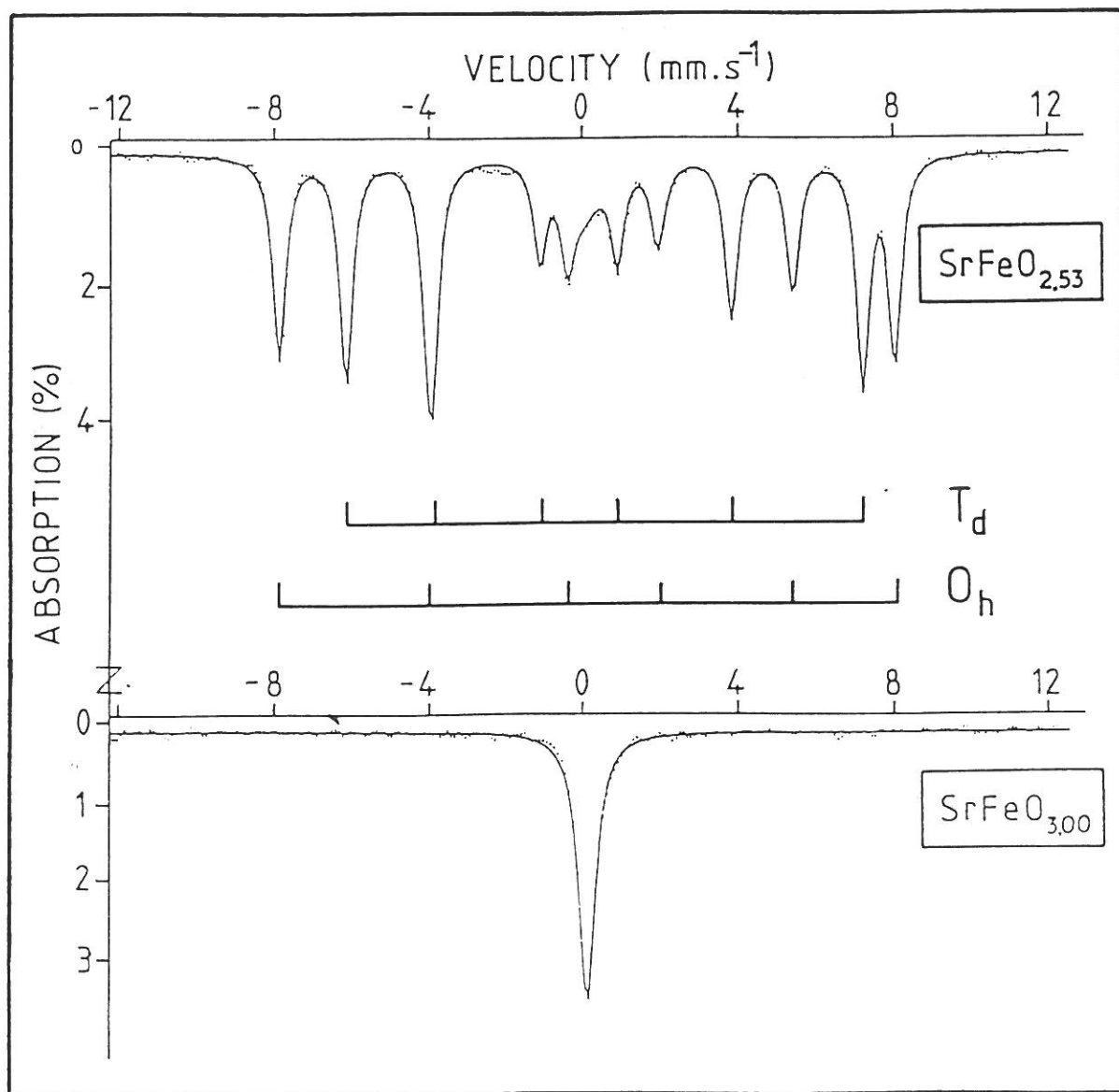


Figure 6 : Spectres Mössbauer enregistrés à $T = 298$ K des phases avant et après polarisation anodique.

Tableau III :
Paramètres Mössbauer déterminés à T = 298 K relatifs aux composés
avant et après polarisation anodique.

Composition	SrFeO _{2.53±0.02} 94 % Fe ³⁺			SrFeO _{3±0.02} 100 % Fe ⁴⁺
	Environnement	50 % Oh	50 % Td	100 % Oh
Paramètres Mössbauer	Déplacement isomérique $\delta(\text{mms}^{-1})$	0.376	0.189	0.08
	Champ hyperfine H(Tesla)	49.7	41.1	$\Delta = 0$

Il est important de noter l'absence d'éclatement quadripolaire ($\Delta = 0$) caractéristique d'un environnement régulier du fer tétravalent. Il faut préciser de plus que la largeur à mi-hauteur de la raie est relativement faible (0.494 mms^{-1}) compte tenu des conditions expérimentales qui auraient pu conduire à une amorphisation partielle du matériau ainsi préparé (15).

La détermination par spectroscopie Mössbauer de l'environnement et du degré d'oxydation du fer dans le matériau avant et après traitement électrochimique a permis de confirmer d'une part les dosages chimiques et d'autre part de rendre compte de l'évolution considérable des propriétés structurales et magnétiques au coeur du matériau.

L'ensemble de ces résultats sont de plus tout à fait comparables à ceux relatifs à des matériaux préparés par voie solide (Tableau IV) et confirme ainsi l'obtention d'un matériau pur, homogène, bien cristallisé et de composition SrFeO₃.

Tableau IV :
Données structurales et paramètres Mössbauer relatifs aux composés
SrFeO_{2.50} et SrFeO₃ préparés par voie solide

Phases	Données cristallographiques			Paramètres Mössbauer		
	Symétrie	Paramètres cristallins	Réf	Déplacement isomérique $\delta(\text{mms}^{-1})$	Champ hyperfin H(Tesla)	Réf
SrFeO _{2.50}	Orthorhombique (Ibm2)	a = 5.530 Å b = 15.4540 Å c = 5.666 Å	(7)	[Oh] 0.37 [Td] 0.21	49.6 40.8	(14)
SrFeO ₃	Cubique (Pm3m)	a = 3.836 Å	(8)	[Oh] 0.06	-----	(8)

II.2.4. Propriétés de transport électronique de SrFeO₃

II.2.4.a Mesures électriques

Les évolutions thermiques de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique sont représentées à la figure 7 a-b ($4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$).

La phase SrFeO₃ ainsi préparée a un comportement métallique, les électrons étant délocalisés dans une bande de conduction. Toutefois, les valeurs relativement faibles de la conductivité et relativement élevées en valeur absolue du pouvoir thermoélectrique ($\alpha_{298\text{K}} = -20 \mu\text{V/K}$) démontrent que la concentration et/ou la mobilité des porteurs demeurent cependant faibles. Ce composé a les caractéristiques phénoménologiques d'un semi-métal.

II.2.4.b Mesures magnétiques

Des études antérieures par diffraction de neutrons (16) relatives à SrFeO₃ préparée par voie solide ont montré qu'en deçà de la température de Néel $T_N \approx 140 \text{ K}$ (Fig. 8 a), apparaissait un ordre antiferromagnétique avec un arrangement hélicoïdal des spins selon l'axe [111] de la maille cubique (Fig. 8 b). Le moment magnétique porté par les ions Fe⁴⁺ et O²⁻ était respectivement égal à 2,7 μ B et 0,3 μ B (mesuré à la température de

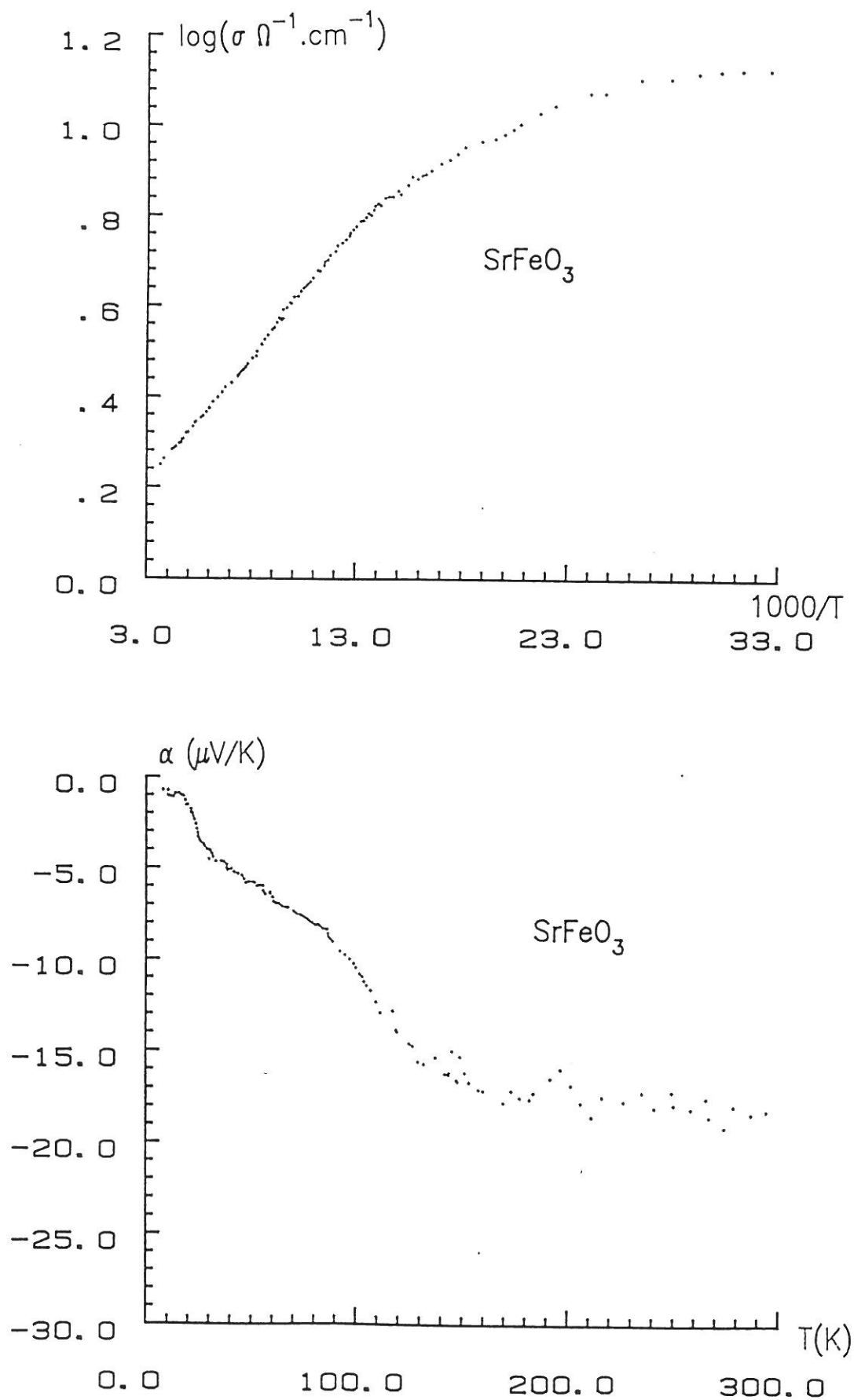


Figure 7 : Evolution thermique de la conductivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) de SrFeO₃ préparé par voie électrochimique.

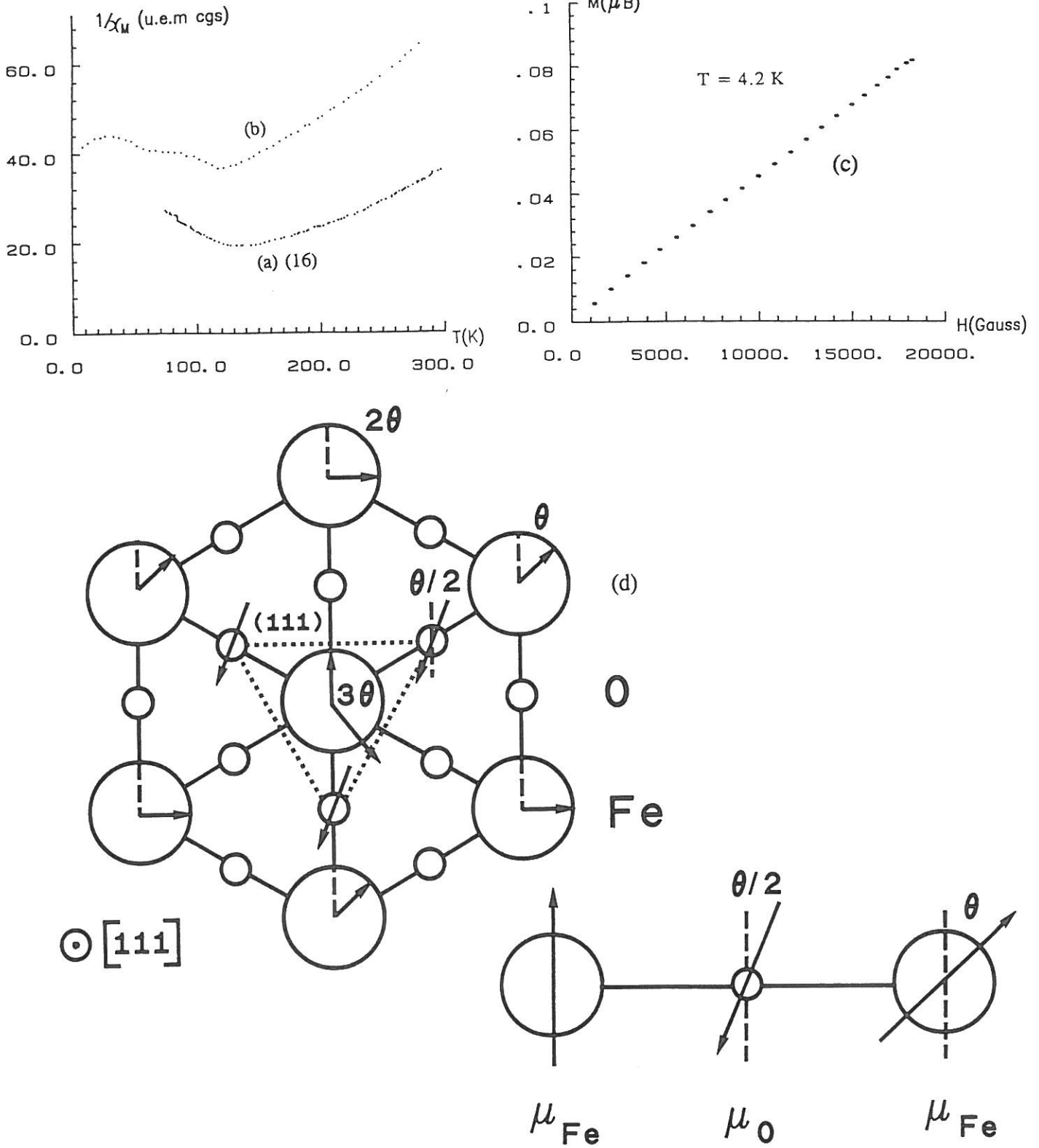


Figure 8 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire $1/\chi_M$ relative à $SrFeO_3$ préparée par voie solide (a) (16) et par voie électrochimique (b).
 Variation de l'aimantation M (μ_B) mesurée à $T = 4.2$ K en fonction du champ appliqué relative à $SrFeO_3$ préparée par voie électrochimique (c).
 Structure magnétique hélicoïdale de $SrFeO_3$ ($T < T_N$, (16)) (d).

l'azote liquide) (17). Pour des températures supérieures à T_N , la susceptibilité magnétique ne suit pas une loi de type Curie-Weiss compte tenu de l'existence de fortes interactions magnétiques qui subsistent à ces températures.

L'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de SrFeO_3 préparé par voie électrochimique est donnée à la figure 8b. La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à $T = 4 \text{ K}$ est représentée à la figure 8 c. L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique de la phase SrFeO_3 préparée par voie électrochimique est conforme à celle déterminée par Takeda et al. (16) (Fig. 8a). A $T = 4,2 \text{ K}$, l'aimantation mesurée est proportionnelle au champ magnétique appliqué traduisant bien l'absence de toute composante ferromagnétique, en accord avec la structure magnétique hélicoïdale. Néanmoins, les valeurs de la susceptibilité magnétique molaire χ_M mesurée dans notre cas sont deux fois plus faibles que celles observées pour la phase préparée par voie solide. De plus, la température d'ordre T_N correspondant au maximum de susceptibilité est voisine de $T_N = 120 \text{ K}$. Ces deux constatations vont dans le sens d'une diminution des interactions magnétiques dans la phase SrFeO_3 préparée par voie électrochimique et semble corroborer ainsi l'absence totale de fer trivalent dans ce composé.

II.2.4.c Discussion - Proposition d'un schéma de bande

Dans la phase LaMnO_3 , l'ion Mn^{3+} (d^4) isoélectronique du Fe^{4+} se trouve dans une configuration à spin fort ($t_{2g}^4 e_g^1$). L'effet Jahn-Teller de l'ion induit une distorsion structurale (structure de symétrie orthorhombique, $Pnma$) qui tend à localiser les électrons dans les orbitales d_{z^2} du cation (caractère isolant très marqué de la phase LaMnO_3) (18).

Dans le cas de l'ion Fe^{4+} ($3d^4$), l'énergie d'échange intraatomique U_e est du même ordre de grandeur que l'énergie de stabilisation par le champ cristallin ($10 Dq$) et nous oblige à considérer les deux états de spin $t_{2g}^3 e_g^1$ (HS) et $t_{2g}^4 e_g^0$ (LS) (19). L'existence d'un ion Jahn-Teller Fe^{4+} (HS) nous conduit à considérer également, comme pour l'ion Mn^{3+} , le paramètre $\theta = d^{\parallel}/_{\text{FeO}}/d^{\perp}_{\text{FeO}}$ de distorsion de l'octaèdre.

Pour la phase SrFeO_3 à $T = 293 \text{ K}$, compte tenu de l'absence de distorsion structurale ($\theta = 1$) et de son caractère métallique le fer tétravalent peut difficilement adopter une configuration électronique à spin fort. De plus, la valeur du déplacement isomérique de Fe^{4+} (HS) mesurée par spectroscopie Mössbauer dans $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ est de l'ordre de -0.15 mms^{-1} . Cette valeur est relativement éloignée de la valeur expérimentale obtenue pour SrFeO_3 préparé par voie électrochimique

($\delta = +0.08 \text{ mms}^{-1}$). Certains auteurs (21) ont récemment suggéré la présence de fer tétravalent à l'état spin faible correspondant à un déplacement chimique δ voisin de $+0.05 \text{ mms}^{-1}$ dans des oxyhydroxydes de nickel substitués au fer. Ainsi, dans SrFeO_3 , compte tenu de la covalence de la liaison fer-oxygène, le fer tétravalent devrait logiquement se trouver dans une configuration à spin faible. Ces données ne nous permettent pas néanmoins d'exclure l'existence d'un équilibre de transfert de charges entre le fer et l'oxygène : $\text{Fe}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^-$ compte tenu notamment des études antérieures par diffraction des neutrons montrant que l'oxygène dans ce matériau porte un moment magnétique de $0.3 \mu_B$.

Le schéma de bande calculé par la méthode de Hückel étendue suggère que le composé a un caractère métallique puisque le niveau de Fermi se positionne dans une bande t_{2g} moyennement large ($W = 1 \text{ eV}$) aux $2/3$ remplie (Fig. 9a). Selon ce diagramme, le fer tétravalent se trouverait dans une configuration à spin faible et le composé devrait être métallique de type p puisque la bande t_{2g} est plus qu'à moitié remplie.

Pour rendre compte des propriétés de transport électronique de SrFeO_3 et expliquer plus particulièrement le signe négatif du pouvoir thermoélectrique et les faibles valeurs de la conductivité, il faut faire intervenir les énergies de corrélation de Hubbard U et de transfert de charge oxygène-cation Δ , comme il a été montré dans le chapitre I. Nous passerons en revue les diverses interactions d'origine intraatomique ou interatomique susceptibles d'exister dans SrFeO_3 .

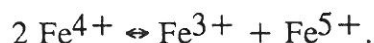
(i) Interaction d'origine intraatomique

Il s'agit de l'équilibre de spin $\text{Fe}^{4+}_{\text{HS}} (S = 2) \leftrightarrow \text{Fe}^{4+}_{\text{LS}} (S = 1)$ généralement fortement couplé aux phonons.

(ii) Interaction d'origine interatomique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, deux types d'interactions d'origine interatomique doivent être pris en considération :

* Interaction cation-cation liée à l'énergie de Hubbard U ($U_{\text{ion}} = 16.5 \text{ eV}$) et caractérisée par l'équilibre :



Un tel équilibre déplacé vers la droite a d'ailleurs été mis en évidence dans le composé CaFeO_3 où une onde de densité de charge ($2 \text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{(4+\delta)+} + \text{Fe}^{(4-\delta)+}$) commensurable avec le réseau a été observée (22).

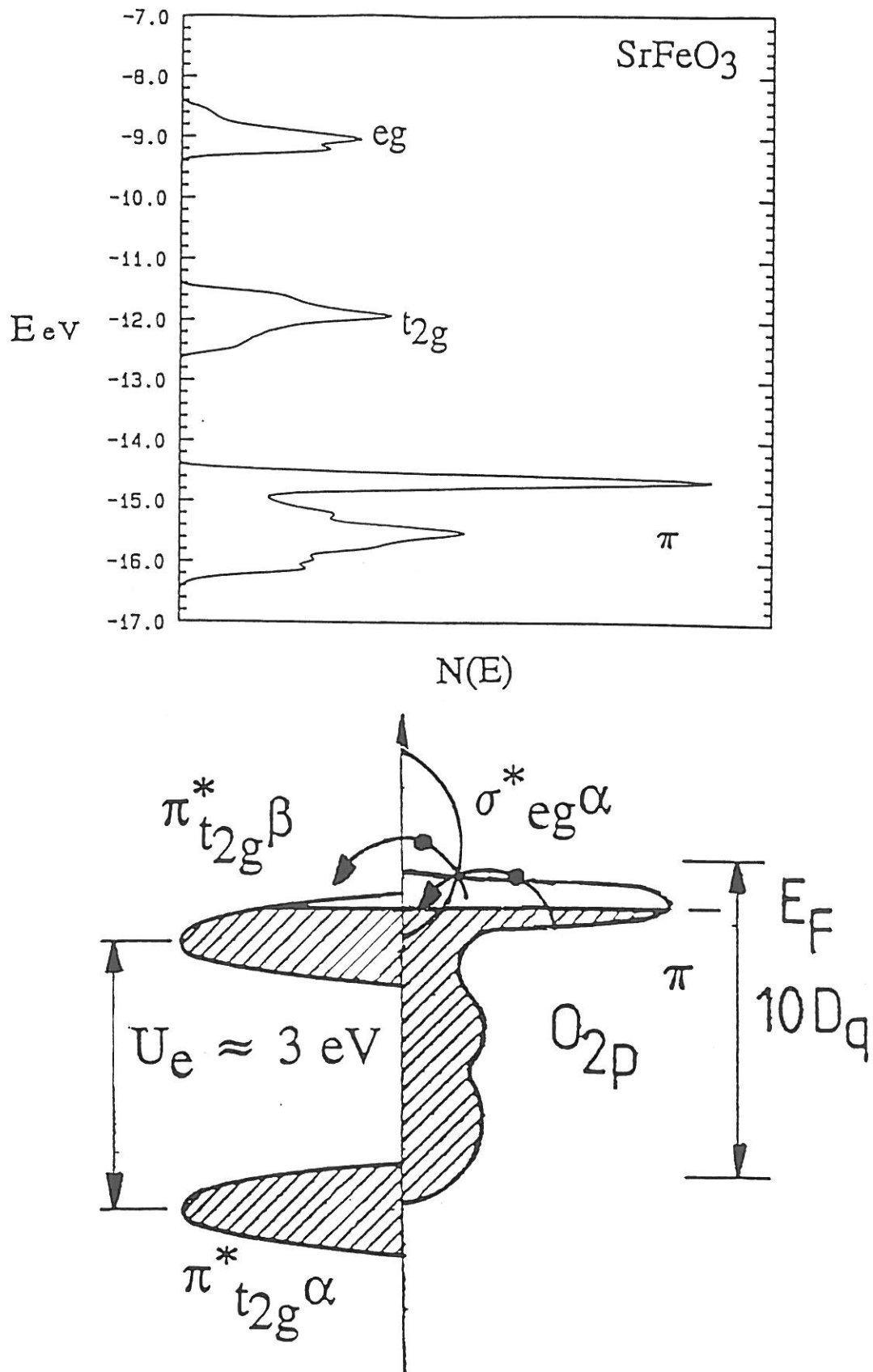
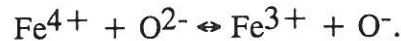


Figure 9 : Diagramme de bandes de SrFeO_3 déterminé par la méthode de Hückel étendue (a) et schéma de bandes (b) tenant compte des énergies d'échange intraatomique U_e et de transfert de charge oxygène-Fer Δ .

* Interaction cation-anion caractérisée par l'énergie de transfert de charge Δ_{ion} ($\Delta_{ion} \approx 0.1$ eV) et l'équilibre :



Une telle grandeur aussi faible est exceptionnelle pour un oxyde (Cf. Tableau III, Chapitre I).

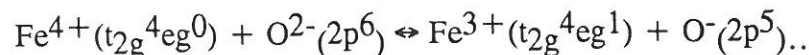
Dans ce dernier cas, la faible valeur de l'énergie Δ_{ion} ainsi que l'existence d'un moment magnétique porté par l'oxygène nous conduit donc à déplacer légèrement les niveaux d'énergie de l'oxygène par rapport à ceux du fer.

Notons de plus que le haut de la bande π de l'oxygène a un caractère antiliant et est donc susceptible de céder des électrons. Le schéma de bande proposé à la figure 9b rend compte des différentes interactions et des propriétés de transport électroniques de $SrFeO_3$. Il a été construit sur la base du diagramme monoélectronique déterminé par la méthode de Hückel étendue (Fig. 9a) en tenant compte successivement :

- de l'énergie d'échange intraatomique ($U_e \approx 3$ eV) lié à l'énergie de Hubbard U qui éclate la bande t_{2g} en deux bandes t_{2g}^{α} et t_{2g}^{β}

- de la coexistence de $Fe^{4+}_{LS} (t_{2g}^4 e_g^0)$, de $Fe^{3+}_{MS} (t_{2g}^4 e_g^1)$

- de trous de la bande π^* de l'oxygène. Le signe du pouvoir thermoélectrique conduit à positionner le niveau de Fermi à la hauteur des bandes $\pi^*_{t_{2g}^{\beta}}$ (O_{2p}) et $\sigma^*_{e_g^{\alpha}}$ (bande moins qu'à moitié remplie). Le transfert des électrons de l'oxygène vers le fer se traduit par l'équilibre :



Dans un modèle d'électrons délocalisés, le couplage entre les électrons de conduction ($\sigma^*_{e_g^{\alpha}}$) et les électrons plus localisés est de type ferromagnétique. Dans un modèle localisé, le couplage $e_g^1 p_{\sigma} e_g^1$ est antiferromagnétique. La structure magnétique hélicoïdale de $SrFeO_3$ traduit le cas intermédiaire. A noter que $SrCoO_3$ (12) où la délocalisation est accrue est bien ferromagnétique ($\lambda_{\sigma}(Co) > \lambda_{\sigma}(Fe)$).

II.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'obtention de la perovskite cubique SrFeO_3 par polarisation anodique de la brownmillérite $\text{SrFeO}_{2.50}$ démontre les grandes potentialités de l'oxydation par voie électrochimique qui permet d'obtenir à la température ambiante dans des conditions "douces" des matériaux homogènes et bien cristallisés.

Ainsi, l'intercalation ordonnée d'oxygène dans ce matériau conduit à une diminution du volume du motif élémentaire de la perovskite liée à une augmentation du degré d'oxydation du fer et de la covalence de la liaison fer-oxygène.

La forte probabilité d'existence d'un transfert électronique fer-oxygène dans SrFeO_3 , impliquant que le degré d'oxydation de l'oxygène est compris entre -II et -I, pourrait expliquer la mobilité importante de l'oxygène dans ce matériau. Une étude par diffraction de neutrons et par spectroscopie Mössbauer à basse température de SrFeO_3 préparé par voie électrochimique devrait nous permettre de mieux cerner la configuration électronique du fer dans ce matériau où plusieurs phénomènes entrent vraisemblablement en compétition (équilibre de spin, transfert de charges...).

D'autre part, à la surface de l'électrode, l'oxydation conduit à une augmentation du taux de Fe^{4+} et de l'activité électrocatalytique liée au dégagement de l'oxygène. Ceci confirme les travaux antérieurs pour lesquels il a été montré que la présence de Fe^{4+} au sein des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ (9) catalyse la réaction de dégagement de l'oxygène en milieu KOH, 1N. Les composés SrFeO_{3-x} semblent présenter une activité électrocatalytique non négligeable.

BIBLIOGRAPHIE
CHAPITRE II

- (1) H. EICKENBUSCH, N. PAULUS, E. GOCKE, J.F. MARCH and R. SCHÖLLHORN
Angew. Chem. Int., 26 n°11, 1188 (1987).
- (2) A. BIANCONI, A. CONGIU CASTELLANO, M. DE SANTIS, P. DELOGU, A. GARGANO and R. GIORGI
Solid State Comm., 63, 1135-1139 (1987).
- (3) A. WATTIAUX, J.C. PARK, J.C. GRENIER et M. POUCHARD
C.R. Acad. Sci. Paris, 310 Série II, 1047-1052 (1990).
- (4) S. SURYANARAYANAN, D. GOROCHOV, M.S.R. RAO, L. OUHAMMOU, W. PAULUS and G. HEGER
Physica C, 185-189, 573-574 (1991).
- (5) J.C. BENNETT, M. OLFERT, G.A. SCHOLZ and F.W. BOSWELL
Phys. Rev. B, 44 n°6, 2727 (1991).
- (6) P. RUDOLF, N. PAULUS and R. SCHÖLLHORN
Adv. Matter., 3 n°9, 438 (1991).
- (7) J.C. GRENIER, N. EA, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 58, 243-252 (1985).
- (8) T. MOYA PIZZARRO
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1983).

- (9) A. WATTIAUX
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1985).
- (10) N. LAGUEYTE
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1992).
- (11) F. ARROUY
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1992).
- (12) P. BEZDICKA, A. WATTIAUX, J.C. GRENIER, M. POUCHARD
and P. HAGENMULLER
Zeit. Anorg. Allg. Chem. (soumise à publication).
- (13) S. TRASATTI
Electrodes of conductive metallic oxides, p. 261.
Elsevier Scientific Publishing Co.
- (14) L. FOURNES, Y. POTIN, J.C. GRENIER and P. HAGENMULLER
Rev. Phys. Appl., 24, 463-468 (1989).
- (15) P. BEZDICKA, J.C. GRENIER, L. FOURNES, A. WATTIAUX
and P. HAGENMULLER
Eur. J. Sol. State Inorg. Chem, 26, 353-365 (1989).
- (16) T. TAKEDA, Y. YAMAGUCHI and H. WATANABE
J. Phys. Soc. Jpn, 33 n°4, 967-969 (1992).
- (17) H. ODA, Y. YAMAGUCHI, H. TAKEI and H. WATANABE
J. Phys. n° 4 Tome 38, 121 (1977).
- (18) J.B. GOODENOUGH
Metallic oxides, Progress in Solid State Chemistry, Pergamon Press (1971).
- (19) B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER
Indian Acad. Sc. (Chem. Sc.), 93, 313 (1984).

- (20) G. DEMAZEAU, N. CHEVREAU, L. FOURNES, J.L. SOUBEYROUX,
Y. TAKEDA, M. THOMAS and M. POUCHARD
Rev. Chim. Min., 20, 155 (1983).

- (21) L. DEMOURGUES-GUERLOU, L. FOURNES and C. DELMAS
Communication privée.

- (22) M. TAKANO, N. NAKANISHI, Y. TAKEDA, S. NAKA and T. TAKADA
Mat. Res. Bull, 12, 923-928 (1977).

Chapitre III

OBTENTION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE DES PHASES

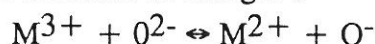
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.11 \leq \delta \leq 0.25$).

EVOLUTION DES PROPRIETES STRUCTURALES AVEC δ

($0 \leq \delta \leq 0.25$).

L'obtention de la perovskite cubique SrFeO_3 par polarisation anodique de la brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a montré sans ambiguïté (chapitre II) que l'électrochimie était une voie de synthèse particulièrement performante en chimie du solide et notamment pour obtenir des matériaux comportant des cations de valences élevées. Ainsi, l'intercalation électrochimique d'oxygène dans un composé présentant une sous-stoechiométrie anionique est possible. L'obtention par voie électrochimique des matériaux de structure de type K_2NiF_4 présentant une sur-stoechiométrie anionique fait l'objet de ce chapitre.

L'étude des phénomènes de non-stoechiométrie dans les phases $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) a suscité un vif intérêt de par l'obtention sous pressions d'oxygène (1) ou plus récemment par voie électrochimique (2) de matériaux de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta \geq 0.06$) supraconducteurs à des températures inférieures à $T_c = 44 \text{ K}$. Dabrowski et al. (3) et Jorgensen et al. (4) ont montré dans ces systèmes l'existence d'un domaine de composition en oxygène où plusieurs phases coexistent ($\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.15$; $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $0.02 \leq \delta \leq 0.12$; $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.08$). Bien que la localisation de l'oxygène interstitiel dans ces structures semble être admise au sein des doubles couches (La_2O_2) de type NaCl et au centre d'un tétraèdre d'ions La^{3+} (4, 5), de nombreuses controverses subsistent encore quant à la nature des espèces intercalées (ions oxyde O^{2-} , O^- , peroxyde O^{2-}_2 ou superoxyde O^-_2) (6, 7). D'une façon plus générale, le rôle de l'oxygène interstitiel à l'origine de l'état de valence mixte M^{2+} , M^{3+} demeure mal connu à ce jour. De plus, l'équilibre de transfert de charges :



semble être à l'origine de nombreuses propriétés de ces matériaux (7).

Le système $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est apparu comme l'un des plus attrayant, d'un point de vue fondamental, en raison des valeurs élevées du taux δ ($\delta \approx 0.20$) qui permettent une étude sur une plus large gamme des phénomènes de sur-stoechiométrie anionique dans ces oxydes. Ainsi par analogie avec les perovskites lacunaires en oxygène, un ordre des oxygènes intercalés qui conditionnerait les propriétés de ces matériaux pourrait apparaître.

Dans ce chapitre, nous verrons comment l'oxydation par voie électrochimique des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ nous a permis d'étendre le domaine de sur-stoechiométrie en oxygène jusqu'à des valeurs voisines de $\delta = 0.25$ tout en contrôlant le taux δ par la mesure du potentiel de repos. L'évolution des propriétés structurales des matériaux ainsi préparés, déterminées par diffraction des rayons X, sera discutée en fonction de δ . La structure du composé présentant le plus fort taux δ de sur-stoechiométrie anionique ($\delta = 0.25$) a été

affinée par la méthode de Rietveld sur la base des données de diffraction de neutrons. Cette étude a été complétée par des mesures de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

III.1. TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AU SYSTEME

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

III.1.1. Obtention par voie solide des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Lors de la préparation de ces matériaux, selon les conditions de température et de pression partielle d'oxygène, les phases de composition LaNiO_3 et/ou $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou encore des intercroissances entre la structure perovskite (LaNiO_3) et la structure de type K_2NiF_4 (La_2NiO_4) peuvent être obtenues (8). Ainsi, une compétition existe entre la formation de la structure perovskite et la structure de type K_2NiF_4 (9). Une décomposition lente de LaNiO_3 apparaît par recuit prolongé à 1000°C à l'air ($P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Atm}$) selon la réaction : $2 \text{LaNiO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_4 + \text{NiO} + 1/2 \text{O}_2$ (10).

La_2NiO_4 a été préparée à partir de la décomposition des nitrates de lanthane et de nickel pris en proportions stoechiométriques, les produits finaux étant recuits à l'air à 1200°C . Dans ces conditions, les oxydes $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présentent un taux δ de sur-stoechiométrie anionique voisin de 0.12 (4). Un recuit à 600°C sous pression d'oxygène ($P_{\text{O}_2} = 600 \text{ Atm}$) de cette phase permet d'accroître δ jusqu'à la valeur $\delta = 0.20$ (11).

III.1.2. Propriétés structurales des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

La plupart des études relatives à La_2NiO_4 n'ont pas pris en compte les problèmes de sur-stoechiométrie. Ainsi les premiers travaux sur La_2NiO_4 (12, 13) ont montré que cette phase cristallisait dans le système quadratique ($I4/mmm$). Jorgensen et al. (4) furent les premiers à décrire la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ à partir du groupe d'espace Bmab. Dans cette hypothèse, le nickel occupe un site unique. Par contre, Odier et al. (15 bis) décrivent la structure de la phase stoechiométrique $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ à partir du groupe d'espace Pban sur la base de données de diffraction de neutrons. Dans cette hypothèse, le nickel occupe deux sites octaédriques de taille très différente, l'un beaucoup plus volumineux ($d_{\perp \varepsilon} = 2.04 \text{ \AA}$, $d_{// \varepsilon} = 2.18 \text{ \AA}$), l'autre plus petit et très étiré suivant l'axe c ($d_{\perp \varepsilon} = 1.86 \text{ \AA}$, $d_{// \varepsilon} = 2.45 \text{ \AA}$). Ceci pourrait s'interpréter par le fait que le nickel divalent serait dans deux états de spin différents (HS, $t_{2g}^6 d_z^2 1 \sigma_x 2-y^2 1$ et LS, $t_{2g}^6 d_z^2$). Néanmoins, lors de

l'affinement, ces auteurs n'ont pas tenu compte de l'existence de raies d'origine magnétique.

D'autre part, à partir d'une étude par diffraction de neutrons (affinement des structures par la méthode de Rietveld) Jorgensen et al. (4) ont proposé un diagramme de phases pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.18$).

- Pour $0 \leq \delta \leq 0.03$, une phase de structure de symétrie orthorhombique (Bmab) est observée.
- Pour $0.03 \leq \delta \leq 0.13$, deux phases de structure de symétrie orthorhombique (Bmab et Fmmm) ont été identifiées.
- Pour $\delta \geq 0.13$, une phase de structure de symétrie orthorhombique a été identifiée (Fmmm).

Compte tenu de la valeur du taux δ , l'oxygène interstitiel occupe partiellement le site 16j ($1/4, 1/4, z \approx 0.23$) de la maille orthorhombique (Fig. 1) (Fmmm) et de ce fait l'affinement de ces structures ne fournit qu'une position moyenne des atomes et ne tient pas compte d'un ordre éventuel de l'oxygène additionnel.

De plus, dans l'affinement de la structure du matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ (Fmmm), l'oxygène intercalé O(4) perturbe l'environnement octaédrique des nickels voisins. Ainsi, les quatre atomes d'oxygène apicaux O(3) qui entourent le défaut ne sont plus en position $8i$ ($0, 0, z$) mais déplacé d'environ 0.5 \AA vers la position générale $32p$ (x, y, z). Nous avons rassemblé dans le tableau I les coordonnées des atomes ainsi que le taux d'occupation des sites déterminés par Jorgensen et al. (4) dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ à $T = 298 \text{ K}$ (Fmmm).

Plus récemment Hiroï et al. (11) ont étudié par microscopie électronique à transmission (M.E.T.) les phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.20$) préparées sous hautes pressions d'oxygène ($0.2 \leq P_{\text{O}_2} \leq 600 \text{ Atm}$). L'interprétation des clichés de diffraction a conduit ces auteurs à proposer l'existence de surstructures de la maille de type K_2NiF_4 ($I4/mmm$) ($h a_t x k b_t x l c_t, (h, k, l) \in \text{IN}^3$) liées au taux δ de sur-stoechiométrie anionique et correspondant à la série $\text{La}_2\text{NiO}_{4+1/n}$, $n = \infty, \dots, 6, 4$.

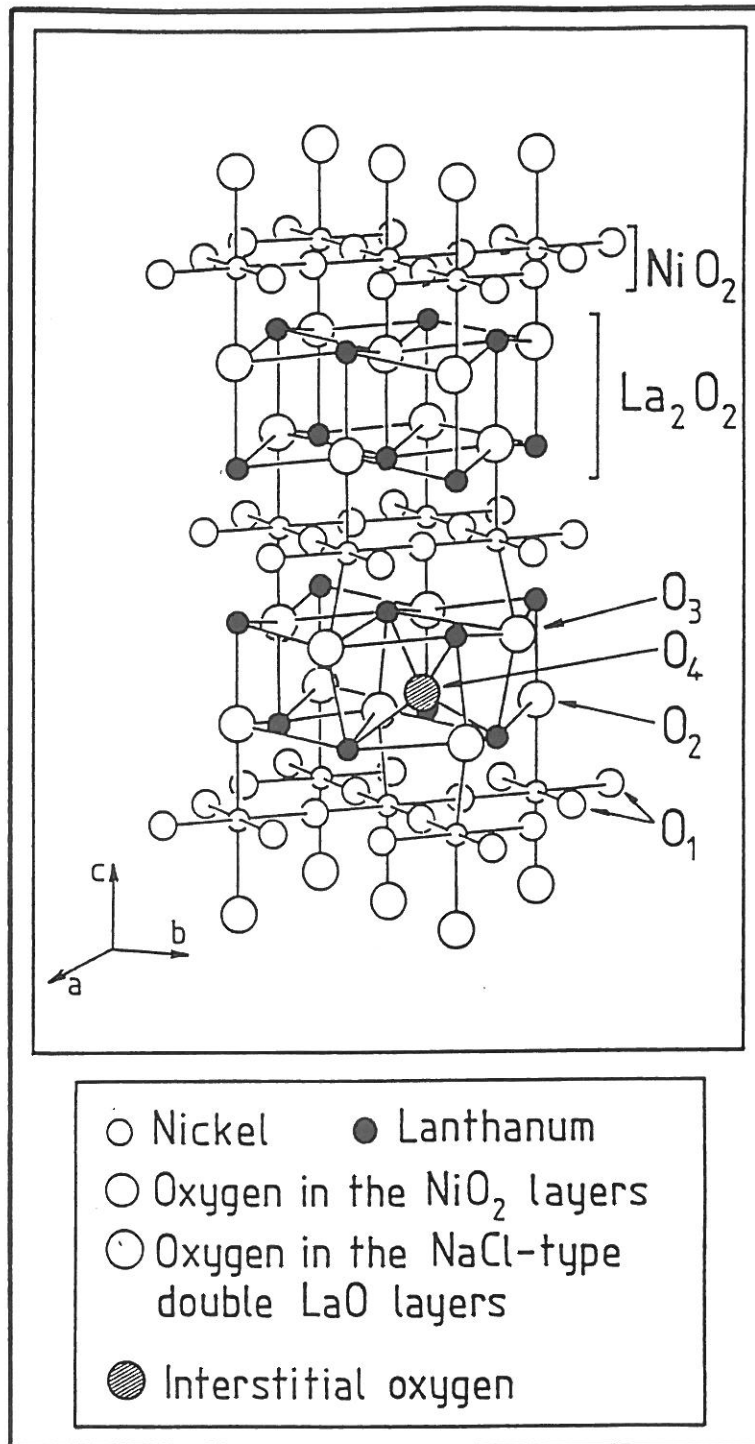


Figure 1 : Structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ d'après Jorgensen et al. (4) ($Fm\bar{3}m$).

Tableau I :
Affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ d'après Jorgensen et al. (4).

Groupe d'espace		Fmmm				
Facteurs de Confiance (%)		R_p	-----			
		R_{wp}	7.95			
		R_I	-----			
Paramètres cristallins (Å)		$a = 5.4614 (2)$ $b = 5.4723 (2)$ $c = 12.7138 (2)$ $V = 379.96 (3) \text{ \AA}^3$				
Positions atomiques		X	Y	Z	$B(\text{Å})^2$	n
	La	0	0	0.3600(1)	0.44(3)	2
	Ni	0	0	0	0.30(3)	1
	O(1)	0.25	0.25	0	anisotrope	2
	O(2)	0	0	0.1733(5)	0.7(1)	1.34(4)
	O(3)	- 0.060(3)	- 0.069(3)	0.172(1)	0.7(1)	0.64(5)
	O(4)	0.25	0.25	0.232(4)	1	0.16(2)
Relations particulières		$n(\text{O}(3)) = 4 n(\text{O}(4))$ $n(\text{O}(3)) + n(\text{O}(2)) = 2$ $B(\text{O}(4)) = 1 \text{ \AA}^2$ $B(\text{O}(2)) = B(\text{O}(3))$				

III.1.3. Propriétés physiques

La_2NiO_4 est semiconducteur et antiferromagnétique et devient métallique à des températures supérieures à 650 K. Toutefois, le caractère métallique de La_2NiO_4 est contesté et plusieurs auteurs (14, 15) ont considéré que la décroissance de la conductivité avec la température serait due à un départ réversible d'oxygène dans ce matériau. Dans cette phase le nickel bivalent se trouve au sein d'un octaèdre allongé d'ions O^{2-} dans la configuration électronique $t_{2g}^6 d_{z^2}^1 \sigma_{x^2-y^2}^1$. J.B. Goodenough (16) a proposé un schéma de bandes en vue d'expliquer les propriétés de transport. Dans ce diagramme établi pour des températures inférieures à 650 K les bandes d_{z^2} et $\sigma_{x^2-y^2}$ éclatent respectivement en deux bandes de Hubbard $d_{z^2}^1$, $d_{z^2}^2$, $\sigma_{x^2-y^2}^{*1}$ et $\sigma_{x^2-y^2}^{*2}$ du fait de la forte corrélation électronique caractérisée par l'énergie de répulsion intraatomique ($U > W$) (Cf. Chapitre I). Pour T supérieur à 650 K, cet éclatement n'a pas lieu d'être compte tenu des propriétés supposées métalliques du composé ($U < W$).

Si l'évolution des propriétés électriques en fonction de δ n'a jamais été discutée à notre connaissance dans le domaine de température $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, en revanche l'étude des propriétés magnétiques a fait l'objet de nombreux travaux (17, 22). Des études par diffraction de neutrons de monocristaux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0, 0.07, 0.08$) (17) ont permis de rendre compte de l'évolution des propriétés magnétiques très sensible au taux δ .

La_2NiO_4 présente un ordre antiferromagnétique tridimensionnel ($T_N = 330 \text{ K}$) (Fig. 2). Une composante ferromagnétique apparaît à $T < T_{wF} = 80 \text{ K}$ (Spin canting). A cette même température, une transition de phases apparaît avec passage d'une structure de symétrie orthorhombique (Bmab) à une structure de symétrie quadratique ($P4_2/nm$) (18).

Lorsque δ augmente, la température de Néel T_N et la température T_{wF} diminuent ($T_N = 68 \text{ K}$, $\delta = 0.07$; $T_N = 48 \text{ K}$, $\delta = 0.08$) l'ordre antiferromagnétique disparaissant pour des valeurs de δ proches de 0.10.

Pour expliquer la disparition de l'ordre antiferromagnétique, Granados et al. (19) et Rodriguez-Carvajal et al. (18) ont supposé que les trous injectés dans les plans nickel NiO_2 produisaient localement des interactions ferromagnétiques ($\text{Ni}^{2+}-\text{O}^--\text{Ni}^{2+}$) entre proches voisins qui entrent en compétitions avec le couplage antiferromagnétique par superéchange ($\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}$). Cet état conduirait à un phénomène de frustration de spin (Spin glass) qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique tridimensionnel.

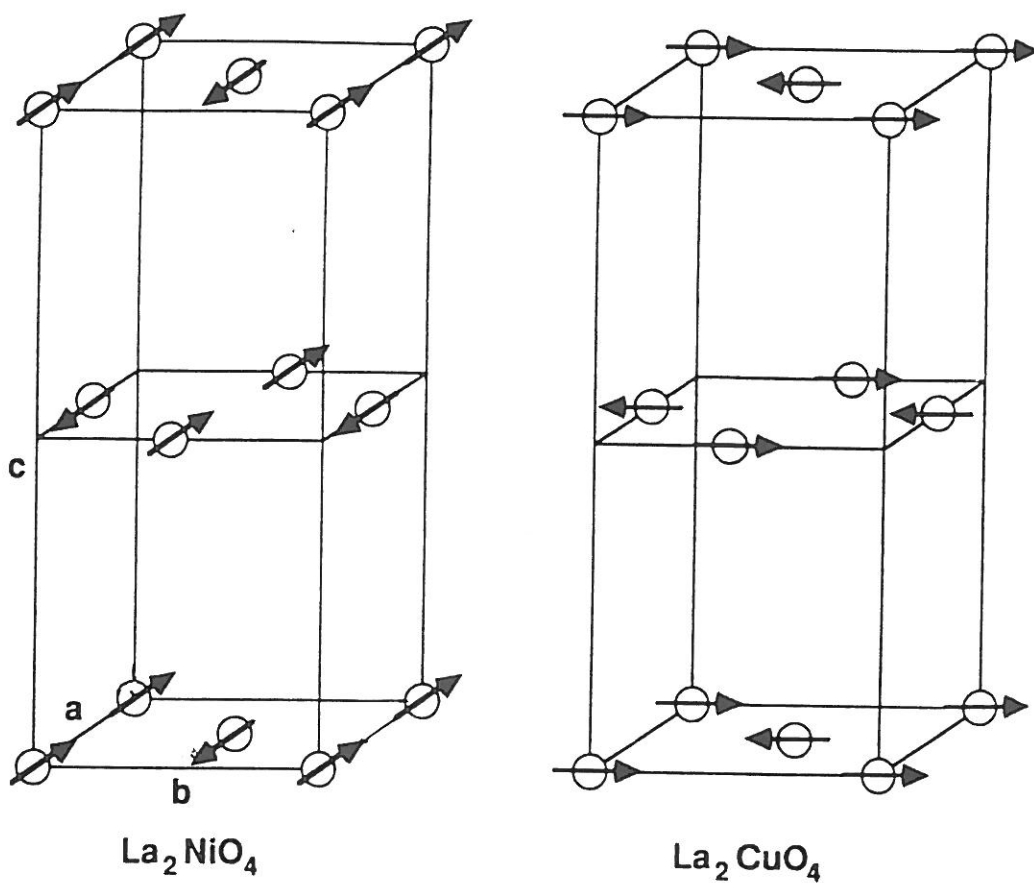


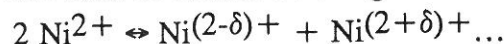
Figure 2 : Structures magnétiques de La_2NiO_4 ($T < T_N = 330 \text{ K}$) et de La_2CuO_4 ($T < T_N = 310 \text{ K}$).

Pour des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dont le taux δ n'a pas été précisé (20), plusieurs domaines paramagnétiques (loi de Curie-Weiss, $\chi_M = \chi_0 + C/(T+\theta_p)$) ont été observés. Pour T supérieur à 100 K, la valeur de la constante de Curie C ainsi déterminée est proche de 1 u.e.m.K/mole et caractéristique d'un ion paramagnétique de spin $S = 1$. A plus basse température, la valeur de C est proche de 0.30 u.e.m.K/mole et caractéristique d'un ion paramagnétique de spin $S = 1/2$.

J. B. Goodenough et al. (20) ont déjà suggéré que ces faibles valeurs de C pourraient s'expliquer par l'apparition à basse température d'un équilibre de dismutation :



ou plus progressivement d'une onde de densité de charges caractérisée par l'équilibre :



L'ensemble de ces travaux met en évidence les points suivants :

- une corrélation assez succincte entre la composition réelle du matériau, plus particulièrement la teneur en oxygène, et les propriétés physiques mesurées,
- l'absence de détermination structurale précise notamment lorsque la valeur de δ devient importante.

Nous nous sommes efforcés dans notre travail de compléter ces lacunes.

III.2. OXYDATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE DES PHASES $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

III.2.1. Obtention de céramiques

III.2.1.a Préparation des poudres

Un mélange d'oxyde de lanthane préalablement recuit à 800°C à l'air pendant 12 h et d'oxyde de nickel pris en proportions stoechiométriques est dissous en milieu nitrique. Après déshydratation les nitrates de lanthane et de nickel sont décomposés à l'air à basse température ($T \approx 500^\circ\text{C}$). Le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ est ensuite obtenu après un recuit à 1200°C à l'air pendant 24 h, suivi d'une trempe à l'air. Le matériau $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ s'obtient par réduction de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ sous courant d'argon à 1300°C durant 24 h suivi d'une trempe. Une analyse thermogravimétrique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ a permis de déterminer les conditions d'obtention de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (Fig. 3). Cette analyse a été réalisée sous courant réducteur (N_2 , 10 % H_2) (montée en température : $150^\circ\text{C}/\text{h}$) (Annexe C). Dans ces conditions, la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ est obtenue à 450°C . Ce composé est de couleur marron alors que les matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont noirs.

III.2.1.b Obtention de céramiques

La poudre finement broyée est pressée à froid sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur environ ($m \approx 400$ mg). Les pastilles sont élaborées sous une pression de 1 tonne par cm^2 maintenue pendant 1 minute. Les cycles thermiques relatifs aux frittages des céramiques de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ sont représentés à la figure 4.

Les compacités ($\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{th}}$) sont de l'ordre de 85 % pour le matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ et de 95 % pour les céramiques de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ ($\rho_{\text{th}} = 7.09$ g cm^{-3}).

III.2.1.c Analyse chimique (Annexe C)

Les dosages du lanthane par électrode spécifique aux ions F^- et du nickel par absorption atomique ont permis de déterminer le rapport La/Ni dans ces matériaux. Ce rapport vaut 1.97 ± 0.02 et est proche de la valeur stoechiométrique 2. Le taux δ de sur-stoechiométrie en oxygène a été déterminé par analyse thermogravimétrique. Des dosages

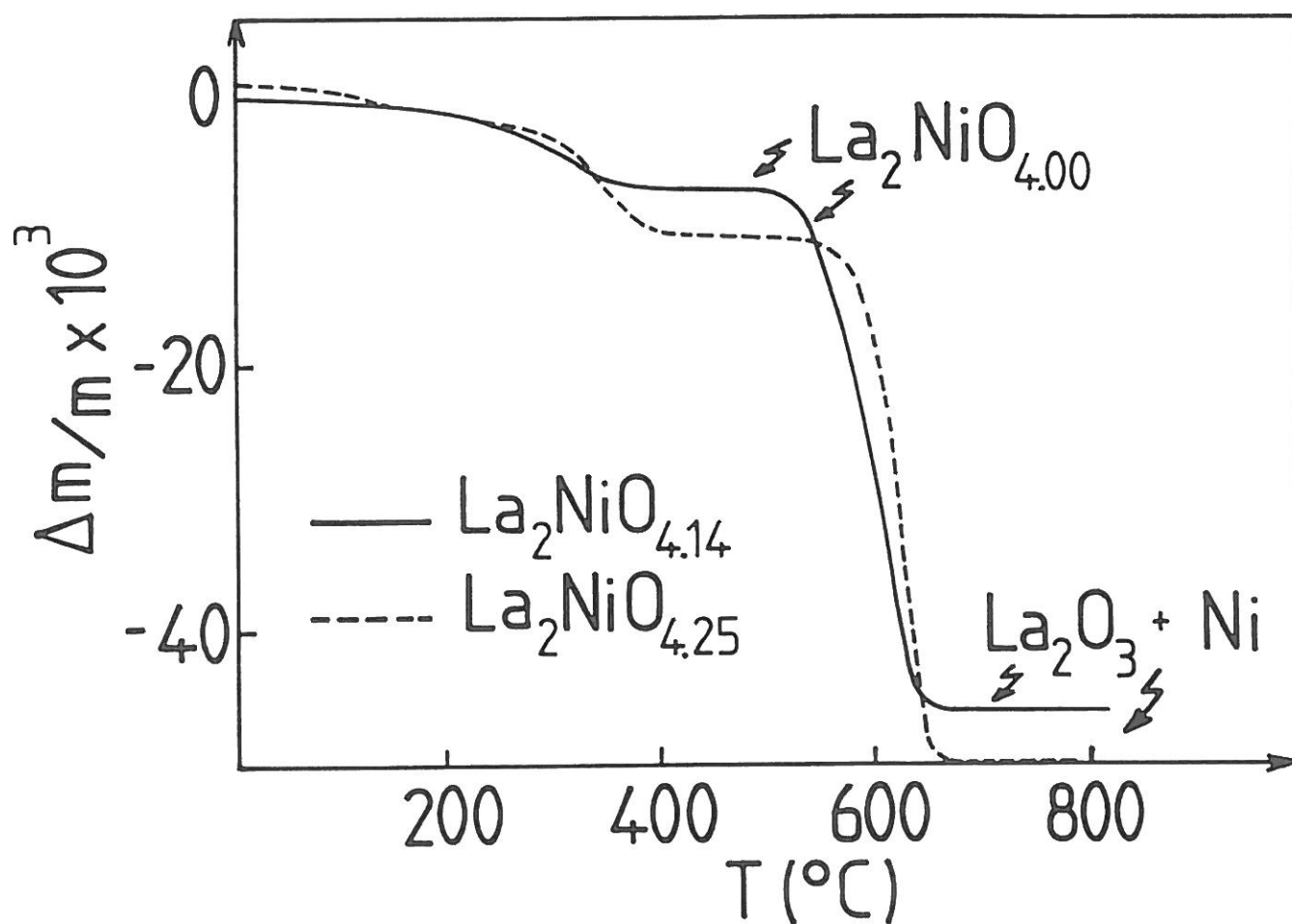


Figure 3 : Analyse thermogravimétrique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (sous courant réducteur N_2 , 10 % H_2 , montée en température $150^{\circ}/\text{h}$).

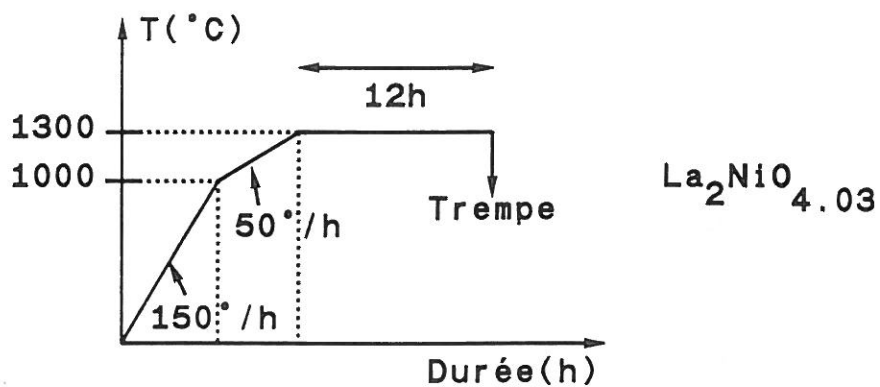
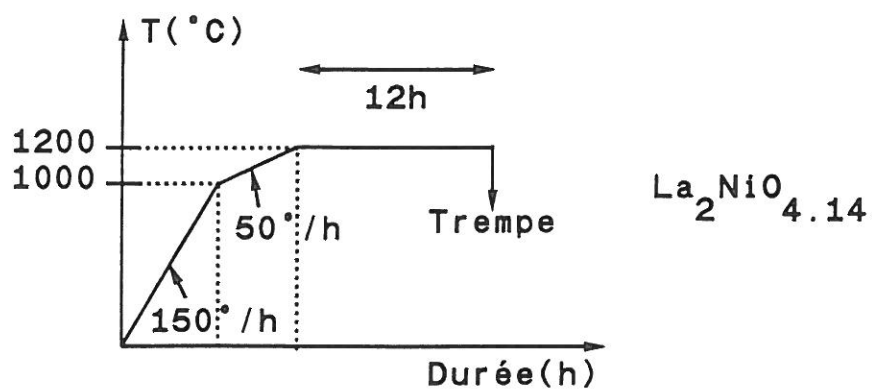


Figure 4 : Cycles thermiques adoptés pour la préparation des céramiques de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ (a) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ (b).

chimiques (Iodométrie et Sel de Mohr) ont conduit à la détermination du taux de nickel trivalent, ou de toutes espèces oxydantes, qui corroborent l'analyse thermogravimétrique ($\tau_{\text{Ni}^{3+}} = 2 \delta$).

III.2.2. Courbes voltampérométriques I(E) - Choix d'un potentiel E de polarisation anodique

Les courbes voltampérométriques I(E) obtenues en milieu KOH, 1M relatives au matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ sont représentées aux figures 5 a-b. La céramique est montée sur électrode tournante ($\omega = 2000 \text{ t}_r\text{-min}^{-1}$). La vitesse de balayage est de 150 mV/min ($0 \leq E \leq 1 \text{ V}$).

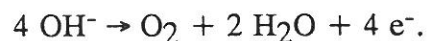
L'allure générale de ces courbes traduisant le comportement électrochimique de ces matériaux est comparable à celle obtenue pour SrFeO_{3-y} (Cf. Chapitre II). Ainsi, divers phénomènes électrochimiques apparaissent :

- l'existence à faible potentiel ($100 \text{ mV} \leq E \leq 500 \text{ mV}$) d'un courant important d'intensité positive attribuable à la charge de la double couche d'Helmholtz dont la valeur dépend de la surface électroactive de la céramique (texture, morphologie...) (Fig. 5 a).

- un plateau d'oxydation (O_I) attribuable à la réaction

$$\text{La}_2\text{NiO}_{4.14} + \varepsilon \text{ OH}^- \rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_{4.14} + \varepsilon/2 + \varepsilon/2 \text{ H}_2\text{O} + \varepsilon \text{ e}^-.$$

- et pour des potentiels plus élevés ($E \geq 650 \text{ mV}$) le dégagement électrocatalytique de l'oxygène (O_{II}) :



Les pics R_{II} et R_I pourraient correspondre respectivement à la réduction de l'oxygène et du nickel trivalent à la surface de l'électrode. Après un cycle la diminution de l'intensité I_{Ox} attribuable au palier d'oxydation (O_I) rend compte de l'augmentation du taux de nickel trivalent à la surface du matériau (Fig. 5 a). Enfin, on constate qu'après 16 heures de polarisation anodique à 600 mV, la surface de l'électrode a évolué de façon considérable (Fig. 5 b). En effet, à un potentiel donné, le courant mesuré au dégagement d'oxygène (O_{II}) a fortement augmenté. En première approximation si on admet que la surface électroactive du matériau reste identique après polarisation, cette évolution rend compte d'un accroissement de l'activité électrocatalytique du matériau vis-à-vis du dégagement d'oxygène lié vraisemblablement à l'augmentation en surface du taux de nickel trivalent.

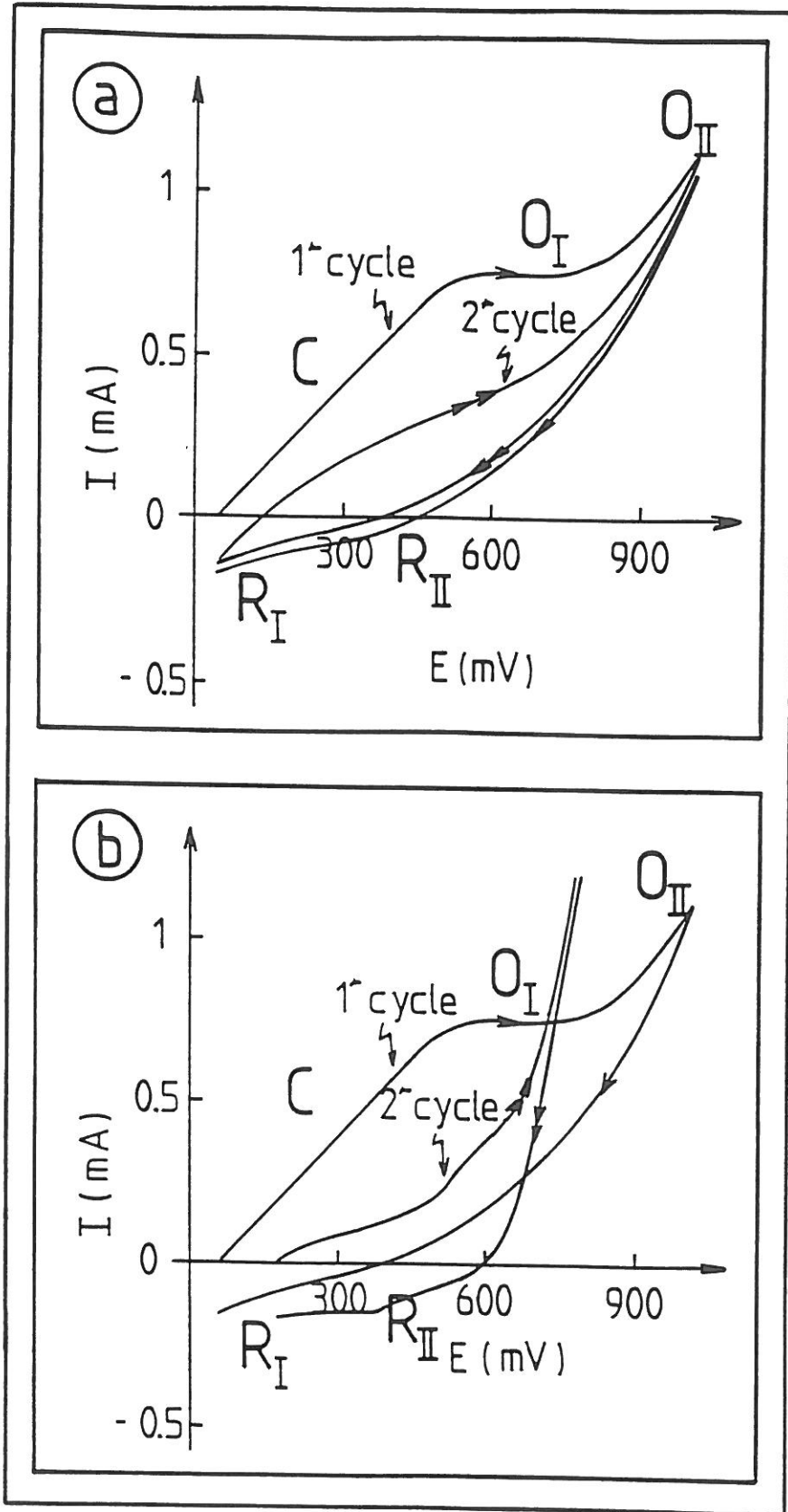


Figure 5 : Cycles voltamperométriques $I(E)$ relatifs à l'électrode de composition $La_2NiO_{4.14}$.
- a : Formation de la double couche d'Helmholtz (C) (1er cycle).
- b : Evolution des cycles voltamperométriques (2ème cycle) après polarisation anodique à 600 mV(HgO/Hg).

Les ions Ni^{3+} comme Fe^{4+} (23) semblent être des sites actifs pour le dégagement d'oxygène.

Compte tenu des courbes $I(E)$ obtenues, les matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ ont été polarisés à un potentiel $E = + 600$ mV juste avant le dégagement électrocatalytique de l'oxygène pour limiter l'évolution de l'oxygène à la surface.

III.2.3. Polarisation anodique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$. Evolution du potentiel de repos de l'électrode en fonction du taux δ de sur-stoechiométrie en oxygène

La valeur du potentiel E_{OCV} est déterminé après 30 minutes lorsque celui-ci n'évolue quasiment plus en fonction du temps ($\Delta E_{\text{OCV}}/\Delta t \leq 1$ mV/min).

La variation du potentiel de repos (E_{OCV}) des céramiques de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ en fonction du temps de polarisation est représentée à la figure 6. Rappelons que le potentiel de repos caractérise le niveau de Fermi de l'électrode et donc le taux de Ni^{3+} à la surface du matériau. Sa variation rend compte d'une évolution considérable, au moins en surface, de ce taux au cours de l'oxydation électrochimique. Par ailleurs, les résultats d'analyse chimique (Iodométrie et Sel de Mohr) et d'analyse thermogravimétrique des céramiques préparées par voie solide et oxydées par voie électrochimique sont reportés dans le tableau II. Ces résultats montrent une augmentation globale du taux de Ni^{3+} et à fortiori du taux δ de sur-stoechiométrie en oxygène. La figure 7 a représente la variation du taux δ en fonction du temps de polarisation. Dans nos conditions expérimentales le taux δ le plus élevé que nous ayons obtenu est de 0,25. Cette valeur est largement supérieure à celle obtenue habituellement par voie solide (11) :

La variation du potentiel de repos, qui rend compte de l'état d'oxydation en surface du matériau, en fonction du taux δ de sur-stoechiométrie en oxygène est représentée à la figure 7 b. Cette évolution n'est certes pas linéaire mais il n'est pas non plus évident que la position du niveau de Fermi varie linéairement avec δ .

Ainsi la mesure du potentiel de repos E_{OCV} permet-elle de contrôler le taux δ de sur-stoechiométrie en oxygène de la céramique comme ceci a été montré pour diverses phases (24, 25).

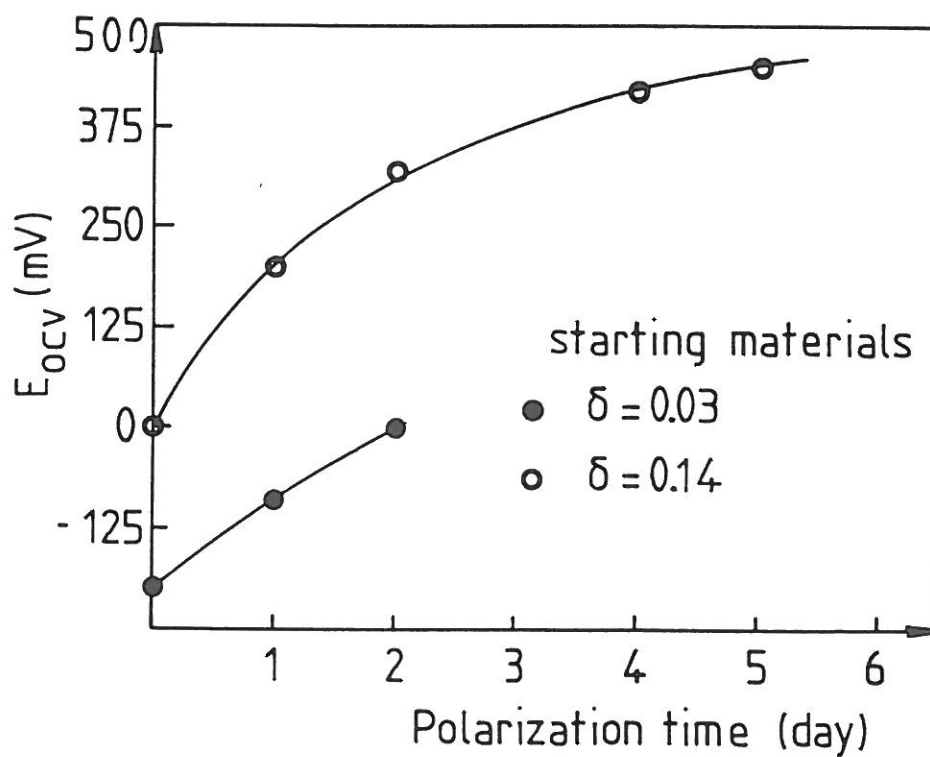


Figure 6 : Evolution du potentiel de repos E_{OCV} en fonction du temps de polarisation des deux matériaux de composition $La_2NiO_{4.03}$ et $La_2NiO_{4.14}$.

Tableau II :
Analyses chimiques des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Dosage iodométrique, Analyse par sel de Mohr, A.T.G.) préparées par voie solide(*) et par voie électrochimique ().**

Dosage iodométrique	Analyse par Sel de Mohr	ATG	Composition
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,74}^{2+}\text{Ni}_{0,26}^{3+}\text{O}_{4,13}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,70}^{2+}\text{Ni}_{0,30}^{3+}\text{O}_{4,15}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,15}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,14}^*$
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,94}^{2+}\text{Ni}_{0,06}^{3+}\text{O}_{4,03}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,90}^{2+}\text{Ni}_{0,10}^{3+}\text{O}_{4,05}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,03}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,03}^*$
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,80}^{2+}\text{Ni}_{0,20}^{3+}\text{O}_{4,10}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,76}^{2+}\text{Ni}_{0,24}^{3+}\text{O}_{4,12}$	-----	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,11}^{**}$
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,74}^{2+}\text{Ni}_{0,26}^{3+}\text{O}_{4,13}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,72}^{2+}\text{Ni}_{0,28}^{3+}\text{O}_{4,14}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,16}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,14}^{**}$
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,70}^{2+}\text{Ni}_{0,30}^{3+}\text{O}_{4,15}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,64}^{2+}\text{Ni}_{0,36}^{3+}\text{O}_{4,18}$	-----	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}^{**}$
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,66}^{2+}\text{Ni}_{0,34}^{3+}\text{O}_{4,17}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,61}^{2+}\text{Ni}_{0,39}^{3+}\text{O}_{4,19}$	-----	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,18}^{**}$
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,57}^{2+}\text{Ni}_{0,43}^{3+}\text{O}_{4,22}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,52}^{2+}\text{Ni}_{0,48}^{3+}\text{O}_{4,24}$	-----	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,22}^{**}$
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,56}^{2+}\text{Ni}_{0,44}^{3+}\text{O}_{4,22}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,49}^{2+}\text{Ni}_{0,51}^{3+}\text{O}_{4,26}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,27}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4,25}^{**}$

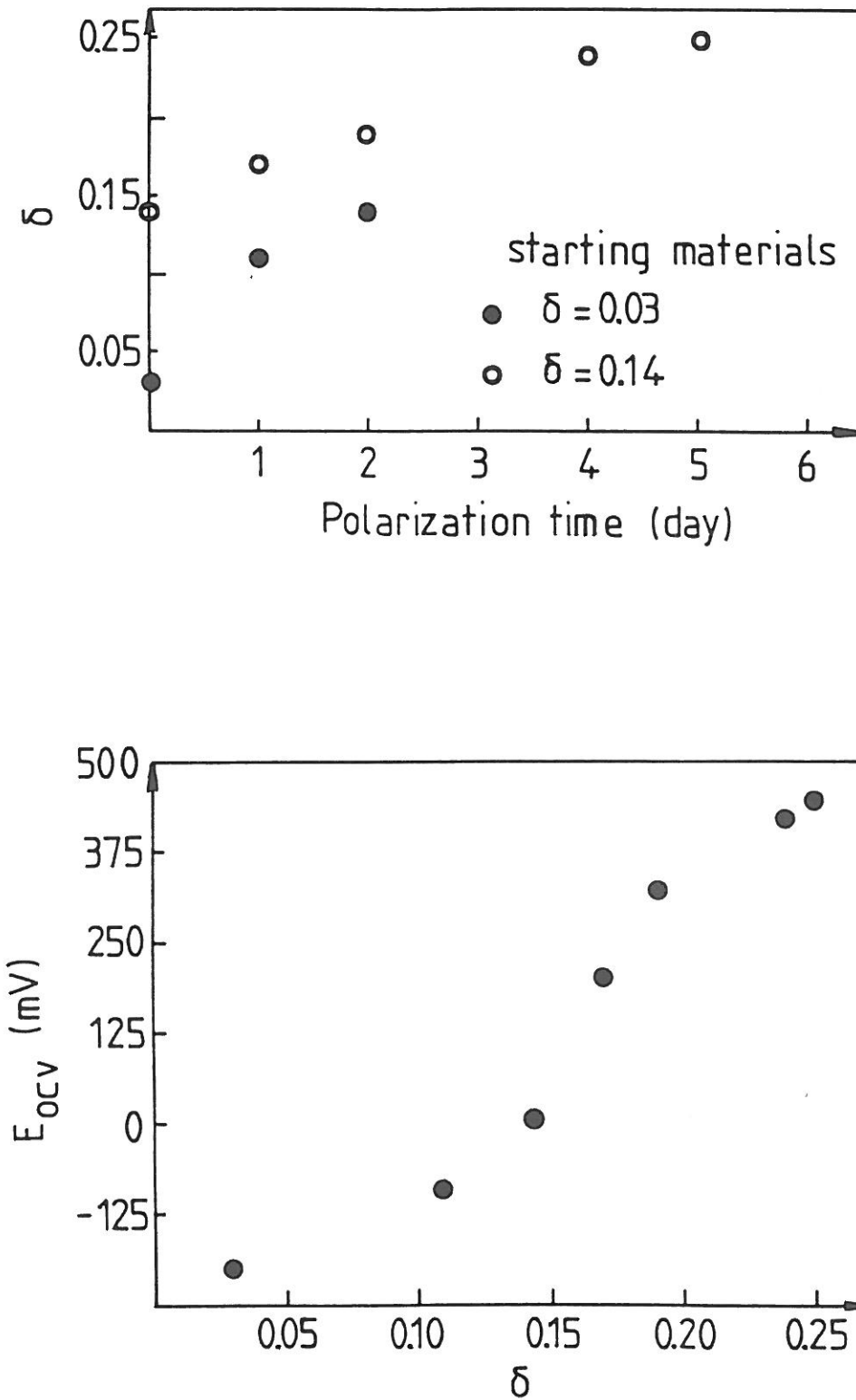


Figure 7 : - a : Variation du taux δ en fonction du temps de polarisation pour les deux matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$.
- b : Variation du potentiel de repos E_{OCV} en fonction du taux δ de surstoechiométrie anionique.

Enfin il faut préciser que les matériaux de compositions intermédiaires ($0.03 \leq \delta \leq 0.11$) correspondant au domaine biphasé décrit par Jorgensen et al. (6) n'ont pas été préparés par voie électrochimique. Notre attention s'est donc portée essentiellement sur la préparation et la caractérisation des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ pour lesquelles $\delta \geq 0.11$.

III.3. EVOLUTION DES PROPRIETES STRUCTURALES DES PHASES $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ EN FONCTION DE δ

III.3.1. Evolution des paramètres cristallins

III.3.1.a Etude par diffraction des rayons X

L'appareillage utilisé est précisé en annexe. Les diffractogrammes de poudres des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ $\delta = (0, 0.11, 0.14, 0.25)$ sont représentés à la figure 8. Ces diagrammes sont enregistrés à vitesse très lente ($0.03^\circ/\text{min}$, $40^\circ \leq 2\theta \leq 66^\circ$). Il faut préciser que les raies sont fines et que les produits restent bien cristallisés après le traitement électrochimique. Les diagrammes sont indexés dans le système orthorhombique. Les paramètres cristallins a, b et c et le volume V sont reportés dans le tableau III. L'évolution des paramètres cristallins en fonction de δ est représentée à la figure 9.

III.3.1.b Evolution de la distorsion orthorhombique en fonction de δ - Effets stériques et électroniques

L'insertion d'oxygène dans le réseau de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ conduit à la formation de deux phases de structure de symétrie orthorhombique (Bmab et Fmmm) si l'on se réfère aux travaux de Jorgensen et al. (4). Sur la figure 9, on constate que la distorsion orthorhombique évolue fortement avec δ . Pour le matériau dont la structure peut être décrite à partir du groupe d'espace Bmab ($0 \leq \delta \leq 0.03$), le paramètre a décroît très rapidement avec δ tandis que b croît lentement. Le matériau dont la structure est décrite à partir du groupe d'espace Fmmm ($\delta \geq 0.11$) présente quant à lui dans tout son domaine un faible écart à la tétragonalité ($a \neq b$). Lorsque δ augmente, les deux paramètres a et b décroissent et la différence (a-b) n'évolue quasiment plus. La symétrie de la structure tend vers une symétrie quadratique.

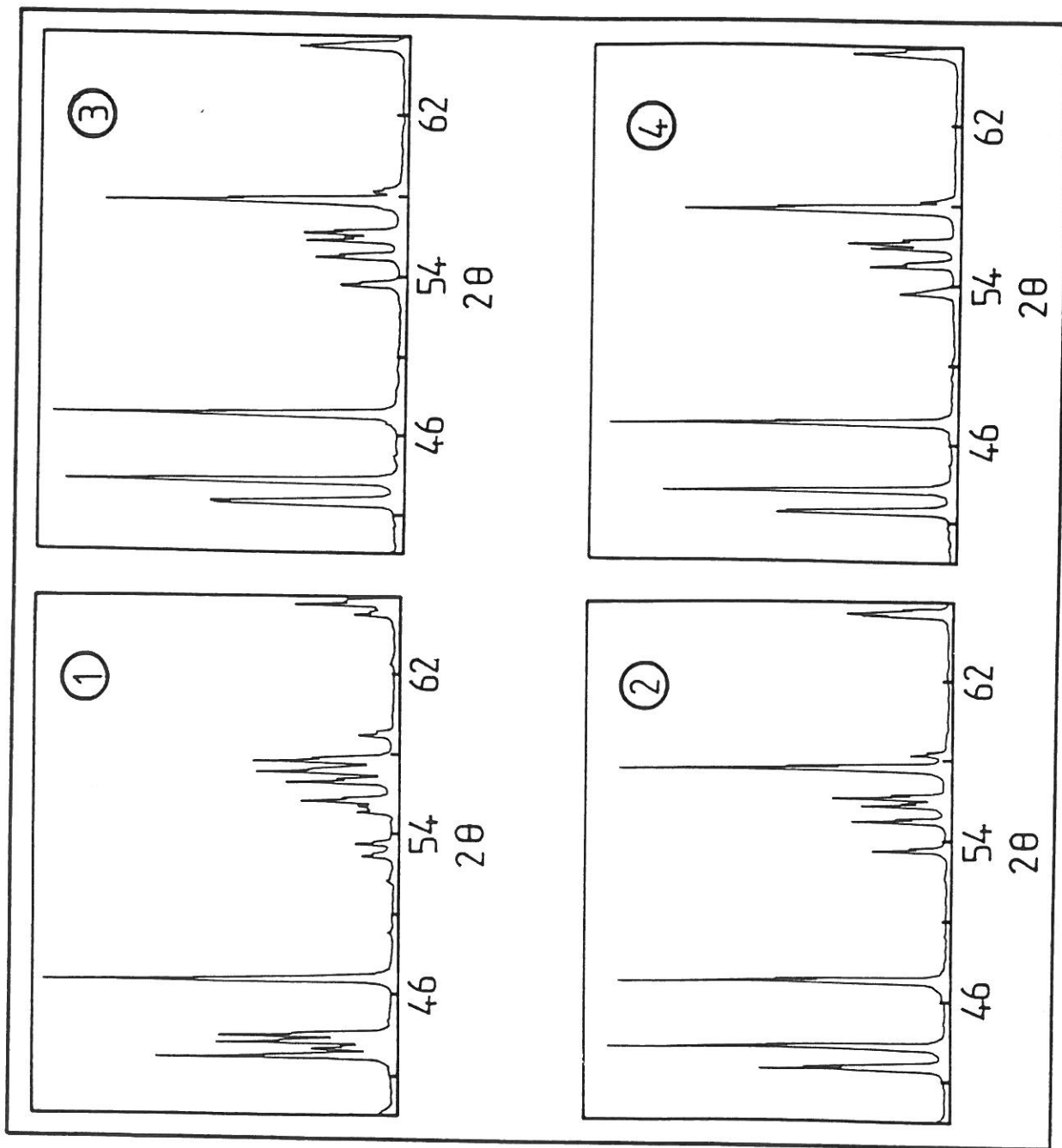


Figure 8 : Diagrammes de diffraction X de $\text{La}_2\text{NiO}_4 + \delta$.

- 1) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ obtenue par voie solide.
- 2) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$ obtenue par voie électrochimique.
- 3) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ obtenue par voie électrochimique.
- 4) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ obtenue par voie électrochimique.

Tableau III:
Paramètres cristallins (symétrie orthorhombique) caractérisant les phases
 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$).

Composition	Symétrie (Groupe d'espace)	Paramètres cristallins (Å)
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$	Orthorhombique (Bmab)	$a = 5,533$ $b = 5,460$ $c = 12,532$ $V = 381.6 \text{ \AA}^3$
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$	Orthorhombique (Bmab)	$a = 5,474$ $b = 5,465$ $c = 12,609$ $V = 377.2 \text{ \AA}^3$
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$	Orthorhombique (Fmmm)	$a = 5,468$ $b = 5,460$ $c = 12,660$ $V = 378.0 \text{ \AA}^3$
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$	Orthorhombique (Fmmm)	$a = 5,465$ $b = 5,458$ $c = 12,681$ $V = 378.3 \text{ \AA}^3$
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$	Orthorhombique (Fmmm)	$a = 5,464$ $b = 5,456$ $c = 12,704$ $V = 378.7 \text{ \AA}^3$
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$	Orthorhombique (Fmmm)	$a = 5,463$ $b = 5,456$ $c = 12,701$ $V = 378.6 \text{ \AA}^3$

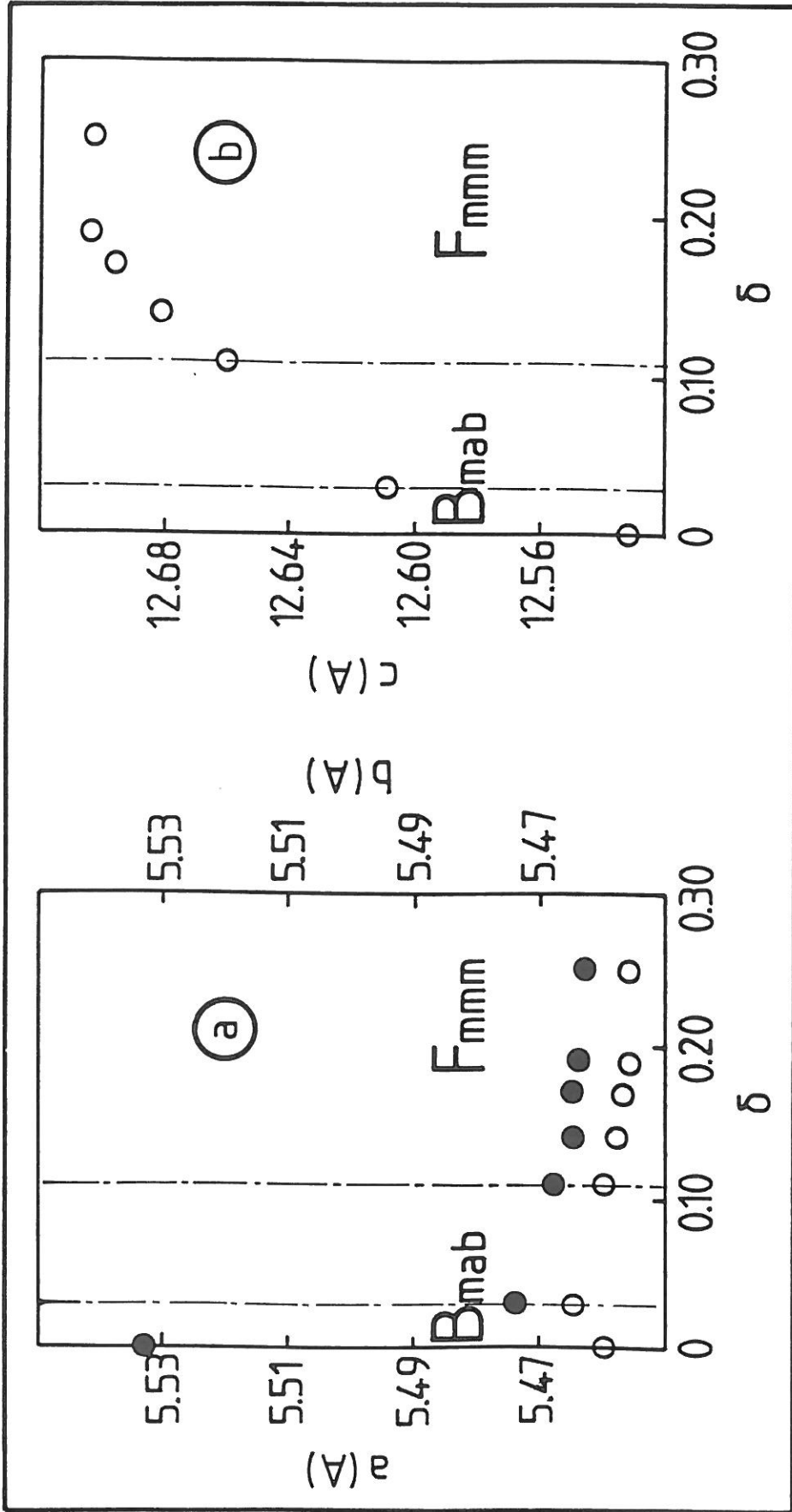


Figure 9 : Evolution des paramètres cristallins (a, b, c) en fonction de δ .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le facteur de tolérance de Goldschmidt traduit l'écart à l'idéalité de la structure de type K_2NiF_4 de symétrie quadratique ($I4/mmm$). Ainsi, dans $La_2NiO_{4.00}$ ($t = 0.885$) (Fig. 10) l'ion La^{3+} de taille trop faible va se rapprocher de quatre atomes d'oxygène O(1) du plan de base pour former 4 liaisons fortes de longueur sensiblement égale à la somme des rayons ioniques $r_{La^{3+}} + r_{O^{2-}}$ ($\bar{d}_{La-O(1)} = 2.60 \text{ \AA}$). L'ion La^{3+} va donc s'éloigner des quatre atomes d'oxygène apicaux O(2) et contracter ainsi quatre liaisons plus faibles ($\bar{d}_{La-O(2)} = 2.785 \text{ \AA}$). La 9^{ème} liaison La-O(2) est très forte ($\bar{d}_{La-O(2)} = 2.35 \text{ \AA}$) entre les feuillets de type perovskite. Elle assure la cohésion de la structure et traduit par ailleurs le caractère acide de l'ion La^{3+} et sa tendance à former un ion complexe LaO^+ . Le rapprochement des couches de type perovskite n'introduit aucune tension particulière dans la structure. Par contre au sein même de ces couches les distances La-O(1) trop faibles imposent au feuillet $(NiO_2)^{2-}$ une compression déstabilisante. Cette contrainte dans le plan (a, b) conduit à un basculement alterné des octaèdres NiO_6 selon une direction $[010]_{orth}$. De ce fait, la structure se décrit dans le système orthorhombique (Bmab, $a > b$). Examinons, à présent, par quels effets à la fois d'origine stérique et électronique, l'oxydation du matériau contribue à la relaxation de la structure.

- Effets stériques :

On peut mentionner deux effets relaxants d'origine stérique qui vont être couplés tout au long de la réaction d'oxydation.

- l'injection de trous dans les feuillets $(NiO_2)^{2-}$ ou l'oxydation de l'ion Ni^{2+} en un ion Ni^{3+} de taille plus faible (augmentation du facteur de tolérance t) qui conduit à un relâchement des contraintes dans le plan (a, b).

- l'intercalation d'espèces oxygénées O(4) dans les feuillets $(La_2O_2)^{2+}$ chargés positivement qui conduit à une augmentation de la coordinence du lanthane, donc de la taille du feuillet $La_2O_{2+\delta}$ et à un relâchement des contraintes dans le plan (a, b).

- Effets électroniques :

D'un point de vue électronique le transfert d'électrons de la bande antiliante $\sigma_{x^2-y^2}$ vers des états d_{z^2} plus localisés peut contribuer aussi à un relâchement des contraintes dans le plan (a, b). Ce transfert va conduire à une élévation des octaèdres NiO_6 le long de l'axe c. Ainsi, on peut mentionner deux types de transfert électronique, l'un d'origine

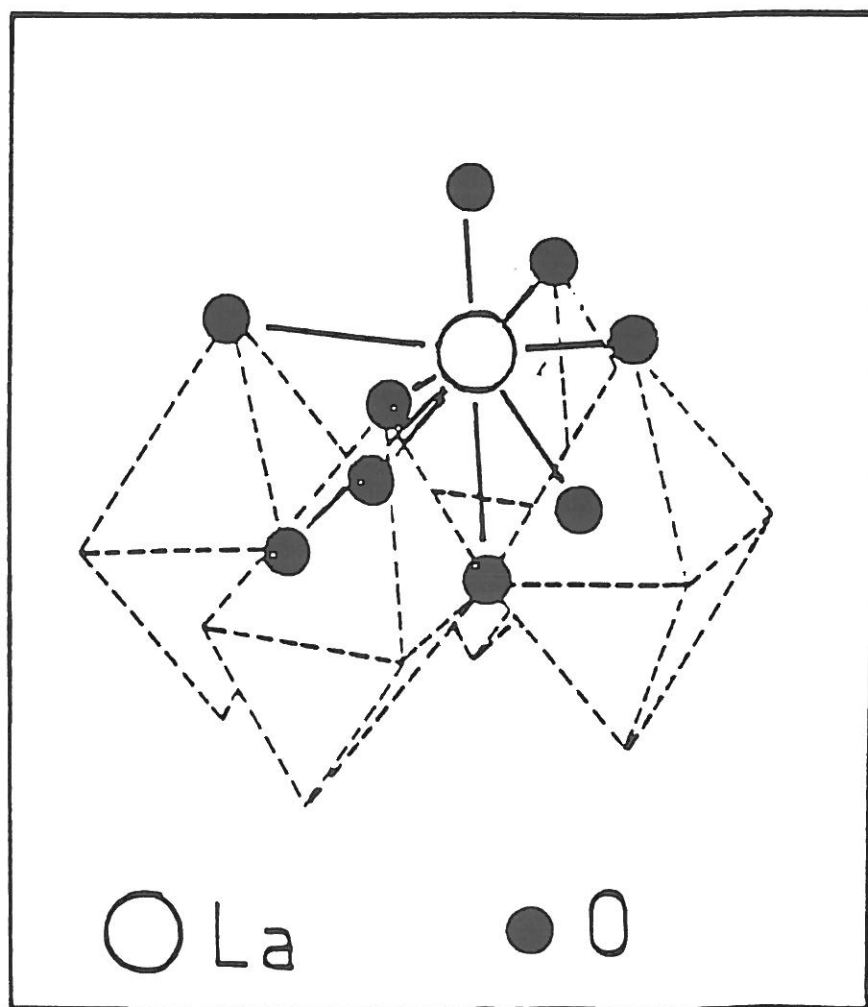
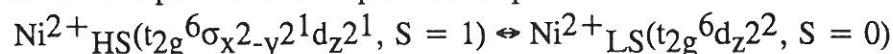


Figure 10 : Environnement du lanthane dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$.

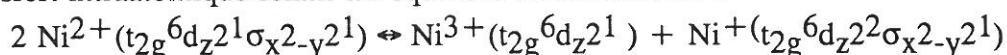
intraatomique, l'autre d'origine interatomique qui peuvent se produire simultanément tout au long de la réaction d'oxydation :

- le transfert intraatomique relatif à l'équilibre de spin

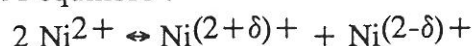


généralement couplés aux phonons et qui conduit à une véritable "respiration" des octaèdres NiO_6 .

- le transfert intraatomique relatif à l'équilibre de dismutation :



ou à l'établissement d'une véritable onde de densité de charges au sein des feuillettes NiO_4 si une partie seulement des électrons est transférée de la bande antiliante $\sigma_{x^2-y^2}^*$ vers des états plus localisés d_z^2 selon l'équilibre :



Singh et al. (20) ont déjà suggéré l'existence de ces deux transferts électroniques dans la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ pour expliquer l'élongation anormale des octaèdres NiO_6 selon l'axe c. En effet, l'ion Ni^{2+} à spin fort dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ ne présente pas d'effet Jahn-Teller alors que les ions $\text{Ni}^{2+}_{\text{LS}}$, $\text{Ni}^{3+}_{\text{LS}}$ et Ni^{+} sont stabilisés dans des environnements octaédriques distordus (D_{4h}).

III.3.1.c Evolution des paramètres cristallins en fonction de δ

L'évolution des paramètres a et b au sein du matériau dont la structure est décrite à partir du groupe d'espace Bmab traduit un redressement brutal des octaèdres NiO_6 que ne peut expliquer simplement l'oxydation partielle (6 % au mieux) du nickel bivalent en nickel trivalent. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence d'un équilibre de spins dynamique, voire statique à plus basse température qui serait responsable de la décroissance de l'orthorhombicité. Cette hypothèse est conforme à l'importante diminution du volume de la maille (tableau III) et à la diminution rapide de la température de Néel T_N avec δ (17). Concernant le matériau dont la structure est décrite à partir du groupe d'espace Fmmm ($\delta \geq 0.11$), il est possible que la relaxation de la contrainte équatoriale provienne des deux effets signalés précédemment :

- l'intercalation d'oxygène dans les feuillettes $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$ (effet stérique)
- l'oxydation de l'ion Ni^{2+} dans les feuillettes $(\text{NiO}_2)^{2-}$ (effets stériques et électroniques).

L'augmentation du paramètre c pour $\delta \leq 0.17$ est liée principalement à l'accroissement de la taille du feuillet $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$ lors de l'intercalation d'oxygène. L'absence d'évolution du paramètre c pour $\delta \geq 0.17$ résulterait de la compensation des effets stériques précédents par des effets d'origine électroniques dans les feuillets $(\text{NiO}_2)^{2-}$ conduisant à la relaxation de la structure.

Il faut mentionner enfin que l'oxydation relativement aisée des phases La_2NiO_4 est vraisemblablement due à la conjugaison des deux effets relaxants d'origine stérique et d'origine électronique (compte tenu de la configuration électronique particulière du cation Ni^{2+} ($3d^8$)).

III.3.2. Evolution des positions atomiques

La localisation des atomes d'oxygène a nécessité une étude par diffraction des neutrons sur poudres de la phase de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ pour laquelle une quantité importante de poudre devait donc être préparée. Dans un premier temps, une céramique de 10 g (\varnothing 32 mm, épaisseur 2 mm) de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ et de bonne tenue mécanique a été élaborée de la façon suivante :

- obtention d'une pastille compactée sous une pression de 1t/cm^2
- traitement thermique à l'air (Fig. 4 b).

Cette céramique a été ensuite polarisée (le contact ohmique était assuré par une pince en acier inoxydable) à 600 mV pendant 15 jours, le potentiel de repos E_{OCV} devenant stable et égal à 450 mV. Le taux de nickel trivalent dans ce matériau (dosage iodométrique) et par sel de Mohr conduit à une composition voisine de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$.

Le diagramme de diffraction de neutrons a été enregistré à la température ambiante à l'aide du spectromètre à haute résolution de l'institut Laüe Langevin de Grenoble en collaboration avec J.L. SOUBEYROUX. Le domaine angulaire s'étend de 13° à 156° en 2θ avec un pas de 0.05° . La longueur d'onde utilisée est de 1.594 \AA .

III.3.2.a Etude par diffraction des Neutrons de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$.

Affinement de la structure par la méthode de Rietveld (groupe d'espace Fmmm)

La définition des paramètres inhérents à la méthode de Rietveld est reportée à l'annexe C. La structure de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 298 \text{ K}$ a été affinée dans le groupe d'espace orthorhombique Fmmm. Rappelons que dans cette hypothèse l'oxygène interstitiel O(4) occupe de façon statistique le site 16 j ($1/4, 1/4, z \approx 0.23$) alors que les atomes d'oxygène apicaux O(2) et O(3) sont répartis respectivement dans les sites 8i ($0, 0, z$) et 32 p (x, y, z) (Fig. 1) (4).

Nous nous sommes donc efforcés d'affiner les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique des sites O(2), O(3) et O(4). Compte tenu des fortes corrélations existant entre ces deux paramètres, tous les affinements ont été effectués en imposant des relations particulières à l'un deux.

Un premier affinement a été conduit en considérant :

- que les positions de tous les atomes, que les facteurs d'agitation thermique du lanthane, du nickel et de l'oxygène O(1) ainsi que les taux d'occupation des sites O(2), O(3) et O(4) sont des variables dans le calcul.

- que les facteurs d'agitation thermique des atomes O(2), O(3) et O(4) sont égaux et considérés comme une seule et unique variable.

Dans ces conditions $B(\text{O}(2)) = B(\text{O}(3)) = B(\text{O}(4)) = 0.70(8) \text{ \AA}^2$ et les taux d'occupation des sites O(2), O(3) et O(4) ainsi affinés sont en bon accord avec la composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ déterminée par analyse chimique (Tableau IV). De plus, l'affinement montre que la présence d'un oxygène en site interstitiel O(4) déplace quatre atomes d'oxygène apicaux de la position O(2) ($0, 0, z$) vers la position O(3) (x, y, z). Ces résultats sont par ailleurs très proches de ceux proposés par Jorgensen et al. (4) dans le cas du matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$. Il faut noter néanmoins que la position de l'oxygène interstitiel ainsi affinée manque de précision ($z = 0.25$ (2)).

Tableau IV :
Affinement initial des paramètres structuraux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (Fmmm)

Groupe d'espace		Fmmm				
Facteurs de confiance (%)		Rp	4.50			
		Rwp	5.76			
		R _I	6.20			
Paramètres cristallins (Å)		a = 5.4644 (1) b = 5.4570 (1) c = 12.7035 (2) V = 378.80 (2) Å ³				
		X	Y	Z	B(Å) ²	n
Positions atomiques	La	0	0	0.3606(1)	0.60(2)	2
	Ni	0	0	0	0.59(2)	1
	O(1)	0.25	0.25	0	0.86(3)	2
	O(2)	0	0	0.1762(4)	0.70(8)	1.12(3)
	O(3)	-0.078(2)	-0.055(2)	0.1680(6)	0.70(8)	0.95(2)
	O(4)	0.25	0.25	0.25(2)	0.70(8)	0.22(1)
Relations particulières		B(O(2)) = B(O(3)) = B(O(4))				

Aussi l'affinement final est conduit en considérant les contraintes suivantes :

- $n(O(3)) = 4 n(O(4))$
- $n(O(2)) + n(O(3)) = 2$
- $B(O(2)) = B(O(3))$.

Les résultats sont reportés dans le tableau V. Il faut noter que le facteur d'agitation thermique de l'oxygène interstitiel est relativement important ($B(O(4)) = 1.7(4)\text{Å}^2$). Cette observation est caractéristique d'un site pour lequel la densité électronique calculée est plus importante que la densité observée pour l'hypothèse considérée. Un tel résultat pourrait aussi traduire la forte mobilité de l'oxygène O(4) dans ce type de matériau. Finalement une très bonne concordance entre les diagrammes calculés et observés a été obtenue (Fig. 11).

Néanmoins il est important de noter que certaines raies de diffraction de faible intensité (marquées d'une flèche à la figure 11) ne sont pas prises en compte dans l'affinement de la structure avec le groupe d'espace Fmmm. Il faut préciser de plus que ces raies ne sont pas d'origine magnétique. En effet, Rodriguez-Carvajal et al. (18) ont montré que les phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta > 0.10$) ne comportent plus d'ordre magnétique tridimensionnel au moins à des températures supérieures à 1.5 K. De plus, comme nous le verrons dans le chapitre V, la susceptibilité magnétique de ce composé suit une loi de Curie-Weiss. L'origine de ces raies de diffraction sera expliquée dans le chapitre IV.

III.3.2.b Evolution des distances interatomiques

Les distances interatomiques déterminées à partir de la structure affinée dans le groupe d'espace Fmmm sont reportées dans le tableau VI. Les distances O(2)-O(3) et O(3)-O(4) n'ont pas été mentionnées car, dans le groupe d'espace Fmmm, l'oxygène étant réparti de façon statistique dans les sites O(2), O(3) et O(4), ces valeurs ne peuvent pas être déterminées. En revanche les autres distances reportées dans le tableau VI illustrent parfaitement la relaxation de la structure au cours de l'oxydation. En effet, l'augmentation de la distance moyenne La-O et la régularité du polyèdre de coordination du lanthane comparée à la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ rendent compte des effets stériques. La diminution de la distance Ni-O(1) est en accord avec l'augmentation du taux de Ni^{3+} dans le matériau. De plus, le déplacement d'environ 0.5 Å de l'oxygène apical O(2) vers les sites O(3) conduit à la formation de deux types d'octaèdres NiO_6 dont l'allongement selon l'axe c est différent ($d_{\text{NiO}(2)}^{\parallel} = 2.242 \text{Å}$, $d_{\text{NiO}(3)}^{\parallel} = 2.194 \text{Å}$).

Tableau V :
Affinement final des paramètres structuraux de La₂NiO_{4.25} (Fmmm)

Groupe d'espace		Fmmm				
Facteurs de confiance (%)		Rp	4.51			
		Rwp	5.78			
		R _I	6.27			
Paramètres cristallins (Å)		a = 5.4644 (1) b = 5.4570 (1) c = 12.7035 (2) V = 378.80 (2) Å ³				
		X	Y	Z	B(Å) ²	n
Positions atomiques	La	0	0	0.3606(1)	0.60(2)	2
	Ni	0	0	0	0.60(3)	1
	O(1)	0.25	0.25	0	0.86(3)	2
	O(2)	0	0	0.1765(4)	0.47(6)	1.03(1)
	O(3)	- 0.073(2)	-0.053(2)	0.1683(6)	0.47(6)	0.97(1)
	O(4)	0.25	0.25	0.246(8)	1.7(4)	0.24(1)
Relations particulières		n(O(3)) = 4n(O(4)) n(O(3)) + n(O(2)) = 2 B(O(2)) = B(O(3))				

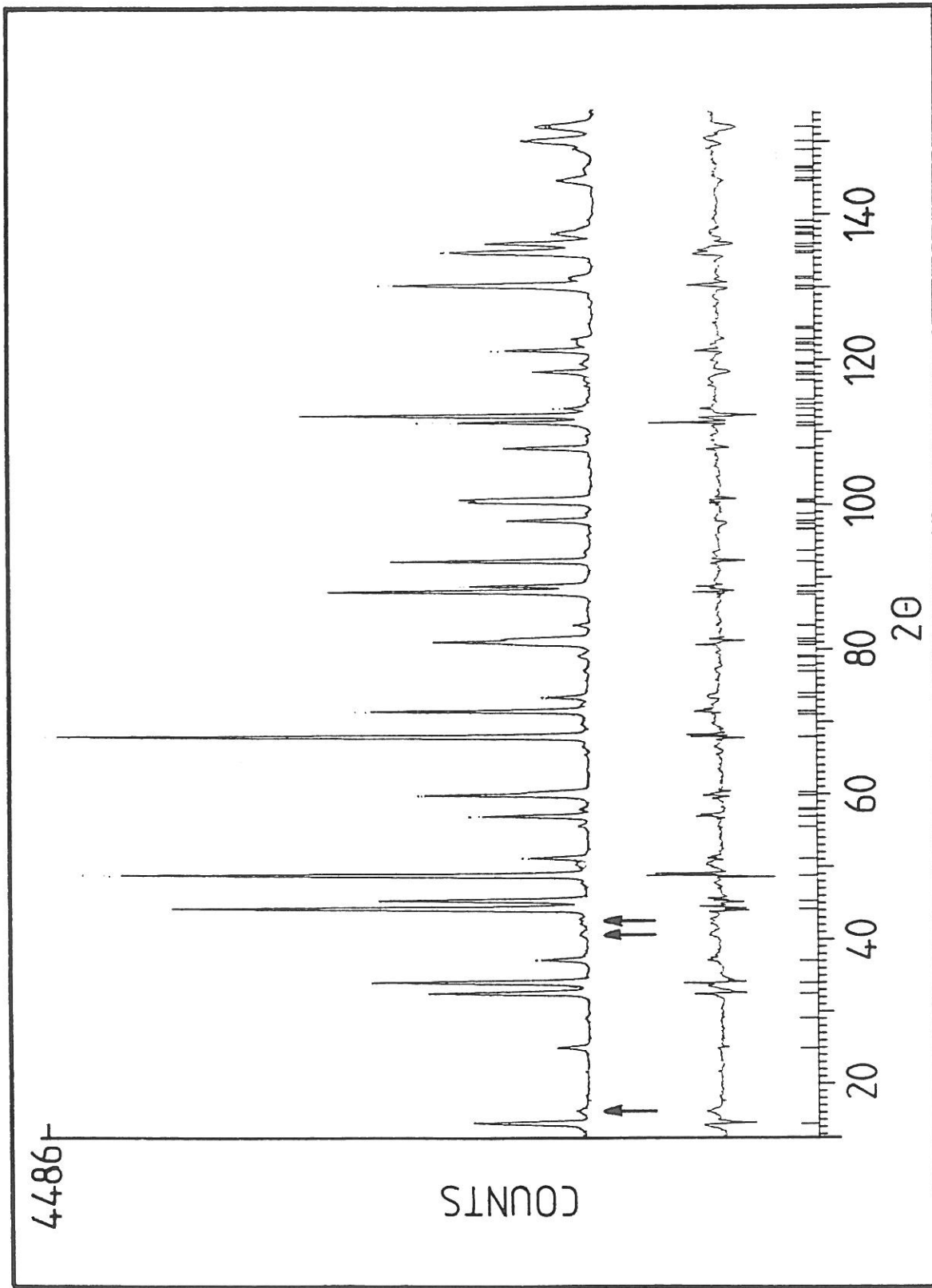


Figure 11 : Diagramme de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (affinement dans le groupe d'espace Fmmm).

Tableau VI :
Distances interatomiques dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (Fmmm), $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ (4) (Fmmm)
et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (4) (Bmab) déduites des structures affinées sur la base des données de
diffraction de neutrons.

		$\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (ce travail)	$\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ (Jorgensen et al.) (4)	$\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (Jorgensen et al.)(4)
Polyèdre LaO_9	La-O(1)	2.624(1) (x 4)	2.628(1) (x 4)	2.538(3) (x 2) 2.654(3) (x 2)
	La-O(2)	2.332(5)	2.375(6)	2.324(4)
		2.771(3) (x 2) 2.768(4) (x 2)	2.769(1) 2.7631(1)	2.789(8) (x 2) 2.569(4) (x 2)
	La-O(3) ^a	2.38(1) - 2.50(2)	2.26(2) - 2.53(3)	
La-O(4) ^a	2.36(1) - 2.41(1)	2.42(2) - 2.47(2)		
Octaèdre NiO_6	Ni-O(1)	1.9306(1) (x 4)	1.9328(1)	1.9486(2) (x 4)
	Ni-O(2)	2.242(3) (x 2)	2.202(6)	2.261(4) (x 2)
	Ni-O(3)	2.19(1) (x 2)		
distance O(1)-O(n)	O(1)-O(1)	2.728(1) (x 2)	2.7307(1) (x 2)	2.7328(1) (x 2)
		2.732(1) (x 2)	2.7361(1) (x 2)	2.7785(7) (x 2)
	O(1)-O(2)	2.958(2) (x 4)	2.930(5) (x 4)	2.972(4) (x 2) 2.994(1) (x 2)
	O(1)-O(3) ^a	2.58(1)-2.97(2)	2.56(1)-2.95(2)	

a) Seules les distances les plus courtes et les plus longues ont été reportées.

III.4. CONFIGURATION ELECTRONIQUE DU NICKEL DANS $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$

III.4.1. Etude par RPE de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$

Ces mesures ont été effectuées à $T = 4.2 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ en collaboration avec J.M. Dance. Les paramètres inhérents à la R.P.E. sont précisés à l'annexe C.

Aucun signal n'a été observé pour les matériaux dont le taux δ de sur-stoechiométrie anionique est inférieur à 0.25. L'absence de raie de R.P.E. pour ces composés pourrait être due à l'existence d'interactions antiferromagnétiques au sein des feuillettes NiO_4 qui conduiraient à un élargissement et à un aplatissement de la raie. Pour la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$, on obtient par contre un signal intense (largeur de raie, $\Delta H_{pp} = 550 \text{ G}$) et anisotrope ($g_{//} > g_{\perp}$) aussi bien à 4.2 K qu'à 298 K (Fig. 12 a).

Les valeurs de $g_{//}$ et g_{\perp} correspondant au signal R.P.E. enregistré à $T = 298 \text{ K}$ de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ ont été déterminées à partir de la comparaison des spectres expérimental et simulé (Fig. 12 b). Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$g_{//} = 2.33 \pm 0.05 \text{ et } g_{\perp} = 2.03 \pm 0.02 \text{ (}\Delta H_{pp} = 550 \pm 20 \text{ G).}$$

Le facteur \bar{g} moyen vaut donc $\bar{g} = (g_{//} + 2g_{\perp})/3 = 2.13$.

III.4.2. Discussion

Ce signal ne peut être attribué ni à des ions O^- ni à des ions O^{2-} car dans ce cas la raie de R.P.E. serait plus étroite et la distribution isotrope. A titre d'exemple, les valeurs des facteurs g des ions O^- déterminés dans des verres et celles des ions O^{2-} dans des fluorophosphates (26) sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} g_{//} (\text{O}^-) = 2.07 & g_{\perp} (\text{O}^-) = 2.002 \\ g_{//} (\text{O}^{2-}) = 2.05 & g_{\perp} (\text{O}^{2-}) = 2.001 \end{array}$$

Ainsi, ce signal est vraisemblablement dû à un ion de transition paramagnétique en l'occurrence du nickel dans une configuration électronique particulière. La largeur de la raie ($\Delta H_{pp} = 550 \text{ G}$) rend compte de l'existence de fortes interactions Ni-Ni au sein du matériau. A $T = 4.2 \text{ K}$, la raie s'élargit et le spectre R.P.E. correspond vraisemblablement

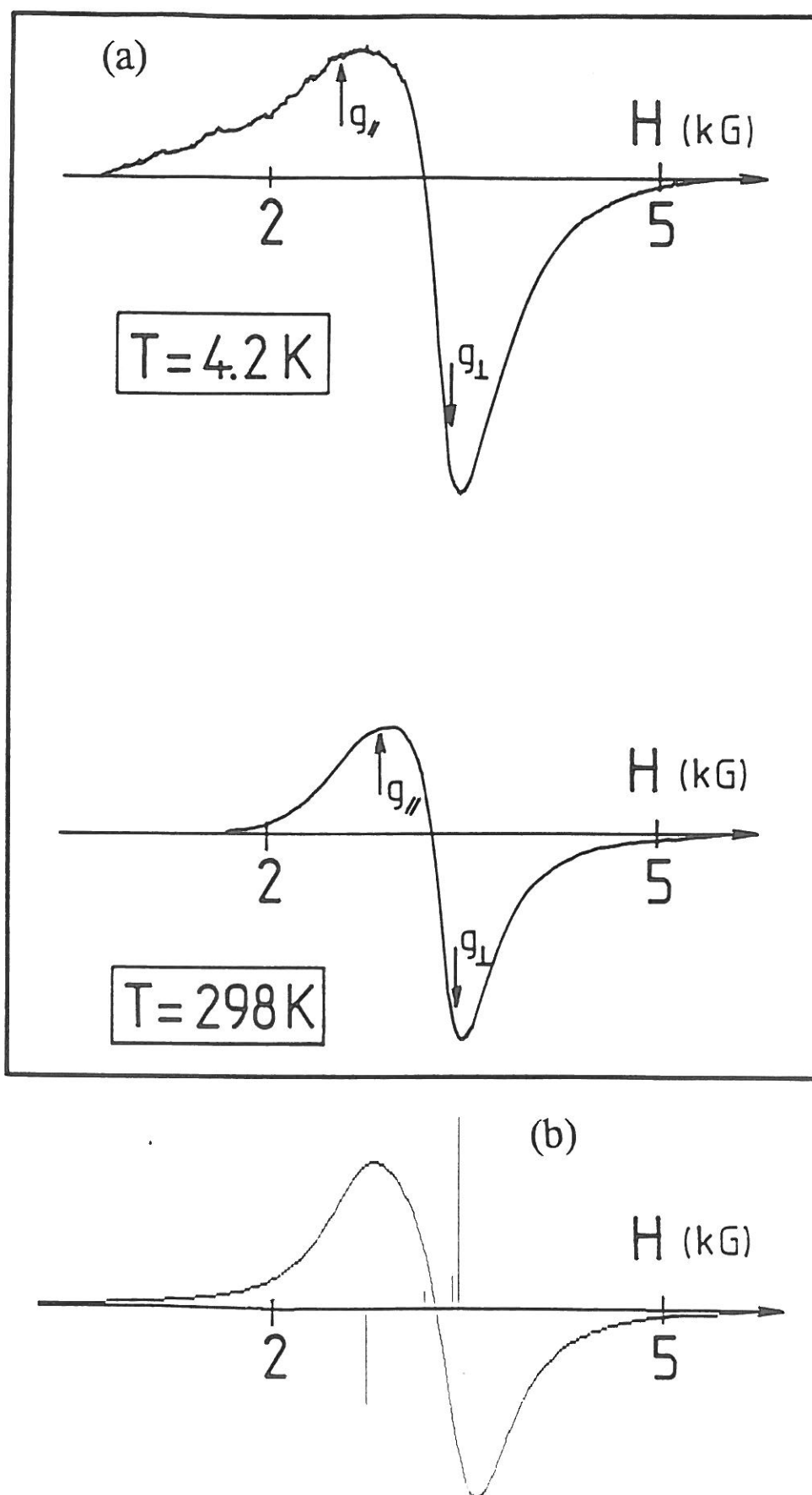


Figure 12 : - a : Spectres R.P.E. expérimentaux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$.
 - b : Spectre R.P.E. simulé.

à la somme de plusieurs contributions relatives à des ions nickels dans des configurations électroniques différentes.

Les résultats de R.P.E. obtenus pour la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ peuvent donner lieu à diverses interprétations.

Les valeurs calculées de $g_{//} = 2.33 > g_{\perp} = 2.03$ sont caractéristiques d'un ion de transition paramagnétique possédant un électron célibataire dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Ceci conduit à supposer l'existence soit de Ni^{3+} à spin faible dans une configuration $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1$ au sein d'un octaèdre aplati d'ion O^{2-} , soit de Ni^+ dans une configuration $t_{2g}^6 d_z^2 d_{x^2-y^2}^1$. Cette configuration électronique du nickel trivalent a été observée par R.P.E. dans la phase $\text{SrNdAl}_{0.93}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_4$ (27) et sa formation résulterait de la compétition de plusieurs liaisons. Les valeurs obtenues de $g_{//}$ et g_{\perp} ($g_{//} = 2.25$, $g_{\perp} = 2.05$) sont proches de nos valeurs expérimentales.

Le nickel monovalent en site octaédrique allongé a été mis en évidence par R.P.E. dans le composé $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}$ (28) et les valeurs de $g_{//}$ et g_{\perp} obtenues sont les suivantes : $g_{//} = 2.53$ et $g_{\perp} = 2.10$.

Néanmoins il faut préciser que la relaxation des électrons étant plus rapide dans l'orbitale d_z^2 que dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ les raies relatives aux ions $\text{Ni}^{3+}_{\text{LS}}$ ($t_{2g}^6 d_z^2$) et $\text{Ni}^{2+}_{\text{HS}}$ ($t_{2g}^6 d_z^2 d_{x^2-y^2}^1$) sont plus larges et les intensités plus faibles que celles relatives à un ion possédant un électron célibataire dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Ainsi, le signal de R.P.E. de l'ion paramagnétique dont les caractéristiques sont celles exposées ci-dessus va masquer partiellement les raies relatives aux ions $\text{Ni}^{3+}_{\text{LS}}$ ($t_{2g}^6 d_z^2$) et $\text{Ni}^{2+}_{\text{HS}}$. Il est donc raisonnable de supposer que le spectre de R.P.E. observé est la superposition de plusieurs signaux correspondants à des ions de différentes configurations électroniques.

Par ailleurs, le signal R.P.E. observé pourrait aussi correspondre à du nickel trivalent à spin faible au sein d'un octaèdre allongé ($t_{2g}^6 d_z^2$) mais dans une configuration antiferrodistorsive (Fig. 13). Dans ce cas, les valeurs de g expérimentales ne correspondent plus à $g_{//}$ et g_{\perp} définis pour l'ion isolé.

$$\text{Ainsi } g_{//\bar{c}} = g_{\perp} \text{ et } g_{\perp c} = 1/2 (g_{//} + g_{\perp}).$$

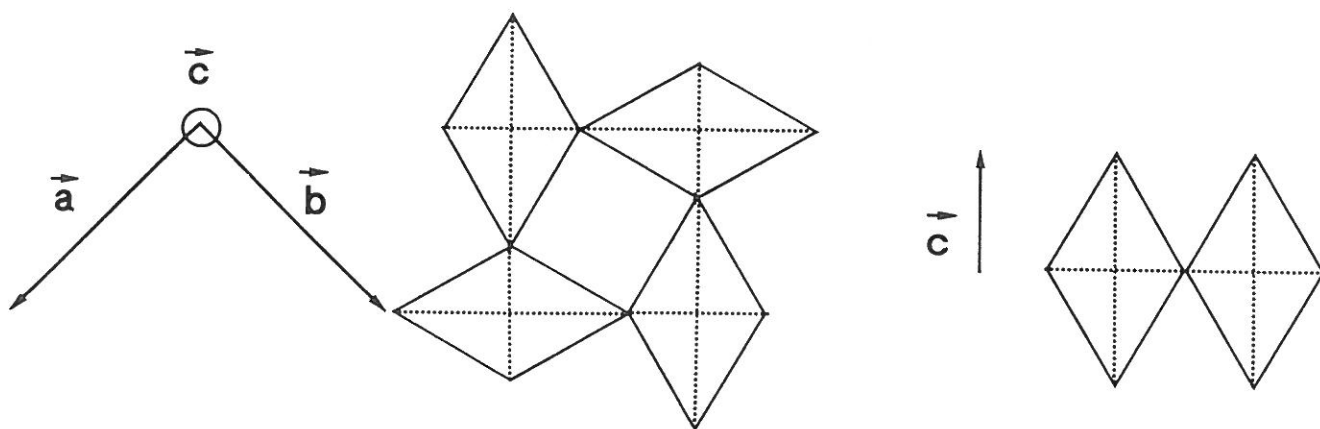


Figure 13 : Configuration antiferrodistorsive.

Cependant, les résultats expérimentaux conduisent à des valeurs de $g_{//}$ et g_{\perp} incohérentes ($g_{//} < 2$). L'hypothèse du nickel trivalent en site octaédrique allongé et en configuration antiferrodistorsive doit être rejetée.

III.5. CONCLUSIONS

Sur la base des résultats de R.P.E., nous retiendrons deux hypothèses :

- l'existence de nickel trivalent dans une configuration électronique $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1$ au sein d'un octaèdre aplati d'ions O^{2-} .

En effet, les résultats de diffraction de neutrons montrent que l'intercalation d'oxygène O(4) dans les couches (La_2O_2) (effet stérique) provoque un déplacement de l'oxygène apical O(2) dans les sites O(3) qui s'accompagne d'une diminution de la distance Ni-O apicale ($d_{Ni-O(3)} < d_{Ni-O(2)}$). Néanmoins ce déplacement est insuffisant et aucun aplatissement flagrant de l'octaèdre selon l'axe c n'est observé. Nous rappelons que l'affinement de la structure dans le groupe d'espace Fmmm reste cependant un affinement moyen.

- l'existence de nickel monovalent dans une configuration électronique $t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$ au sein d'un octaèdre allongé d'ions O^{2-} .

Ces résultats démontrent une nouvelle fois les grandes potentialités de l'oxydation par voie électrochimique qui a permis d'étendre le domaine de non-stoechiométrie anionique des matériaux de composition $La_2NiO_{4+\delta}$ tout en contrôlant la valeur du taux δ par la mesure du potentiel de repos.

D'autre part, l'évolution des paramètres cristallins avec δ a été expliquée en termes d'effets stériques et d'effets électroniques. La caractérisation d'une nouvelle phase de composition $La_2NiO_{4.25}$ par diffraction de neutrons et par R.P.E. illustre parfaitement les effets relaxants qui apparaissent dans ces structures. Toutefois, une incertitude demeure quant au signal R.P.E. observé à 4.2 K et à 298 K pour cette phase.

L'affinement moyen de la structure dans le groupe d'espace Fmmm ne nous permet pas de trancher entre ces deux hypothèses. De plus, l'existence de raies de diffraction de faible intensité qui ne s'indexent pas dans le système orthorhombique, nous conduit à rechercher une nouvelle maille pour décrire la structure de ce matériau. Cette étude fait l'objet du chapitre IV.

BIBLIOGRAPHIE
CHAPITRE III

- (1) J. BEILLE, R. CABANEL, C. CHAILLOUT, B. CHEVALIER, G. DEMAZEAU, F. DESLANDES, J. ETOURNEAU, P. LEJAY, C. MICHEL, J. PROVOST, B. RAVEAU, A. SULPICE, J.L. THOLENCE and R. TOURNIER
C.R. Acad. Sci. Paris, 304 Série II, 1097 (1987).
- (2) A. WATTIAUX, J.C. PARK, J.C. GRENIER and M. POUCHARD
C.R. Acad. Sci. Paris, 310 Série II, 1047-1052 (1990).
- (3) B. DABROWSKI, J.D. JORGENSEN, D.G. HINKS, S. PEI, D.R. RICHARDS, H.B. VANFLEET and D.L. DOCKER
Physica C, 162-164, 99 (1989).
- (4) J.D. JORGENSEN, B. DABROWSKI, S. PEI, D.R. RICHARDS and D.G. HINKS
Phys. Rev., B40, 2187 (1989).
- (5) C. CHAILLOUT, S.V. CHEONG, Z. FISK, M.S. LEHMANN, M. MAREZIO, B. MOROSIN and J.E. SCHIRBER
Physica C, 158, 183 (1989).
- (6) J.D. JORGENSEN, D. DABROWSKI, S. PEI, D.G. HINKS, C. SODERHOLM, B. MOROSIN, J.E. SCHIRBER, E.L. VENTURINI and D.S. GINLEY
Phys. Rev., B38, 11337 (1988).
- (7) A. BIANCONI, A. CONGIU-CASTALLANO, M. DE SANTIS, P. DELAGU, A. GARGANO and R. GIORDI
Solid State Comm., 63, 1135 (1987).
- (8) J. DRENNAN, C.P. TAVARES and B. CH. STEELE
Mat. Res. Bull., 17, 621 (1982).

- (9) R.R. SCHATMAN and J.M. HONIG
Mat. Res. Bull., 24, 1375-1383 (1989).
- (10) T. NAKAMURA, G. PETZOW and L. J. GAUCKLER
Mat. Res. Bull., 14, 649-659 (1979).
- (11) Z. HIROÏ, T. OBATA, M. TAKANO, Y. BANDO, Y. TAKEDA and
O. YAMAMOTO
Phys. Rev., B41, 11665 (1990).
- (12) A. RABENEAU and P. ECKERLIN
Acta Cryst., 11, 304 (1958).
- (13) P. GANGULY and C.N.R. RAO
Mat. Res. Bull., 8, 405 (1973).
- (14) R. BENLOUCIF, N. NGUYEN, J.M. GRENACHE and B. RAVEAU
J. Phys. Chem. Solids, 50, 435 (1989).
- (15) J.M. BASSAT, J.P. LOUP and P. ODIER
E. MRS Strasbourg (1991).
- (15 bis) P. ODIER, M. LEBLANC and J. CHOISNET
Mat. Res. Bull., 21, 787 (1986).
- (16) J.B. GOODENOUGH
Mat. Res. Bull., 8, 423-432 (1973).
- (17) T. FRELTOFT, .D.J. BUTTREY, G. AEPPLI, D. VAKNIN and G. SHIRANE
Phys. Rev.B, 44 n°10, 5046 (1991).
- (18) J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M.T. FERNANDEZ-DIAZ and J.L. MARTINEZ
J. Phys. Condens. Matter., 3, 3215 (1991).

- (19) X. GRANADOS, X. BAMLE, M. MEDARDE, X. OBRADORS,
J. FONTCUBERTA, J. RODRIGUEZ, M. VALLET, J. GONZALEZ,
J. ALONSO, M.J. SAYAGUES.
J. Less. Common Metals, 164 et 165, 853 (1990).
- (20) K.K. SINGH, P. GANGULY and J.B. GOODENOUGH
J. Sol. State Chem., 52, 254-273 (1984).
- (21) D.J. BUTTREY, J.M. HONIG and C.N.R. RAO
J. Sol. State Chem., 64, 287-295 (1986).
- (22) K. YAMADA, T. OMATA, K. NAKAJIMA, S. HOSOYA, T. SUMIDA
and Y. ENDOH
Physica C, 191, 15-22 (1992).
- (23) A. WATTIAUX
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1985).
- (24) N. LAGUEYTE
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1992).
- (25) F. ARROUY
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1992).
- (26) J.H. LONSFORD and J.P. JAYNE
The J. Chem. Phys., 44, 1487 (1966).
- (27) P. GANGULY
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1984).
- (28) M.O.M. O'BRIEN
Proc. Roy. Soc., A281, 323 (1964).

Chapitre IV

**ORDRE DE L'OXYGENE INTERCALE
DANS LE RESEAU La_2NiO_4**

Dans l'affinement de la structure de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à partir du groupe d'espace Fmmm, l'oxygène inséré O(4) occupe de façon statistique le site 16j ($1/4, 1/4, z \approx 0.25$). Cependant, compte tenu du taux δ de sur-stoechiométrie anionique obtenu, cette phase pourrait comporter un ordre de l'oxygène intercalé susceptible d'influencer les propriétés physico-chimiques de ce matériau. L'observation au microscope électronique à transmission (M.E.T.) de ce composé a permis de répondre à cette question.

Dans un premier temps, nous montrerons comment l'étude par M.E.T. nous a conduit à proposer une nouvelle maille. La structure cristalline a été par la suite affinée par la méthode de Rietveld sur la base des données de diffraction des neutrons à 9 K et 298 K. Dans un deuxième temps, à partir de ce nouvel affinement et des distances interatomiques ainsi déterminées, nous discuterons la nature des espèces insérées et la configuration électronique du nickel dans ce matériau.

Enfin, nous verrons comment sur la base des résultats relatifs à $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$, l'étude par M.E.T. des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta < 0.25$) a permis de proposer un modèle structural rendant compte de l'ordre de l'oxygène intercalé dans ces matériaux.

IV.1. ORDRE DE L'OXYGENE INTERCALE DANS LA PHASE $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ ($\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$)

IV.1.1. Etude par microscopie électronique à transmission (M.E.T.) - Détermination d'une nouvelle maille et du mode de réseau

Cette étude a été réalisée au laboratoire en collaboration avec F. WEILL et B. DARRIET. Une méthode d'indexation des clichés de diffraction électronique qui conduit à la détermination de mailles cristallines est précisée à l'annexe C.

Les observations sont faites à basse température ($T \approx 100$ K) pour s'affranchir d'une éventuelle réduction du composé sous le faisceau d'électrons et dans les conditions de vide poussé de la colonne du microscope ($P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ Pa). Les diagrammes de diffraction obtenus par la méthode dite de sélection d'aire et par rotations successives de l'échantillon autour d'un axe cristallographique sont représentés à la figure 1.

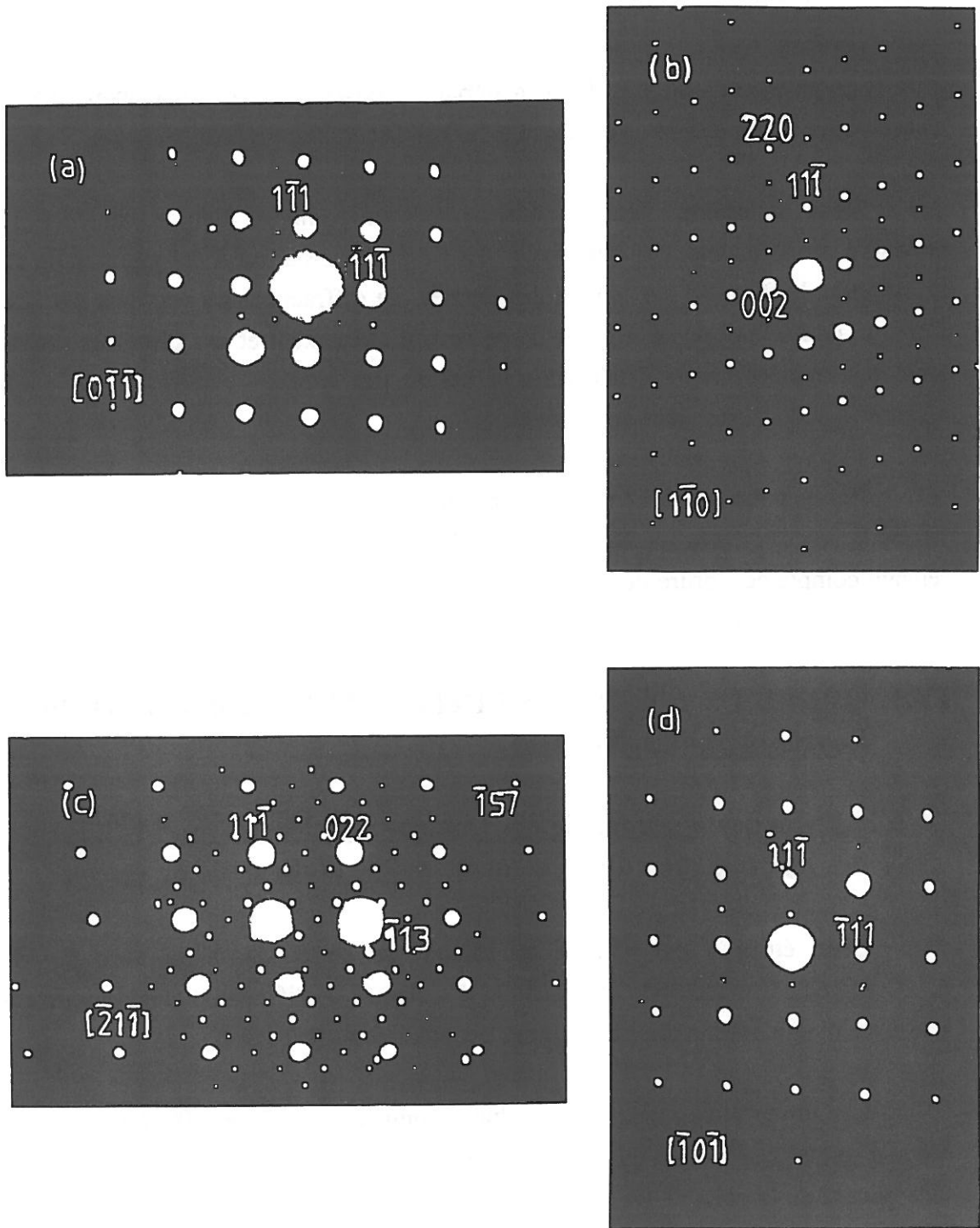


Figure 1 : Diagrammes de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$.

Tous les clichés de diffraction comportent à la fois :

- des réflexions intenses attribuables au réseau de base de symétrie orthorhombique.
- des réflexions de faible intensité qui ne s'indexent pas à partir du groupe d'espace Fmmm ou de tout autre groupe orthorhombique. Ces réflexions, caractéristiques d'une surstructure, sont situées à égales distances ou non des taches principales suivant une même direction cristallographique.

Il convient en outre de remarquer que les diagrammes de diffraction relatifs à $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$, exempt d'oxygène additionnel et qui s'indexent à partir du groupe d'espace Bmab, ne comportent aucune tache de faible intensité comme ceux décrits précédemment pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (Fig. 2). Leur existence est donc probablement liée à la présence d'oxygène intercalé. Il faut noter cependant que ces réflexions apparaissent moins nettement à la température ambiante. Cette diminution d'intensité pourrait être liée à la mobilité de l'oxygène intercalé au sein du matériau comme l'ont déjà suggéré Hiroï et al. (1) et Otero-Diaz et al. (2).

IV.1.1.a Détermination d'une maille simple

Il s'agit dans une première étape de déterminer une maille simple qui va décrire la totalité du réseau réciproque (R-R).

Les trois vecteurs de plus petit module dans le R-R et indépendants les uns des autres sont en général choisis pour caractériser une maille simple.

Le premier vecteur \bar{a}_{tr}^* dont le module est le plus faible dans le R-R est donné par la relation suivante : $\bar{a}_{\text{tr}}^* = 1/4 \bar{g}[022]_0$, compte tenu de l'existence de trois taches de surstructure à égale distance les unes des autres et situées entre l'origine du R-R et le noeud $[022]_0$ du réseau orthorhombique de base.

Les deux autres vecteurs \bar{b}_{tr}^* et \bar{c}_{tr}^* permettant de décrire la totalité du réseau réciproque, sont donnés par les relations suivantes liant ces vecteurs avec ceux du réseau orthorhombique : $\bar{b}_{\text{tr}}^* = 1/2 \bar{g}[11\bar{1}]_0$ et $\bar{c}_{\text{tr}}^* = 1/2 \bar{g}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_0$. Ces trois vecteurs forment bien une base dont la symétrie est triclinique. C'est la plus petite maille qui permet d'indexer la totalité du R-R.

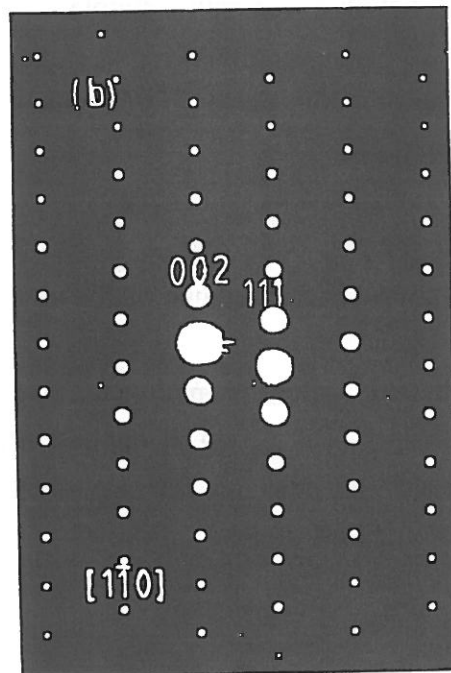
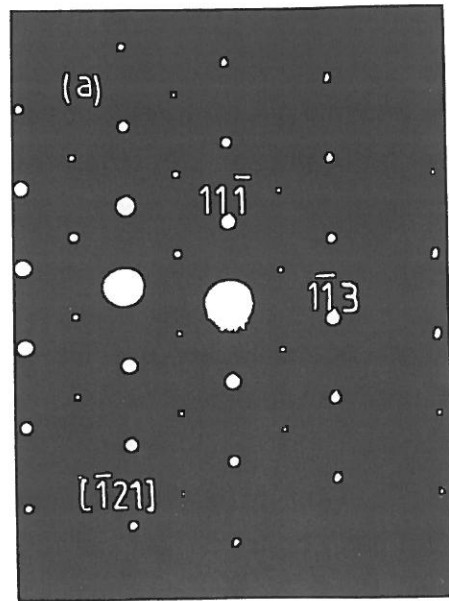


Figure 2 : Diagrammes de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$.

La maille triclinique ainsi déterminée se déduit de la maille orthorhombique par la relation matricielle suivante dans le réseau réciproque :

$$\begin{pmatrix} a_{tr}^* \\ b_{tr}^* \\ c_{tr}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2/4 & 2/4 \\ 1/2 & 1/2 & \bar{1}/2 \\ \bar{1}/2 & 1/2 & \bar{1}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_o^* \\ b_o^* \\ c_o^* \end{pmatrix}$$

$$Q_{tr}$$

Exprimée dans le réseau réel, cette expression devient :

$$(a_{tr}, b_{tr}, c_{tr}) = (a_o, b_o, c_o) \begin{pmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1/2 & 1/2 \\ 1 & \bar{1}/2 & \bar{1}/2 \end{pmatrix}$$

$$P_{tr} = Q_{tr}^{-1}$$

Les paramètres cristallins et le volume de cette maille sont ainsi calculés :

$$\begin{aligned} a_{tr} &= 13.81 \text{ \AA} & \alpha &= 76.67^\circ \\ b_{tr} &= 8.81 \text{ \AA} & \beta &= 122.67^\circ \\ c_{tr} &= 8.81 \text{ \AA} & \gamma &= 122.67^\circ \end{aligned}$$

Notons que le volume de la maille triclinique est le double du volume de la maille orthorhombique ($V_{tr} = \det(P_{tr})$. $V_o = 2.V_o$).

IV.1.1.b Détermination d'une maille multiple

Une deuxième étape a consisté à rechercher une maille multiple de la maille triclinique afin de décrire la structure de $La_2NiO_{4.25}$ à partir d'un groupe d'espace plus symétrique.

A cet effet, le vecteur \bar{a}_{tr}^* de la maille triclinique ($\bar{c}_{m}^* = \bar{a}_{tr}^*$) qui constitue le vecteur de plus petit module du réseau réciproque a été conservé comme vecteur de base. Il s'agit donc de rechercher des vecteurs de base perpendiculaires à \bar{c}_{m}^* . La différence vectorielle ($\bar{b}_{tr}^* - \bar{c}_{tr}^*$), égale au vecteur \bar{a}_o^* de la maille orthorhombique est précisément orthogonale au vecteur $\bar{g}[022]_o$ et donc à \bar{c}_{m}^* . Elle constituera par conséquent la direction du second vecteur de base \bar{b}_{m}^* . L'existence d'une tache de surstructure à mi-distance de l'origine du R-R et du noeud (200) du réseau orthorhombique nous conduit à la relation suivante : $\bar{b}_{m}^* = 1/2\bar{a}_o^*$. Il est impossible de déterminer un troisième axe cristallographique perpendiculaire simultanément aux deux autres et d'en déduire ainsi une

maille multiple de symétrie orthorhombique. Nous avons été amenés à choisir un troisième vecteur \vec{a}_m^* orthogonal à \vec{b}_m^* , en l'occurrence le vecteur \vec{c}_o^* de la maille orthorhombique.

La maille ainsi déterminée est de symétrie monoclinique et la relation liant cette maille à la maille orthorhombique peut s'exprimer dans le réseau réciproque sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} a_m^* \\ b_m^* \\ c_m^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_o^* \\ b_o^* \\ c_o^* \end{pmatrix}$$

$$Q_m$$

Les paramètres cristallins et le volume de la maille monoclinique sont calculés à partir des relations suivantes dans le réseau réel :

$$(a_m, b_m, c_m) = (a_o, b_o, c_o) \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$P_m = Q_m^{-1}$$

$$a_m = 13.81 \text{ \AA} \quad b_m = 10.92 \text{ \AA} \quad c_m = 10.91 \text{ \AA} \quad \beta = 123.2^\circ$$

Nous notons que le volume de la maille monoclinique est le double de celui de la maille triclinique.

$$(V_m = \det(P_m) \cdot V_o = 4 V_o = 2 V_{tr})$$

L'indexation des diagrammes de diffraction dans le système monoclinique se déduit de celle dans le système orthorhombique par la relation :

$$(h_m, k_m, l_m) = (h_o, k_o, l_o) P_m$$

Une représentation partielle du réseau réciproque de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ est donnée à la figure 3.

L'indexation conduit à la règle d'extinction : $h_m + k_m = 2n$ qui caractérise un réseau de Bravais base centrée de type C.

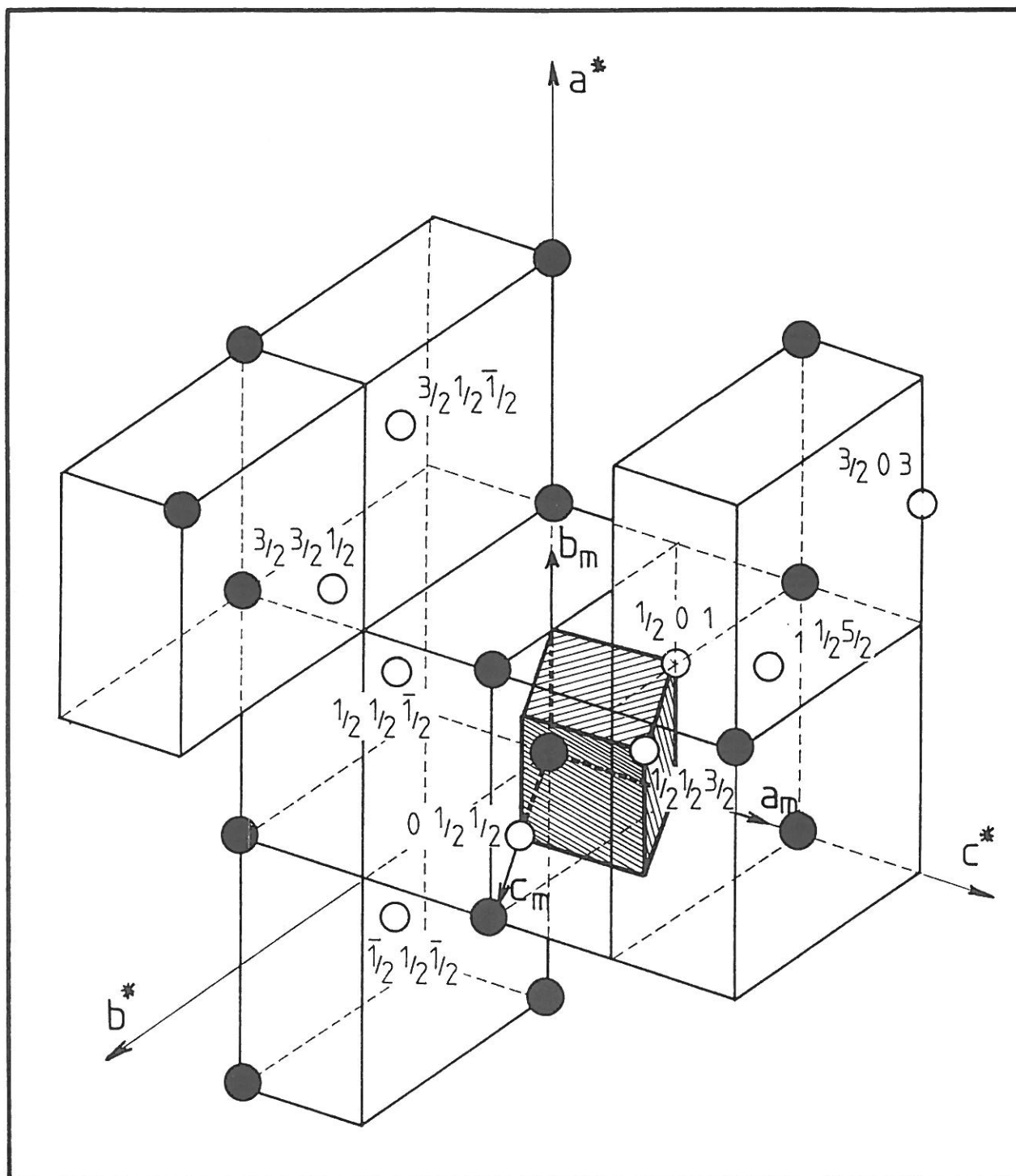


Figure 3 : Représentation partielle du réseau réciproque de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$.

IV.1.2. Affinement de la structure monoclinique à T = 9 K et à T = 298 K à partir des données de diffraction de neutrons - Choix d'un groupe d'espace

Tout d'abord, il faut noter que les raies de diffraction de faible intensité qui ne s'indexaient pas dans le système orthorhombique (Cf. Chapitre III) sont parfaitement expliquées avec la maille monoclinique décrite ci-dessus (Tableau I). A titre d'exemple, les réflexions $(1/2, 1/2, 3/2)_O$ et $(\bar{1}/2, 1/2, 3/2)_O$ indexées dans le réseau orthorhombique et observés aussi bien sur les clichés de diffraction électronique (Fig. 1) que sur les diagrammes de diffraction de neutrons, correspondent aux réflexions $(111)_m$ et $(\bar{1}\bar{1}1)_m$ dans la maille monoclinique. Il existe cinq groupes d'espace de symétrie monoclinique ayant un réseau de Bravais de type C : C2, Cm, C2/m, Cc et C2/c. Compte tenu de l'existence des réflexions $(h0l, l \neq 2n)$, les groupes Cc et C2/c doivent être rejetés.

Les coordonnées cartésiennes des atomes dans la maille monoclinique se déduisent de celles dans le réseau orthorhombique par la relation :

$$\begin{pmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \end{pmatrix}$$

Afin de décrire l'ordonnement des atomes d'oxygène intercalés O_I dans $La_2NiO_{4,25}$ à partir de l'une des trois hypothèses structurales C2, Cm, ou C2/m les positions des atomes O_I sont calculées, connaissant leurs sites dans le réseau orthorhombique. Ces calculs conduisent à la détermination du taux d'occupation des sites de l'oxygène O_I dans les trois hypothèses.

Ainsi, en considérant que l'oxygène intercalé O_I se positionne dans les sites $16j$ $(1/4, 1/4, z)$ de la maille orthorhombique (Fmmm), la figure 4 représente les diverses positions des atomes O_I dans les trois structures décrites à partir des trois groupes d'espace C2, Cm et C2/m.

Dans le groupe centrosymétrique C2/m, le taux d'occupation du site de l'oxygène intercalé O_I dans $La_2NiO_{4,25}$ est de 50 % alors que tous les sites O_I sont occupés dans les structures décrites à partir des groupes non-centrosymétriques C2 et Cm.

Les positions des atomes correspondants aux trois groupes d'espace C2, Cm et C2/m sont reportées dans le tableau II.

Tableau I :
 Indexation du diagramme de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$
 dans les deux systèmes monoclinique et orthorhombique.

h k l MONOCLINIQUE	h k l ORTHORHOMBIQUE	d_{hkl}	I_{obs}
200	002	6.3517	471
111	1/2 1/2 3/2	5.7035	61
20 $\bar{2}$		5.0159	
002	011	5.0109	13
31 $\bar{1}$	1/2 $\bar{1}$ /2 5/2	4.2469	4
22 $\bar{2}$		3.6953	
02 $\bar{2}$	111	3.6934	119
022		3.6934	
400	004	3.1759	3
42 $\bar{2}$		2.8545	
222	113	2.8518	581
040	200	2.7325	
20 $\bar{4}$	020	2.7281	788
13 $\bar{3}$	3/2 3/2 1/2	2.5608	7
240	202	2.5101	
404		2.5079	
004	022	2.5054	217
51 $\bar{3}$	1/2 $\bar{3}$ /2 7/2	2.5027	
331	3/2 1/2 7/2	2.5022	
33 $\bar{3}$	3/2 $\bar{3}$ /2 3/2	2.4636	6
22 $\bar{4}$	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 0	2.4409	13
60 $\bar{2}$	0 $\bar{1}$ 5	2.3045	10
133	3/2 3/2 5/2	2.2954	20
60 $\bar{3}$	0 $\bar{3}$ /2 9/2	2.2317	13
511	1/2 1/2 11/2	2.2123	14
53 $\bar{1}$	3/2 $\bar{1}$ /2 9/2	2.1867	
313	1/2 3/2 9/2	2.1838	17
62 $\bar{2}$		2.1234	
422	115	2.1215	841
600	006	2.1173	
44 $\bar{2}$	2 $\bar{1}$ 3	2.1168	668
242	211	2.1157	
440	204	2.0713	
60 $\bar{4}$		2.0708	709
204	024	2.0680	
35 $\bar{1}$	5/2 1/2 5/2	1.9751	
620	106	1.9743	23
51 $\bar{5}$	1/2 $\bar{5}$ /2 5/2	1.9734	

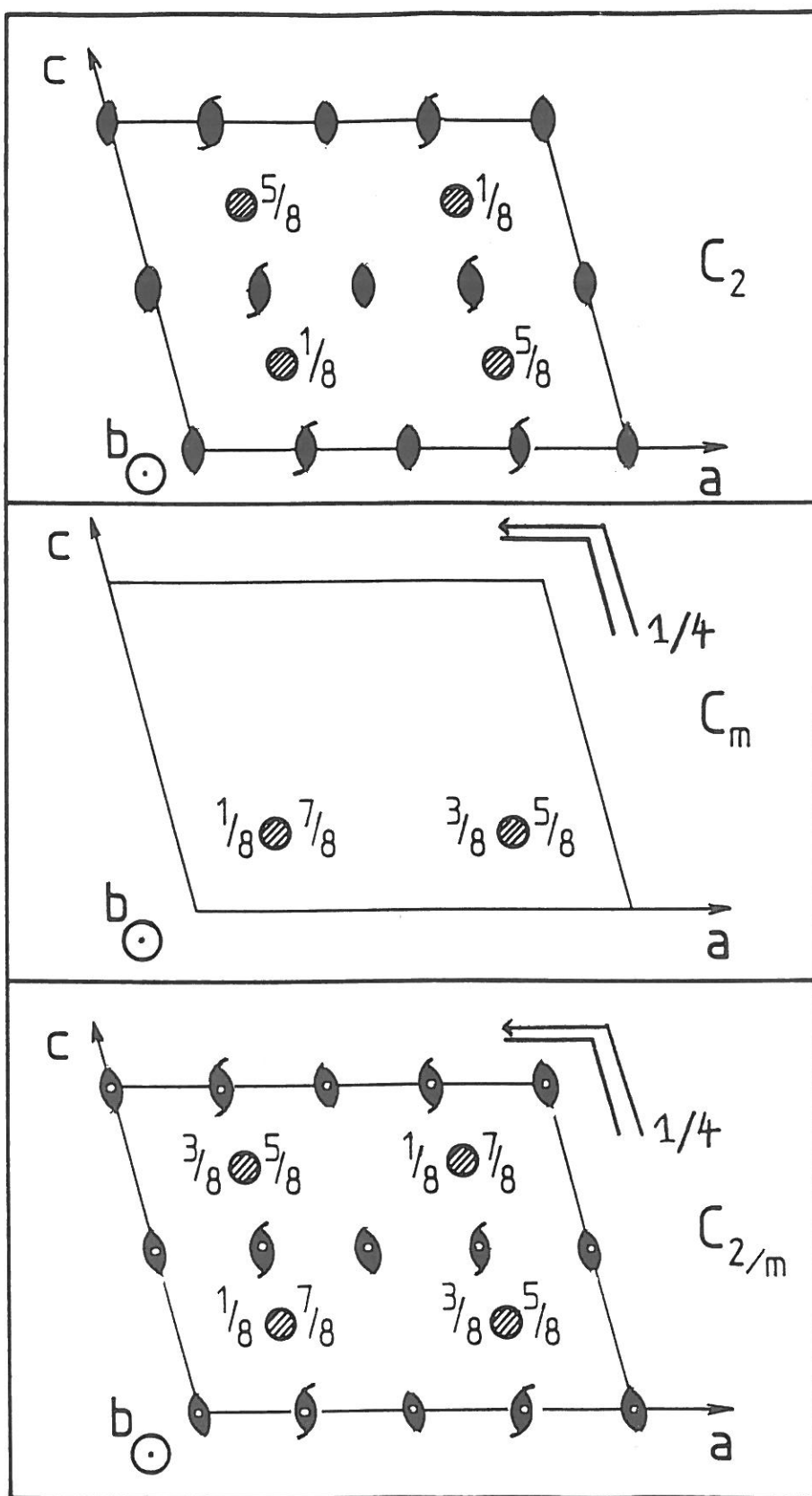


Figure 4 : Positions des atomes O_I dans les trois structures décrites à partir des 3 groupes d'espaces C_2 , C_m et $C_{2/m}$.

Tableau II :
 Positions des atomes dans la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$
 décrite à partir des trois groupes d'espace C2, Cm et C2/m.

Groupe d'espace	Atomes	Nombre d'atomes dont les coordonnées sont affinées	Multiplicité	Positions de Wyckoff
C2	La	8	4c	x, y, z
	Ni	2	2a	0, y, 0
		2	2b	0, y, 1/2
		2	4c	x, y, z
	O _{xy}	8	4c	x, y, z
	O _z	8	4c	x, y, z
O _I	1	4c	x, y, z	
Cm	La	8	2a	x, 0, z
		4	4c	x, y, z
	Ni	4	2a	x, 0, z
		2	4c	x, y, z
	O _{xy}	8	4c	x, y, z
	O _z	8	2a	x, 0, z
4		4c	x, y, z	
O _I	1	4c	x, y, z	
C2/m	La	4	4i	x, 0, z
		2	8j	x, y, z
	Ni	1	2a	0, 0, 0
		1	2b	0, 1/2, 0
		1	2c	0, 0, 1/2,
		1	2d	0, 1/2, 1/2
		1	8j	x, y, z
	O _{xy}	4	8j	x, y, z
O _z	4	4i	x, 0, z	
	8	8j	x, y, z	
O _I	1	8j (50 %)	x, y, z	

Afin de déterminer l'hypothèse la plus probable, l'affinement de la structure par la méthode de Rietveld a été conduit en considérant :

- que toutes les positions atomiques sont des variables dans le calcul,
- que les taux d'occupation des sites sont fixés,
- que les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes de lanthane d'une part et de tous les atomes de nickel d'autre part sont égaux. De plus, trois autres facteurs d'agitation thermique correspondant aux oxygènes apicaux O_z , aux oxygènes O_{xy} dans les plans (NiO_2) et à l'oxygène intercalé O_I ont été affinés.

Les résultats des affinements à $T = 9\text{ K}$ et à $T = 298\text{ K}$ sont reportés dans les tableaux III, IV et V. Des représentations partielles ($13^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) des diagrammes de diffraction des neutrons déterminés à $T = 9\text{ K}$ et à $T = 298\text{ K}$ sont données aux figures 5 a-b, 6 a-b et 7 a-b. Les structures décrites à partir des 3 groupes d'espace C2, Cm et C2/m sont représentées aux figures 8 a-b-c. Les facteurs de confiance ainsi que le nombre de paramètres affinés sont donnés dans le tableau VI. Les valeurs de ces facteurs montrent que l'hypothèse structurale C2 semble être la mieux adaptée. Néanmoins, compte tenu à la fois du faible écart entre ces valeurs et du nombre important de paramètres affinés, des tests sont nécessaires afin de justifier le choix d'une hypothèse structurale. Nous avons donc effectué trois tests significatifs et complémentaires.

IV.1.2.a Test n° 1 : Calcul des facteurs de confiance réduits : R^*_I

Un facteur de confiance réduit R^*_I a été calculé en ne tenant compte que d'un certain nombre de raies de diffraction de faible intensité non prises en compte dans l'affinement de la surstructure dans le groupe d'espace Fmmm. Ces réflexions sont donc caractéristiques de l'ordre de l'oxygène intercalé dans ces matériaux. Les valeurs des facteurs de confiance déterminées à partir des intensités calculées et observées à 9 K pour les trois hypothèses structurales C2, Cm et C2/m sont reportées dans le Tableau VII. Le calcul ayant été effectué sur un petit nombre de raies de faible intensité, les valeurs obtenues demeurent importantes. Toutefois, ce test suggère que les groupes C2 et Cm sont les plus représentatifs de l'ordre de l'oxygène intercalé.

Tableau III :
Affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$
dans le groupe d'espace $C2$.

Température	$\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17} \text{ C2 } 300\text{K}$				$\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17} \text{ C2 } 9\text{K}$			
Paramètres de maille (Å)	a = 13.8326 (3) b = 10.9300 (2) c = 10.9125 (2) $\beta = 113.309^\circ$ (2)				a = 13.7923 (3) b = 10.9101 (2) c = 10.8919 (2) $\beta = 113.320^\circ$ (2)			
Atomes	X	Y	Z	B(Å ²)	X	Y	Z	B(Å ²)
La (1)	0.636 (1)	0.005 (1)	0.822 (1)	0.46 (4)	0.639 (1)	0.000 (1)	0.821 (1)	0.15 (4)
La (2)	0.362 (1)	0.006(1)	0.682 (1)	0.46 (4)	0.362 (1)	-0.002(1)	0.680 (1)	0.15 (4)
La (3)	0.147(1)	0.002(1)	0.326 (1)	0.46 (4)	0.151 (1)	0.005 (1)	0.331 (1)	0.15 (4)
La (4)	0.865 (1)	0.000	0.186 (1)	0.46 (4)	0.867 (1)	0.000	0.184 (1)	0.15 (4)
La (5)	0.363(1)	0.248 (1)	0.933 (1)	0.46 (4)	0.357 (1)	0.245 (1)	0.926 (1)	0.15 (4)
La (6)	0.639 (1)	0.2500	0.567 (1)	0.46 (4)	0.631 (1)	0.25	0.565 1)	0.15 (4)
La (7)	0.147 (1)	0.261 (1)	0.078 (1)	0.46 (4)	0.142 (1)	0.256 (1)	0.075 (1)	0.15 (4)
La (8)	0.862 (1)	0.255 (1)	0.436 (1)	0.46 (4)	0.863 (1)	0.249 (1)	0.439 (1)	0.15 (4)
Ni (1)	0	0.001 (1)	0	0.45 (4)	0	0.007 (1)	0	0.18 (4)
Ni (2)	0	0.506 (1)	0	0.45 (4)	0	0.500 (1)	0	0.18 (4)
Ni (3)	0	0.003 (1)	0.5	0.45 (4)	0	-0.001(1)	0.5	0.18 (4)
Ni (4)	0	0.505 (1)	0.5	0.45 (4)	0	0.500 (1)	0.5	0.18 (4)
Ni (5)	-0.006(1)	0.257 (1)	0.744 (1)	0.45 (4)	0.005 (1)	0.256 (1)	0.748 (1)	0.18 (4)
Ni (6)	-0.004(1)	0.750 (1)	0.253 (1)	0.45 (4)	0.000 (1)	0.746 (1)	0.256 (1)	0.18 (4)
O _{xy} (1)	-0.010(1)	0.130 (1)	0.870 (1)	0.51 (5)	-0.023(1)	0.133 (1)	0.858 1)	0.25 (6)
O _{xy} (2)	0.500 (1)	0.132 (1)	0.880 (1)	0.51 (5)	0.493 (1)	0.125 (1)	0.875 (1)	0.25 (6)
O _{xy} (3)	-0.003(1)	0.381 (1)	0.877 (1)	0.51 (5)	-0.006 1)	0.378 (1)	0.875 (1)	0.25 (6)
O _{xy} (4)	0.488 (1)	0.374 (1)	0.873 (1)	0.51 (5)	0.496 (1)	0.372 (1)	0.877 (1)	0.25 (6)
O _{xy} (5)	-0.006 1)	0.126 (1)	0.622 (1)	0.51 (5)	-0.010 1)	0.121 (1)	0.618 (1)	0.25 (6)
O _{xy} (6)	0.486(1)	0.133(1)	0.617 (1)	0.51 (5)	0.504 (1)	0.132 (1)	0.631 (1)	0.25 (6)
O _{xy} (7)	0.013 (1)	0.375 (1)	0.636 (1)	0.51 (5)	0.008 (1)	0.375 (1)	0.631 (1)	0.25 (6)
O _{xy} (8)	0.486(1)	0.382 (1)	0.615 (1)	0.51 (5)	0.495 (1)	0.374 (1)	0.622 (1)	0.25 (6)
O _z (1)	0.827(2)	-0.012(1)	0.915 (2)	0.94 (8)	0.823 (2)	-0.019 (1)	0.897 (2)	0.74 (8)
O _z (2)	0.173 (2)	0.018 (1)	0.599 (2)	0.94 (8)	0.175 (2)	0.011 (1)	0.600 (2)	0.74 (8)
O _z (3)	0.322 (2)	0.008 (1)	0.410 (2)	0.94 (8)	0.324 (2)	0.015 (1)	0.418 (2)	0.74 (8)
O _z (4)	0.674 (2)	0.012 (1)	0.084 (2)	0.94 (8)	0.674 (2)	0.003 (1)	0.080 (2)	0.74 (8)
O _z (5)	0.174 (2)	0.256 (1)	0.839 (2)	0.94 (8)	0.173 (2)	0.254 (1)	0.828 (2)	0.74 (8)
O _z (6)	0.831 (2)	0.282 (1)	0.689 (2)	0.94 (8)	0.832 (2)	0.272 (1)	0.657 (2)	0.74 (8)
O _z (7)	0.336 (2)	0.288 (1)	0.131 (2)	0.94 (8)	0.337 (2)	0.286 (1)	0.124 (2)	0.74 (8)
O _z (8)	0.673 (2)	0.289 (1)	0.314 (2)	0.94 (8)	0.672 (2)	0.280 (1)	0.316 (2)	0.74 (8)
O _I	0.741 (3)	0.139 (3)	0.754 (3)	2.6 (5)	0.743 (3)	0.134 (3)	0.754 (3)	2.0 (4)

Tableau IV :
Affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$
dans le groupe d'espace Cm.

Température	$\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ Cm 300K				$\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ Cm 9K			
Paramètres de maille (Å)	a = 13.8326 (3) b = 10.9300 (2) c = 10.9125 (2) $\beta = 113.309^\circ$ (2)				a = 13.7923 (3) b = 10.9101 (2) c = 10.8919 (2) $\beta = 113.320^\circ$ (2)			
Atomes	X	Y	Z	B(Å ²)	X	Y	Z	B(Å ²)
La (1)	0.637	0	0.817	0.42(4)	0.636	0	0.817	0.14(4)
La (2)	0.362(2)	0	0.680(3)	0.42(4)	0.373(2)	0	0.677(2)	0.14(4)
La (3)	0.134(2)	0	0.316(3)	0.42(4)	0.148(3)	0	0.324(3)	0.14(4)
La (4)	0.859(2)	0	0.164(3)	0.42(4)	0.866(3)	0	0.174(2)	0.14(4)
La (5)	0.345(2)	0	0.164(3)	0.42(4)	0.358(2)	0	0.173(3)	0.14(4)
La (6)	0.637(2)	0	0.311(3)	0.42(4)	0.648(3)	0	0.316(3)	0.14(4)
La (7)	0.846(2)	0	0.669(3)	0.42(4)	0.850(2)	0	0.661(3)	0.14(4)
La (8)	0.130(2)	0	0.798(3)	0.42(4)	0.136(3)	0	0.803(1)	0.14(4)
La (9)	0.354(2)	0.242(1)	0.913(2)	0.42(4)	0.361(2)	0.247(1)	0.920(2)	0.14(4)
La (10)	0.633(2)	0.248(1)	0.561(2)	0.42(4)	0.638(2)	0.248(1)	0.556(2)	0.14(4)
La (11)	0.633(2)	0.242(1)	0.057(2)	0.42(4)	0.645(2)	0.243(1)	0.066(2)	0.14(4)
La (12)	0.359(2)	0.247(1)	0.429(2)	0.42(4)	0.368(2)	0.250(1)	0.431(2)	0.14(4)
Ni (1)	-0.008(1)	0	-0.012(1)	0.31(5)	0.004(1)	0	-0.004(2)	0.21(4)
Ni (2)	-0.013(1)	0.5	-0.016(2)	0.31(5)	0.004(1)	0.5	-0.005(2)	0.21(4)
Ni (3)	-0.004(1)	0	0.494(2)	0.31(5)	0.000(1)	0	0.487(2)	0.21(4)
Ni (4)	0.006(1)	0.5	0.506(2)	0.31(5)	0.004(1)	0.5	0.500(2)	0.21(4)
Ni (5)	0.002(1)	0.256(1)	0.740(2)	0.31(5)	0.008(1)	0.255(1)	0.740(2)	0.21(4)
Ni (6)	-0.001(1)	0.251(1)	0.296(2)	0.31(5)	0.006(1)	0.250(1)	0.251(2)	0.21(4)
O _{xy} (1)	-0.022(2)	0.129(1)	0.865(2)	0.43(6)	-0.011(2)	0.127(1)	0.870(2)	0.17(6)
O _{xy} (2)	0.500(2)	0.125(1)	0.874(2)	0.43(6)	0.506(2)	0.123(1)	0.874(2)	0.17(6)
O _{xy} (3)	0.003(2)	0.126(1)	0.125(3)	0.43(6)	0.018(2)	0.132(2)	0.131(2)	0.17(6)
O _{xy} (4)	0.503(1)	0.127(2)	0.115(2)	0.43(6)	0.514(2)	0.127(2)	0.870(2)	0.17(6)
O _{xy} (5)	-0.006(1)	0.722(2)	0.614(3)	0.43(6)	0.002(2)	0.122(2)	0.612(3)	0.17(6)
O _{xy} (6)	0.521(2)	0.133(1)	0.693(3)	0.43(6)	0.522(2)	0.137(2)	0.636(3)	0.17(6)
O _{xy} (7)	-0.003(2)	0.124(1)	0.365(2)	0.43(6)	0.005(2)	0.127(1)	0.369(2)	0.17(6)
O _{xy} (8)	0.498(2)	0.117(2)	0.363(2)	0.43(6)	0.512(2)	0.117(2)	0.369(2)	0.17(6)
O _z (1)	0.820(3)	0	0.920(4)	1.44(9)	0.826(3)	0	0.927(4)	1.15(9)
O _z (2)	0.162(3)	0	0.573(4)	1.44(9)	0.175(3)	0	0.582(4)	1.15(9)
O _z (3)	0.821(3)	0	0.407(4)	1.44(9)	0.327(3)	0	0.400(4)	1.15(9)
O _z (4)	0.669(3)	0	0.085(4)	1.44(9)	0.677(3)	0	0.082(4)	1.15(9)
O _z (5)	0.172(3)	0	0.083(4)	1.44(9)	0.174(3)	0	0.073(4)	1.15(9)
O _z (6)	0.819(3)	0	0.397(4)	1.44(9)	0.830(3)	0	0.413(4)	1.15(9)
O _z (7)	0.667(3)	0	0.575(4)	1.44(9)	0.679(3)	0	0.594(4)	1.15(9)
O _z (8)	0.321(3)	0	0.921(4)	1.44(9)	0.329(3)	0	0.915(4)	1.15(9)
O _z (9)	0.166(2)	0.220(1)	0.858(3)	1.44(9)	0.177(2)	0.233(1)	0.860(3)	1.15(9)
O _z (10)	0.822(2)	0.249(2)	0.667(3)	1.44(9)	0.831(2)	0.259(2)	0.679(3)	1.15(9)
O _z (11)	0.823(2)	0.294(1)	0.185(3)	1.44(9)	0.834(2)	0.291(1)	0.186(3)	1.15(9)
O _z (12)	0.167(2)	0.275(1)	0.338(3)	1.44(9)	0.178(2)	0.272(1)	0.333(3)	1.15(9)
O _I	0.735(3)	0.139 (3)	0.746(4)	3.1(6)	0.741(3)	0.121(3)	0.746(3)	2.4(6)

Tableau V :
Affinement de la structure de La₂NiO_{4.25} à T = 9 K et à T = 298 K
dans le groupe d'espace C2/m.

Température	La ₂ NiO _{4.25} C2/m 300K				La ₂ NiO _{4.25} C2/m 9K			
Paramètres de maille (Å)	a = 13.8326 (3) b = 10.9300 (2) c = 10.9125 (2) β = 113.309 °(2)				a = 13.7921 (3) b = 10.9101 (2) c = 10.8919 (2) β = 113.320° (2)			
Atomes	X	Y	Z	B(Å ²)	X	Y	Z	B(Å ²)
La (1)	0.6537(9)	0	0.830(1)	0.51(3)	0.651(1)	0	0.830(1)	0.24(3)
La (2)	0.361(1)	0	0.684(1)	0.51(3)	0.360(1)	0	0.681(1)	0.24(3)
La (3)	0.136(1)	0	0.318(1)	0.51(3)	0.141(1)	0	0.323(1)	0.24(3)
La (4)	0.864(1)	0	0.184(1)	0.51(3)	0.863(1)	0	0.182(1)	0.24(3)
La (5)	0.3618(9)	0.251(1)	0.934(1)	0.51(3)	0.3606(8)	0.248(1)	0.935(1)	0.24(3)
La (6)	0.6381(9)	0.252(1)	0.574(1)	0.51(3)	0.6340(9)	0.246(1)	0.571(1)	0.24(3)
Ni (1)	0	0	0	0.49(3)	0	0	0	0.24(3)
Ni (2)	0	0.5	0	0.49(3)	0	0.5	0	0.24(3)
Ni (3)	0	0	0.5	0.49(3)	0	0	0.5	0.24(3)
Ni (4)	0	0.5	0.5	0.49(3)	0	0.5	0.5	0.24(3)
Ni (5)	0.040(8)	0.250(1)	0.7561(9)	0.49(3)	0.0021(8)	0.252(1)	0.754(1)	0.24(3)
O _{xy} (1)	-0.017(1)	0.123(1)	0.863(1)	0.65(4)	-0.011(1)	0.127(1)	0.868(1)	0.40(4)
O _{xy} (2)	0.506(1)	0.123(1)	0.881(1)	0.65(4)	0.498(1)	0.123(1)	0.878(1)	0.40(4)
O _{xy} (3)	0.002(1)	0.125(1)	0.627(1)	0.65(4)	-0.007(1)	0.124(1)	0.625(1)	0.40(4)
O _{xy} (4)	0.510(1)	0.130(1)	0.628(1)	0.65(4)	0.512(1)	0.127(1)	0.631(1)	0.40(4)
O _z (1)	0.823(1)	0	0.910(1)	1.26(6)	0.827(1)	0	0.906(1)	1.17(6)
O _z (2)	0.174(1)	0	0.592(1)	1.26(6)	0.173(1)	0	0.590(21)	1.17(6)
O _z (3)	0.327(1)	0	0.420(1)	1.26(6)	0.328(1)	0	0.422(1)	1.17(6)
O _z (4)	0.674(1)	0	0.082(1)	1.26(6)	0.672(1)	0	0.084(1)	1.17(6)
O _z (5)	0.174(1)	0.229(1)	0.823(1)	1.26(6)	0.176(1)	0.238(1)	0.823(1)	1.17(6)
O _z (6)	0.830(1)	0.282(1)	0.628(1)	1.26(6)	0.827(1)	0.286(1)	0.633(1)	1.17(6)
O _I	0.760(3)	0.136(3)	0.752(3)	3.1(5)	0.745(3)	0.133(3)	0.746(3)	2.0 (4)

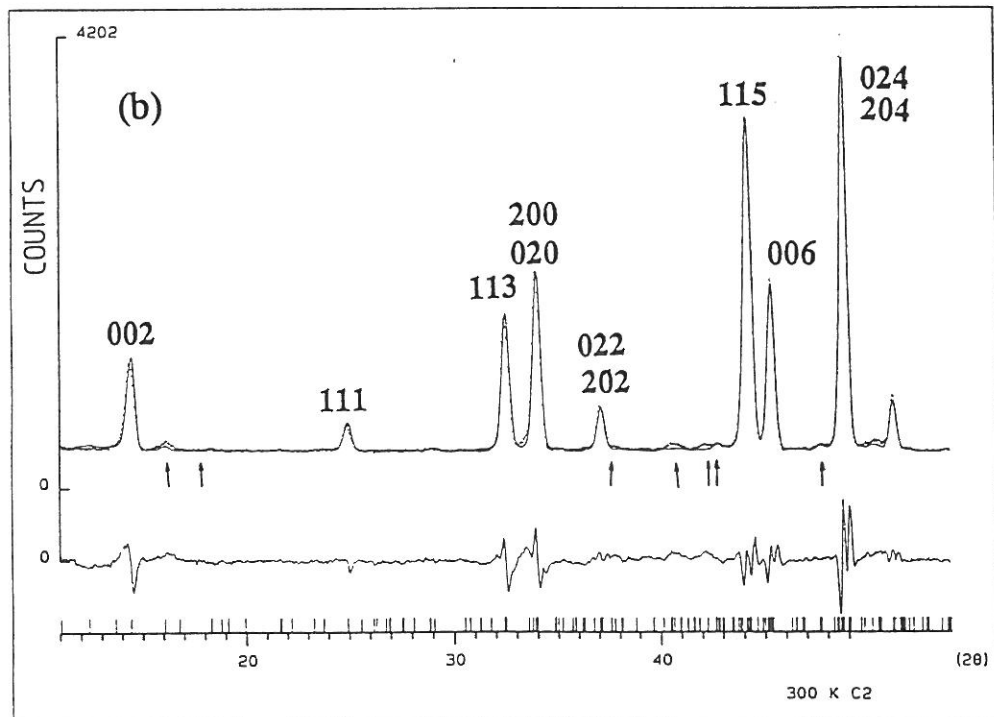
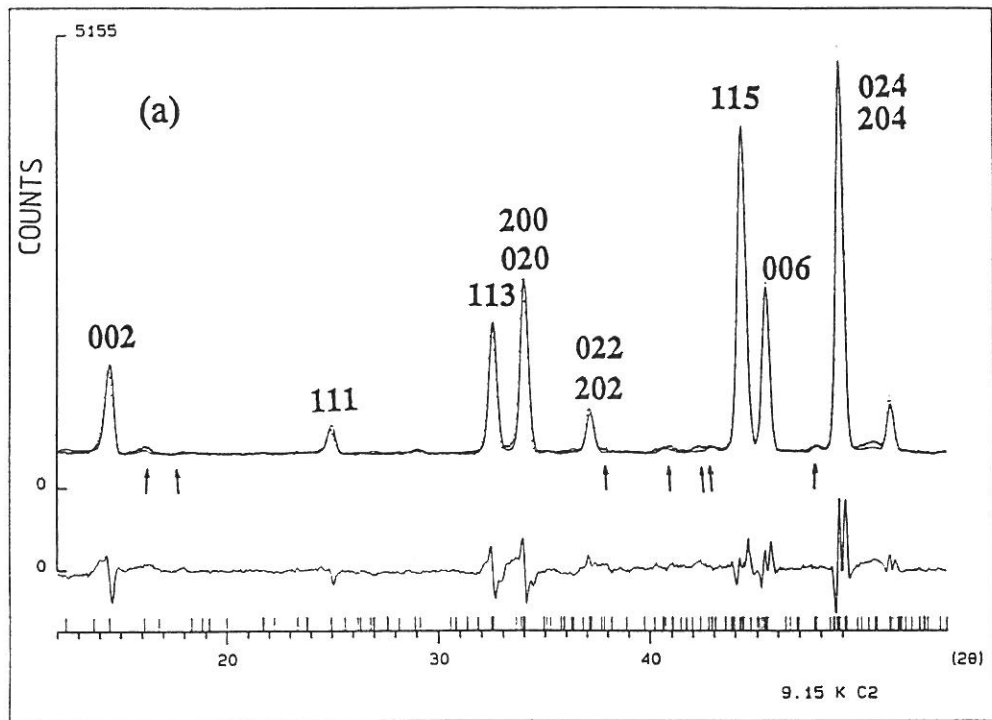


Figure 5 : Représentation partielle des diagrammes de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (hypothèse structurale C2) à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b).

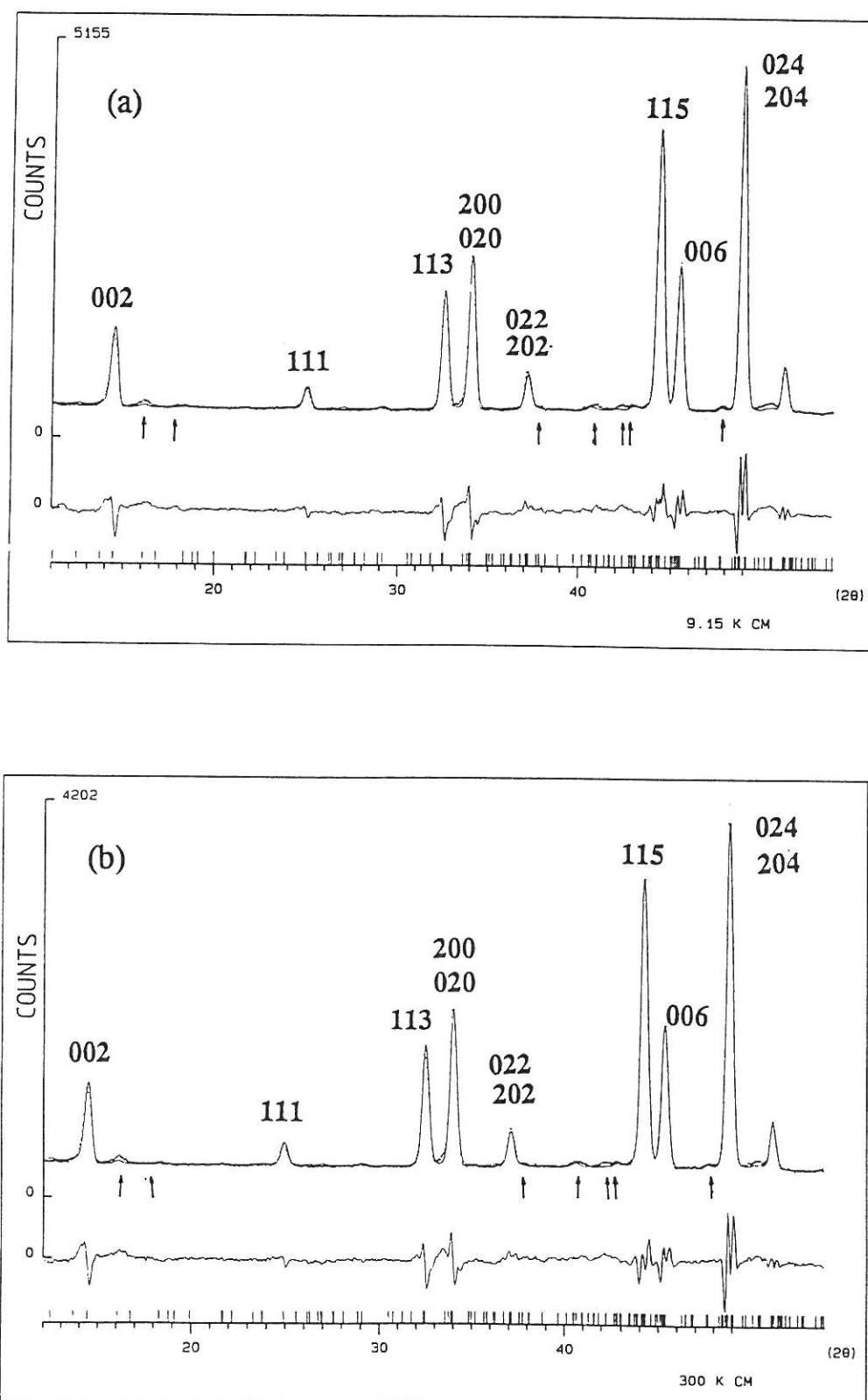


Figure 6 : Représentation partielle des diagrammes de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (hypothèse structurale Cm) à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b).

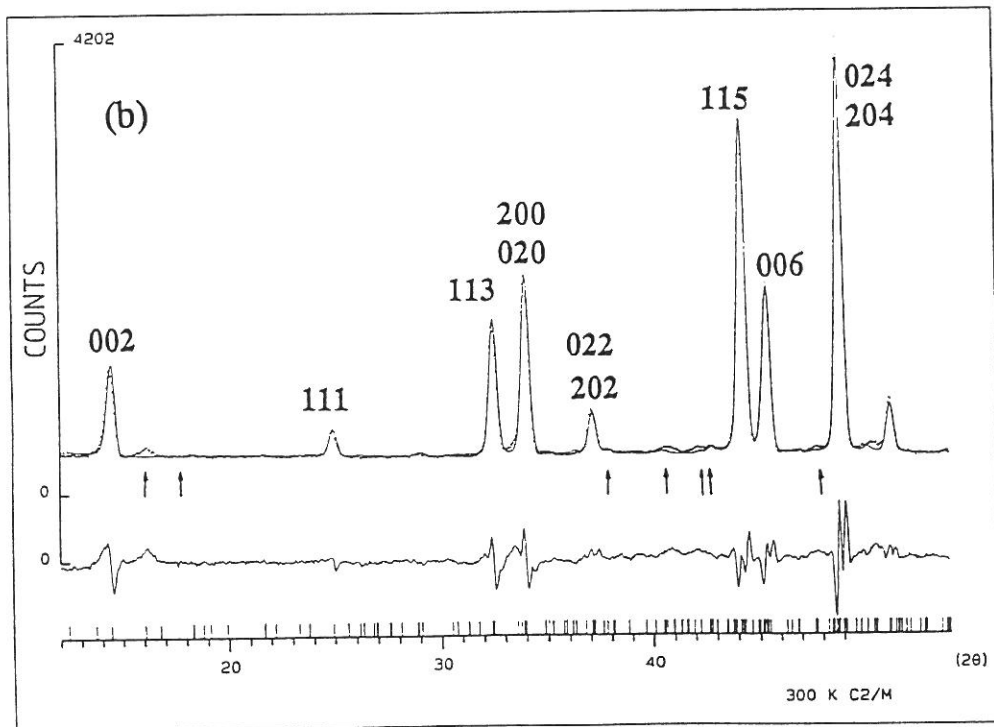
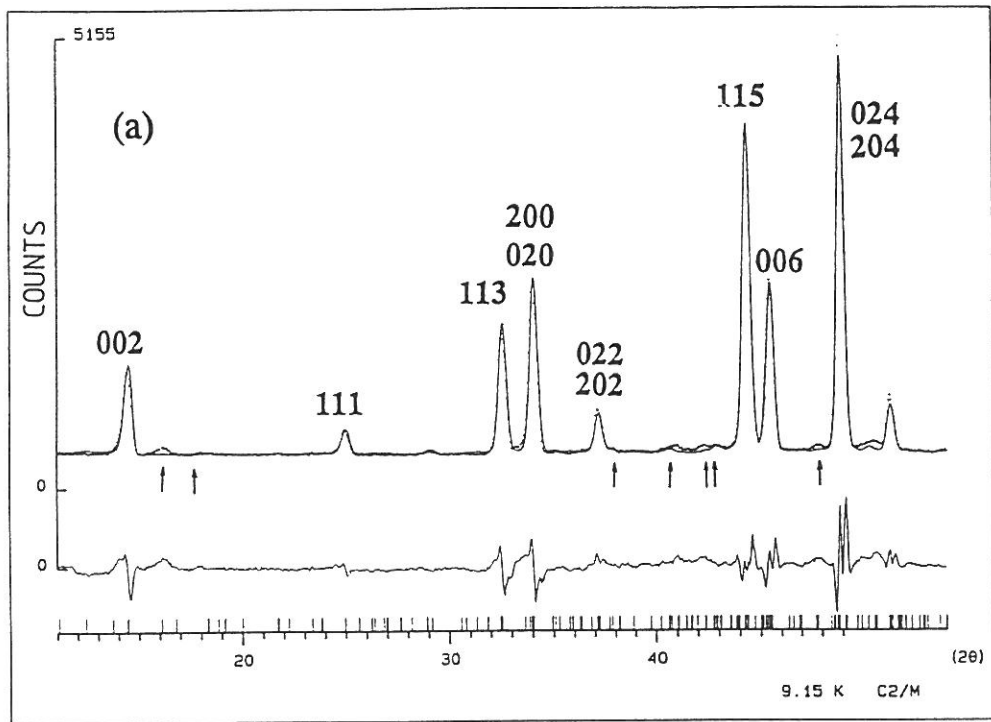


Figure 7 : Représentation partielle des diagrammes de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (hypothèse structurale C2/m) à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b).

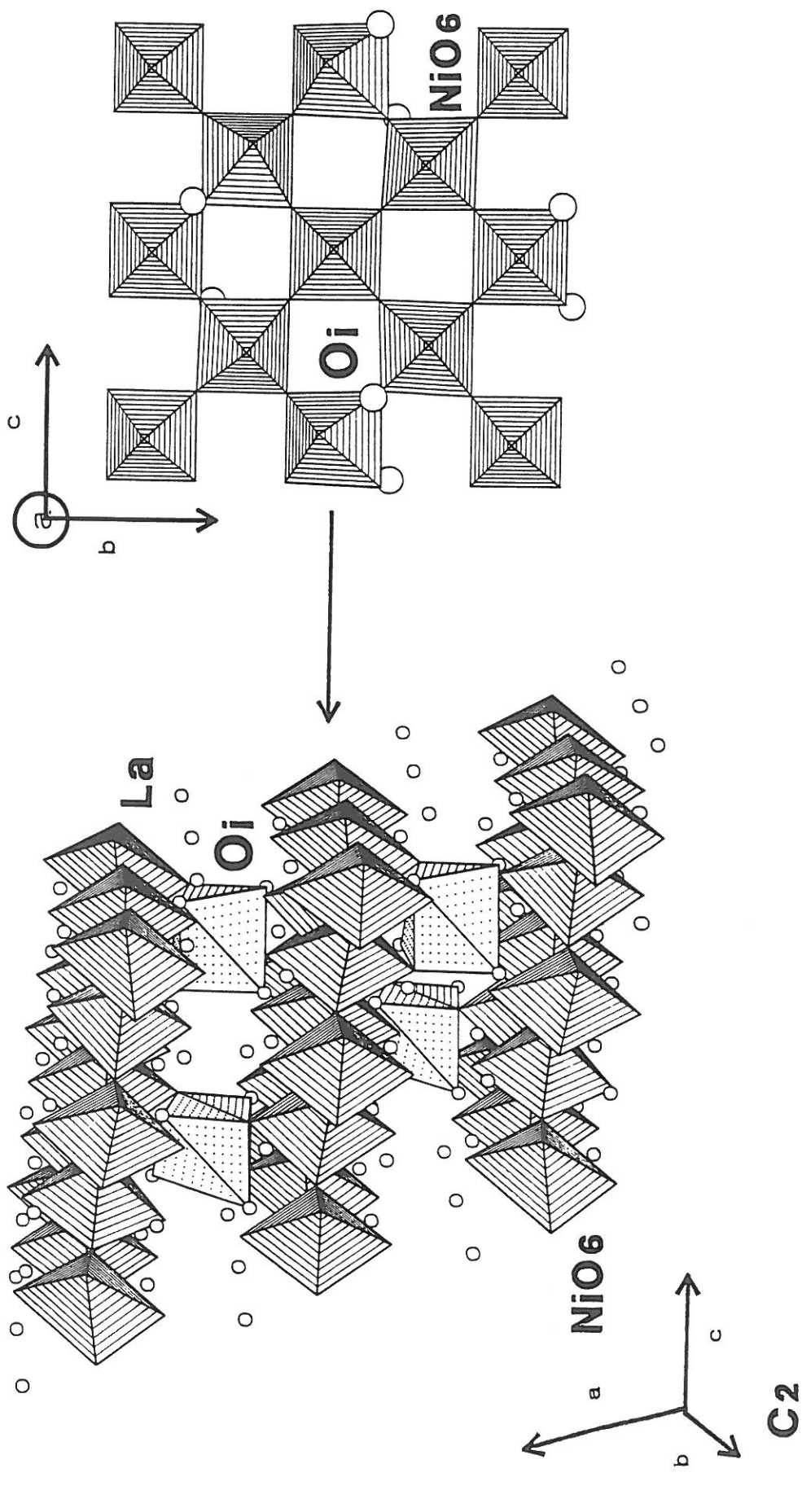


Figure 8 (a)

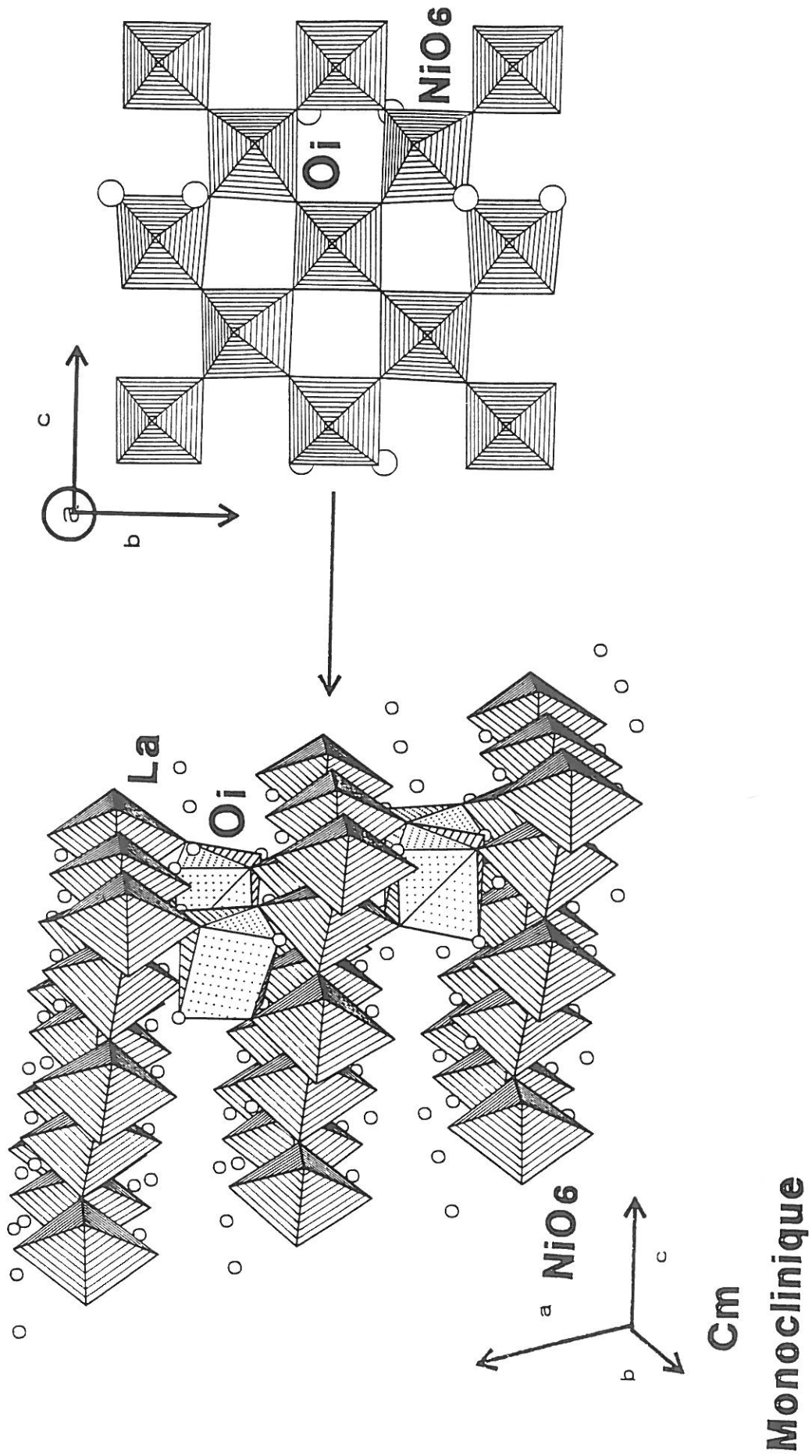


Figure 8 (b)

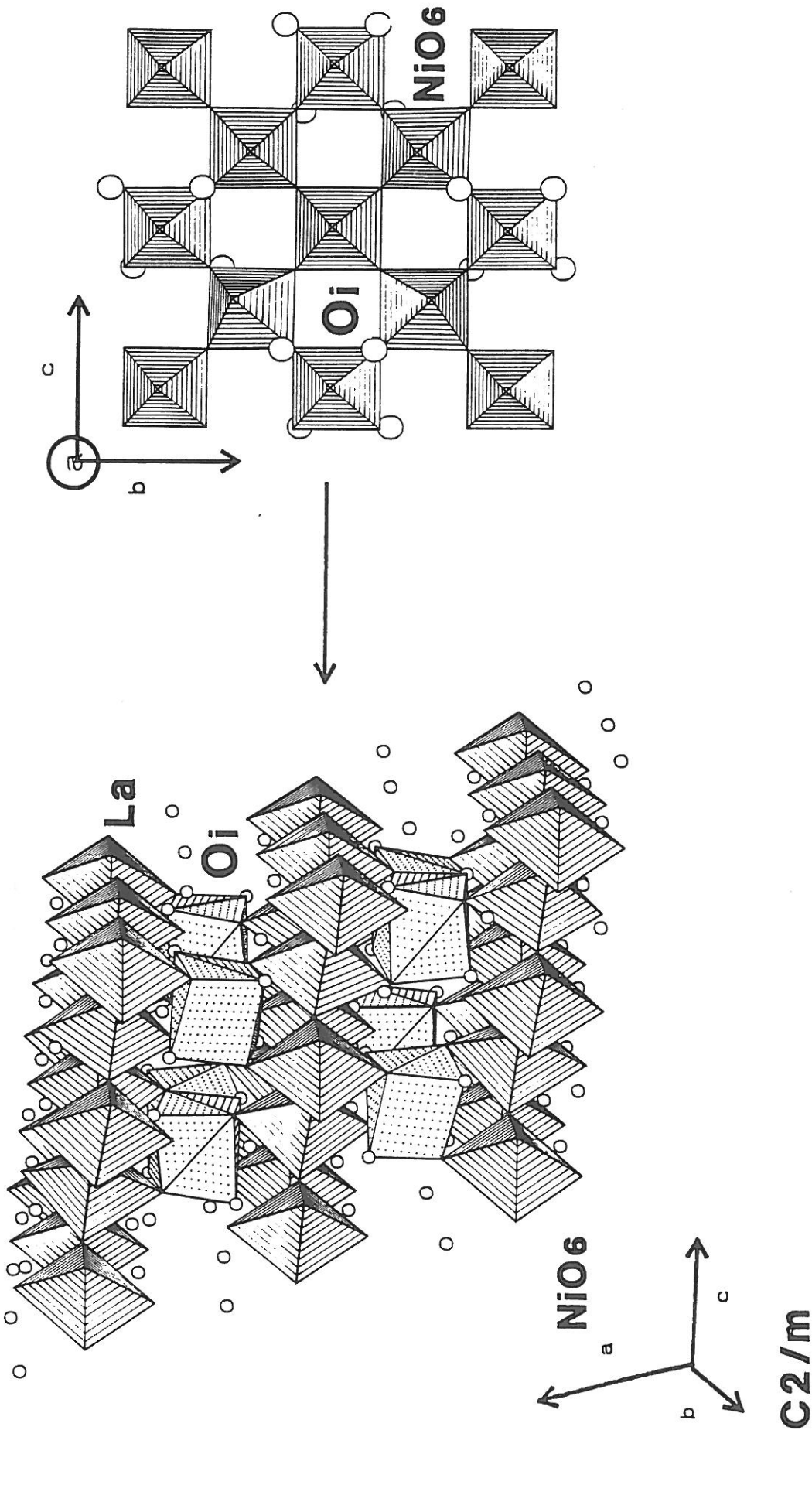


Figure 8 : Représentation de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ décrite à partir des trois groupes d'espace C2 (a), Cm (b) et C2/m (c).

C2/m
Monoclinique

Tableau VI :
Facteurs de confiance (R_p , R_{wp} , R_I) obtenus lors de l'affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ dans les groupes d'espace Fmmm, C2, Cm et C2/m.

Groupe d'espace		Fmmm	C2		Cm		C2/m	
Température		298K	298K	9K	298K	9K	298K	9K
Nombre de paramètres affinés		28	105		117		68	
Facteurs de confiance	R_p %	4.51	3.74	4.23	3.80	4.31	3.93	4.40
	R_{wp} %	5.78	4.86	5.34	4.94	5.47	5.12	5.58
	R_I %	6.27	5.69	6.42	5.96	6.82	6.30	6.94

Tableau VII :
Intensités calculées et observées (diagramme de diffraction de neutrons
de La₂NiO_{4,25} à T = 9 K) correspondant aux raies de faible intensité mentionnées
d'une flèche à la figure 5 et caractéristiques de l'ordre de l'oxygène additionnel.

Raies de diffraction	hkl MONO	hkl ORTH	C2 9 K		Cm 9 K		C2/m 9K	
			I _{cal}	I _{obs}	I _{cal}	I _{obs}	I _{cal}	I _{obs}
1	111	1/2 1/2 3/2	24	62	20	65	3	45
2	20 $\bar{2}$	011	7	11	10	14	6	17
	002	011	5	8	9	13	2	4
3	33 $\bar{3}$	3/2 3/2 3/2	1	4	3	4	16	18
	22 $\bar{4}$	120	9	10	6	7	3	4
4	60 $\bar{2}$	015	9	15	7	10	4	8
	402	015	5	7	10	16	15	35
	133	3/2 3/2 5/2	16	24	11	19	0	1
5	60 $\bar{3}$	0 3/2 9/2	9	21	13	27	0	0
	511	1/2 1/2 11/2	10	23	5	15	11	33
6	53 $\bar{1}$	3/2 1/2 9/2	14	18	10	13	25	33
	313	1/2 3/2 9/2	7	9	5	6	4	5
7	35 $\bar{1}$	5/2 1/2 5/2	6	8	15	23	2	6
	620	106	9	11	3	5	2	6
	51 $\bar{5}$	1/2 5/2 5/2	14	18	1	2	0	0
$R_I^* = \frac{\sum_i I_{obs} - I_{cal} }{\sum_i I_{obs}}$			42 %		47 %		57 %	

IV.1.2.b Test n° 2 : Test de Hamilton

La qualité de l'affinement qui varie souvent en fonction du nombre de paramètres calculés peut être jugée d'après les facteurs de confiance (R_p , R_{wp} , R_I ...). Le test d'Hamilton prend précisément en compte les valeurs de ces facteurs ainsi que le nombre de paramètres affinés et permet de justifier le choix d'une hypothèse structurale. Il s'effectue de la façon suivante : le rapport : $R = \sqrt{R_1/R_0}$ où R_1 et R_0 représentent les facteurs de confiance qui caractérisent le résidu pondéré du spectre (R_{wp}) est tout d'abord calculé. R_0 caractérise l'hypothèse structurale (hypothèse 0) pour laquelle le nombre de paramètres affinés est le plus important ($R_1 > R_0$). La valeur R ainsi calculée est ensuite comparée à une valeur limite $R_{b,n-m,\alpha}$. Dans cette notation :

(i) b représente la différence entre les nombres de paramètres affinés dans les deux hypothèses.

(ii) $n - m = n - p + c$ où n , p et c caractérisent respectivement le nombre de données de diffraction, le nombre de paramètres affinés et le nombre de contraintes ou de relations particulières entre les paramètres correspondant à l'hypothèse 0.

(iii) α représente la probabilité pour retenir l'affinement (R_1).

$R_{b,n-m,\alpha}$ est calculée par interpolation linéaire à partir des abaques établies par Hamilton (3) ou lorsque $b > 5$ et $n-m > 240$ à partir des relations empiriques établies par Pawley (4).

Dans ce dernier cas : $R_{b,n-m,\alpha} = \sqrt{b/(n-m)} \cdot F + 1$

où $F = \exp \{2[x_\alpha \sqrt{h} + \lambda/h - ((b-1)^{-1} - (n-m-1)^{-1})(\lambda + 5/6)]\}$

$h = 2/((b-1)^{-1} + (n-m-1)^{-1})$

$\lambda = (x_\alpha^2 - 3)/6$

Dans ces formules x_α est un paramètre empirique dont la valeur dépend de α (Tableau VIII).

Tableau VIII :
Valeurs de x_α en fonction de α (formule de Pawley (4)).

α	0.50	0.25	0.10	0.05	0.01	0.005	0.001
x_α	0.000	0.6745	1.2816	1.6449	2.3263	2.5758	3.0902

Lorsque $R > R_{b,n-m,\alpha}$, la probabilité pour que l'hypothèse 1 soit la mieux adaptée est égale à α .

Nous avons donc comparé les affinements de la structure décrite à partir des groupes d'espace C2, C2/m à $T = 9$ K.

$$R = \frac{\sqrt{R_{wp}^{C2/m}}}{\sqrt{R_{wp}^{C2}}} = 1.022 > R_{37,2794,0.001} = 1.0124$$

Compte tenu de ces résultats, la probabilité pour que le groupe C2/m décrive mieux la structure que le groupe C2 est de 0,1%.

Enfin les hypothèses structurales à $T = 9$ K et relatives aux groupes Cm et C2/m ont été comparées.

$$R = \frac{\sqrt{R_{wp}^{C2/m}}}{\sqrt{R_{wp}^{Cm}}} = 1.010 \approx R_{49,2782,0.25}$$

Dans ce cas, la probabilité pour que l'hypothèse structurale C2/m soit mieux adaptée que l'hypothèse Cm est égale à 25 %.

Un tel résultat nous conduit à choisir le groupe d'espace C2/m plutôt que Cm compte tenu du nombre de paramètres à affiner (68 au lieu de 117, Tableau VI).

Finalement, le test d'Hamilton démontre que le groupe d'espace C2 constitue la meilleure hypothèse pour décrire la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$.

IV.1.2.c Test n° 3 : Critère de stabilité des structures C2 et Cm :
calcul des potentiels de sites

Le calcul des potentiels de sites dans la structure décrite à partir du groupe d'espace C2/m n'a pas été effectué, étant donné que cette hypothèse conduit à positionner de façon statistique l'oxygène intercalé dans le réseau. De ce fait, le calcul des potentiels de sites pour lequel on tient compte de la position et de la charge des ions dans la maille (La^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , O^{2-}) n'est plus possible dans ce cas.

Les valeurs des énergies de Madelung et des potentiels de site du lanthane, du nickel et des atomes d'oxygène O_{xy} , O_{z} et O_{I} de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (Bmab) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (C2 ou Cm) sont reportées dans le tableau IX.

Les valeurs des potentiels de Madelung de l'oxygène intercalé O_{I} sont plus faibles que celles de l'oxygène apical O_{z} ou de l'oxygène O_{xy} dans les plans (NiO_2). Dans la structure décrite à partir du groupe d'espace Cm, cette valeur est deux fois plus faible que celle calculée avec l'hypothèse C2. Un tel résultat rend compte du caractère très instable du site des atomes d'oxygène O_{I} dans la structure décrite à partir du groupe d'espace Cm.

De plus, l'énergie de réseau de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ calculée avec l'hypothèse C2 est plus importante que celle du réseau décrite à partir du groupe d'espace Cm. Ces résultats démontrent que l'oxygène intercalé O_{I} est davantage stabilisé dans la structure décrite à l'aide du groupe d'espace C2.

Ces trois tests montrent que le groupe d'espace C2 est certainement le plus représentatif de l'ordre de l'oxygène intercalé O_{I} dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$. Les diagrammes de diffraction de neutrons relatifs à ce composé et déterminés à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ sont représentés aux figures 9 a-b ($13^\circ \leq 2\theta \leq 156^\circ$).

La formulation chimique de ce composé devient alors $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$, l'oxygène intercalé O_{I} occupant totalement un site cristallographique.

Ainsi, la déformation réelle de la structure liée à la présence d'oxygène interstitiel a pu être déterminée. L'affinement de la structure dans le groupe C2 va donc nous renseigner sur l'environnement de l'oxygène intercalé et du nickel dans ce matériau.

Tableau IX :
Calcul des potentiels de sites (Volts) et des énergies de Madelung (e.V.) relatifs aux
phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (Bmab) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (C2 ou Cm) dans lequel les ions
adoptent les charges classiques : La^{3+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} , O^{2-} .

Site	Potentiels de site (V)		
	La_2NiO_4 Orthorhombique Bmab	$\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ Monoclinique C2	$\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ Monoclinique Cm
La	- 28.06	- 28.58	- 28.59
Ni	- 27.95	- 31.58	- 31.60
O_{xy}	21.41	22.98	23.08
O_z	20.00	19.37	19.22
O_I	—	<u>13.25</u>	<u>6.08</u>
Energie de Madelung (eV)	195.14	213.85*	211.90*

* Cette valeur est divisée par 4 afin de comparer avec La_2NiO_4 .

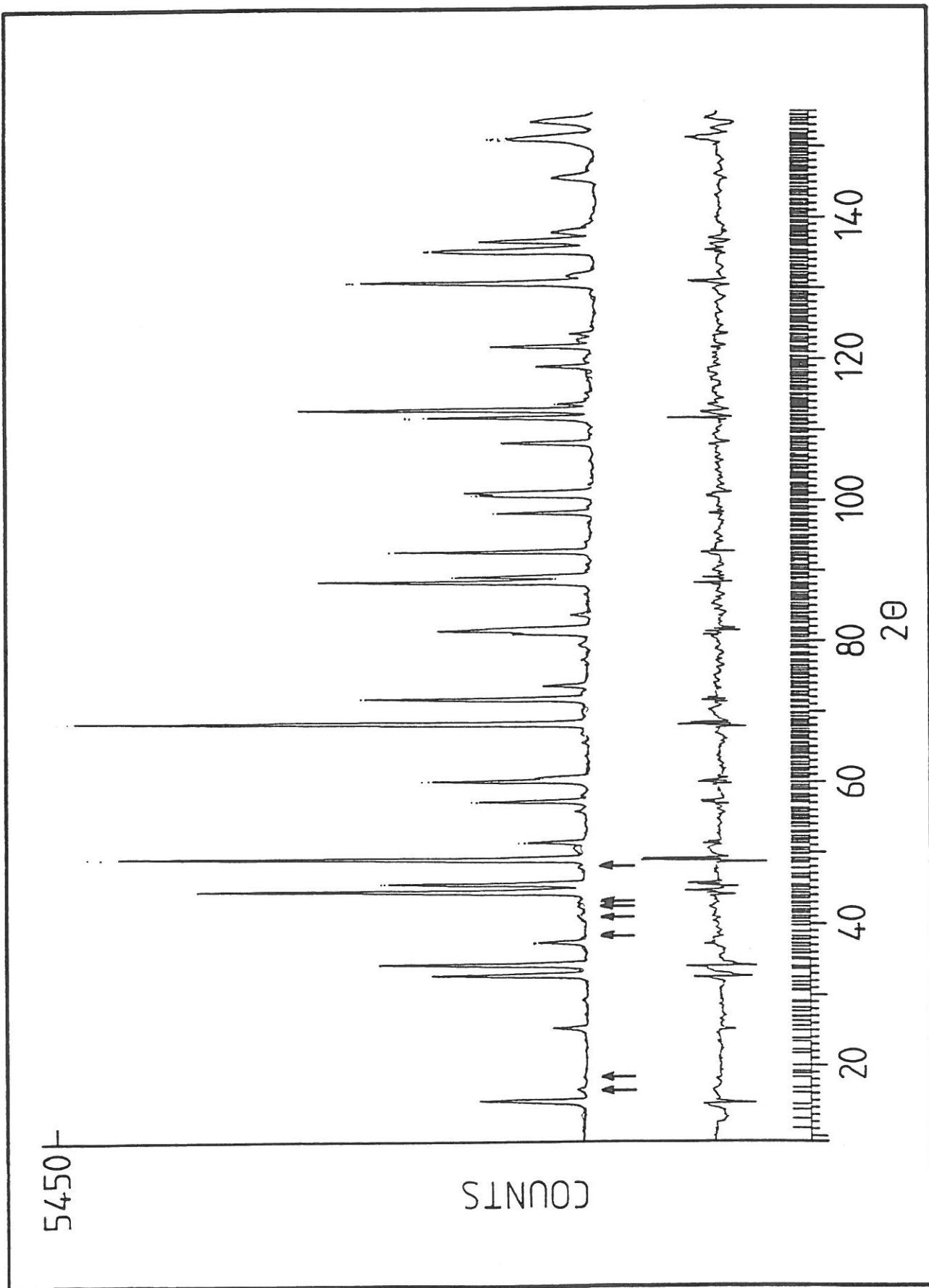


Figure 9 (a)

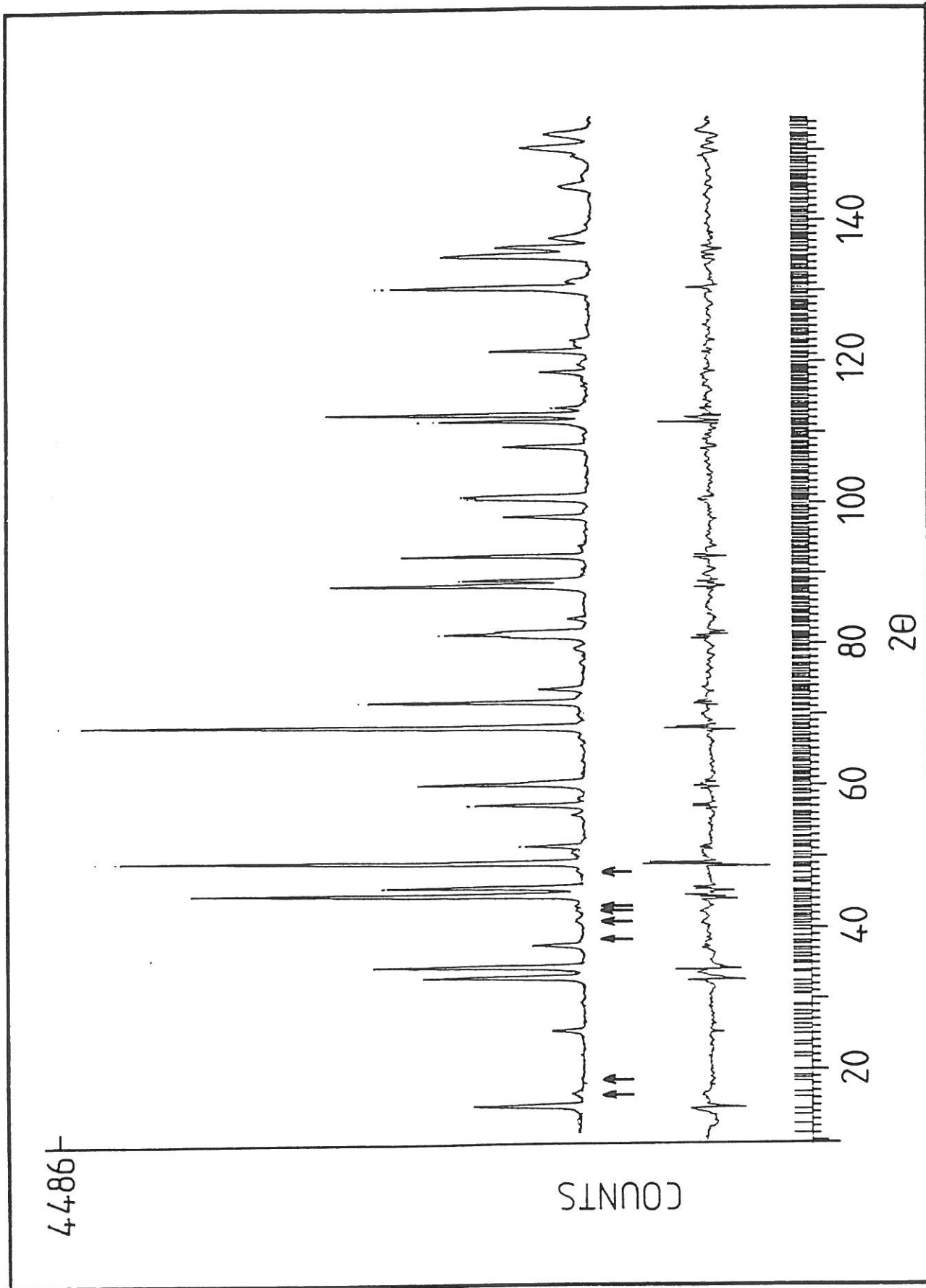


Figure 9 : Diagramme de diffraction des neutrons de $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ déterminés à $T = 9\text{ K}$ (a) et à $T = 298\text{ K}$ (b) ($13^\circ \leq 2\theta \leq 156^\circ$).

IV.2. NATURE DE L'ESPECE INTERCALEE ET CONFIGURATION ELECTRONIQUE DU NICKEL DANS $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ (C2)

Les distances interatomiques à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ relatives aux environnements du lanthane, du nickel et de l'oxygène O_I sont reportées dans les tableaux X a-b-c.

L'affinement dans le groupe d'espace C2 fait intervenir un nombre de paramètres positionnels beaucoup plus important que dans le cas de l'affinement moyen dans le groupe d'espace Fmmm. Néanmoins, il conduit à des résultats moins précis mais tout à fait cohérents. Les distances $\text{O}_I\text{-O}$ vont tout d'abord nous renseigner sur la nature des espèces intercalées. L'état de valence du nickel dans ce matériau sera discuté par la suite sur la base de la connaissance de l'environnement du nickel (longueurs des liaisons nickel-oxygène), des résultats de R.P.E. et des mesures de susceptibilité magnétique.

IV.2.1. Nature des espèces intercalées

L'environnement de l'oxygène intercalé dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ évolue avec la température. Les deux environnements à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ sont discutés dans deux paragraphes différents.

IV.2.1.a Environnement de l'oxygène intercalé à $T = 9 \text{ K}$

L'oxygène O_I se trouve dans un environnement de quatre ions lanthane et de quatre atomes d'oxygènes apicaux O_Z (tableau X c). L'examen des distances $d(\text{La-O}_I)$ montre que l'oxygène O_I est fortement lié au lanthane, la valeur moyenne $\bar{d}(\text{La-O}_I)$ étant très inférieure à la somme des rayons ioniques ($\bar{d}(\text{La-O}_I) = 2.38 \text{ \AA} \ll r_{\text{La}} + r_{\text{O}} = 2.60 \text{ \AA}$).

Le tétraèdre de lanthane est plutôt régulier ($107^\circ < \alpha(\text{La-O}_I\text{-La}) < 114^\circ$) (Fig. 10). On note en revanche la présence de quatre oxygènes apicaux O_Z situés au sommet d'un tétraèdre très distordu ($94^\circ < \alpha(\text{O}_Z\text{-O}_I\text{-O}_Z) < 134^\circ$). Les quatre distances sont de plus très inégales ($2.17 \text{ \AA} \leq d(\text{O}_I\text{-O}_Z) \leq 2.61 \text{ \AA}$). Les longueurs des liaisons $\text{O}_I\text{-O}_Z(1)$ et $\text{O}_I\text{-O}_Z(3)$ sont les plus courtes (Fig. 11 a). Ceci nous oblige à considérer le "défaut interstitiel" comme formé de 3 atomes distants de $2.21 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Cette distance est beaucoup plus faible que celle qui sépare deux oxygènes d'un tétraèdre SiO_4 où le caractère covalent est très marqué ($d_{\text{O-O}} = 2.70 \text{ \AA}$). Afin de déterminer la nature de l'espèce

Tableau X :

Distances interatomiques (Å) dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (C2, T = 9 K et T = 298 K).a : Environnement du lanthane. b : Environnement du nickel. c : Environnement de l'oxygène O_I .

Polyèdre LaO_9 ou LaO_{10}				
Groupe d'espace		Fmmm	C2	
Temperature		298 K	298 K	9 K
La (1) - O_{xy}	[10]	2.624 (1)	2.51 (2) - 2.75 (2)*	2.55 (2) - 2.68 (2)*
La (1) - O_z		2.38 (1) - 2.50 (2)*	2.37 (2) - 3.13 (2)*	2.34 (2) - 3.17 (2)*
La (1) - O_I		2.36 (1) - 2.41 (1)*	2.37 (3)	2.35 (3)
La(1) - O		2.52	2.67	2.66
La (2) - O_{xy}	[9]	2.624 (1)	2.51 (2) - 2.74 (2)*	2.54 (2) - 2.67 (2)*
La (2) - O_z		2.332 (5) - 2.768 (5)*	2.42 (2) - 3.13 (2)*	2.37 (2) - 3.11 (2)*
La(2) - O		2.656	2.68	2.66
La (3) - O_{xy}	[10]	2.624 (1)	2.54 (2) - 2.64 (2)*	2.54 (2) - 2.78 (2)*
La (3) - O_z		2.38 (1) - 2.50 (2)*	2.22 (2) - 3.08 (2)*	2.20 (2) - 2.92 (2)*
La (3) - O_I		2.36 (1) - 2.41 (1)*	2.54 (3)	2.47 (3)
La(3) - O		2.52	2.63	2.61
La (4) - O_{xy}	[9]	2.624 (1)	2.62 (2) - 2.74 (2)*	2.60 (2) - 2.78 (2)*
La (4) - O_z		2.332 (5) - 2.768 (5)*	2.43 (2) - 2.85 (2)*	2.45 (2) - 2.95 (2)*
La(4) - O		2.656	2.64	2.66
La (5) - O_{xy}	[9]	2.624 (1)	2.52 (2) - 2.68 (2)*	2.49 (2) - 2.68 (2)*
La (5) - O_z		2.332 (5) - 2.768 (5)*	2.33 (2) - 2.67 (2)*	2.37 (2) - 2.66 (2)*
La(5) - O		2.656	2.54	2.55
La (6) - O_{xy}	[10]	2.624 (1)	2.43 (2) - 2.78 (2)*	2.50 (2) - 2.58 (2)*
La (6) - O_z		2.38 (1) - 2.50 (2)*	2.49 (2) - 3.20 (2)*	2.55 (2) - 3.25 (2)*
La (6) - O_I		2.36 (1) - 2.41 (1)*	2.32 (3)	2.39 (3)
La(6) - O		2.52	2.71	2.69
La (7) - O_{xy}	[10]	2.624 (1)	2.59 (2) - 2.83 (2)*	2.45 (2) - 2.88 (2)*
La (7) - O_z		2.38 (1) - 2.50 (2)*	2.45(2) - 3.00 (2)*	2.54 (2) - 3.04 (2)*
La (7) - O_I		2.36 (1) - 2.41 (1)*	2.30 (3)	2.33 (3)
La(7) - O		2.52	2.65	2.69
La (8) - O_{xy}	[9]	2.624 (1)	2.51 (2) - 2.70 (2)*	2.48 (2) - 2.73 (2)*
La (8) - O_z		2.332(5) - 2.768 (5)*	2.45 (2) - 2.97 (2)*	2.45 (2) - 2.93 (2)*
La(8) - O		2.656	2.68	2.65

* La plus grande et la plus petite distance ont été reportées.

Tableau X :
 Distances interatomiques (Å) dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (C2, T = 9 K et T = 298 K).
 a : Environnement du lanthane.
 b : Environnement du nickel.
 c : Environnement de l'oxygène O_I .

Octaèdre NiO_6			
Groupe d'espace	Fmmm	C2	
Temperature	298 K	298 K	9 K
Ni(1) - O_{xy}	1.9306(1) x 4	1.93(1) x 2 1.96(1) x 2	1.98(1) x 2 2.00(1) x 2
Ni(1) - O_z	2.19(1) x 2	2.20(1) x 2	2.27(1) x 2
-----	-----	-----	-----
Ni(1) - O	2.02	2.03	2.08
Ni(2) - O_{xy}	1.9306(1) x 4	1.90(1) x 2 1.90(1) x 2	1.88(1) x 2 1.90(1) x 2
Ni(2) - O_z	2.242(3) x 2	2.21(1) x 2	2.20(1) x 2
-----	-----	-----	-----
Ni(2) - O	2.035	2.00	1.99
Ni(3) - O_{xy}	1.9306(1) x 4	1.89(1) x 2 1.91(1) x 2	1.89(1) x 2 1.92(1) x 2
Ni(3) - O_z	2.242(3) x 2	2.20(1) x 2	2.23(1) x 2
-----	-----	-----	-----
Ni(3) - O	2.03	2.00	2.01
Ni(4) - O_{xy}	1.9306(1) x 4	1.95(1) x 2 2.01(1) x 2	1.94(1) x 2 2.01(1) x 2
Ni(4) - O_z	2.19(1) x 2	2.26(1) x 2	2.23(1) x 2
-----	-----	-----	-----
Ni(4) - O	2.02	2.08	2.06
Ni(5) - O_{xy}	1.9306(1) x 4	1.85(2) 1.96(2) 1.97(2) 1.98(2)	1.84(2) 1.94(2) 1.97(2) 2.00(2)
Ni(5) - O_z	2.19(1) x 2 2.242(3)	2.10(2) 2.29(2)	2.13(2) 2.20(2)
-----	-----	-----	-----
NiO	2.035	2.03	2.01
Ni(6) - O_{xy}	1.9306(1) x 4	1.85(2) 1.96(2) 1.99(2) 2.01(2)	1.77(2) 1.91(2) 1.98(2) 2.01(2)
Ni(6) - O_z	2.19(1) 2.242(3)	2.13(2) 2.31(2)	2.18(2) 2.23(2)
-----	-----	-----	-----
NiO	2.03	2.04	2.01

Tableau X :
 Distances interatomiques (Å) dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4,25}$ (C2, T = 9 K et T = 298 K).
 a : Environnement du lanthane.
 b : Environnement du nickel.
 c : Environnement de l'oxygène O_I .

Environnement de l'atome O_I (Å)		
Groupe d'espace	C2	
Temperature	298 K	9 K
$\text{O}_I - \text{O}_{xy}$	3.17(4) 3.24(4)	2.97(4) 3.02(4)
$\text{O}_I - \text{O}_z$	2.18(5) 2.36(5) 2.29(5) 2.54(5)	2.18(5) 2.25(5) 2.43(5) 2.62(5)
$\text{O}_I - \text{La}$	2.30(3) 2.38(3) 2.32(3) 2.54(3)	2.33(3) 2.35(3) 2.43(3) 2.47(3)

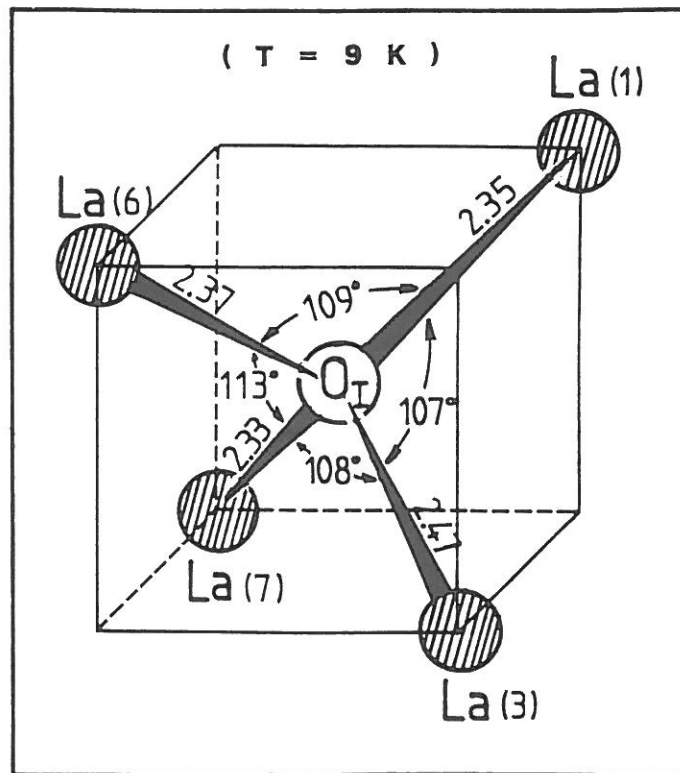


Figure 10 : Représentation du tétraèdre O_ILa₄ (T = 9 K).

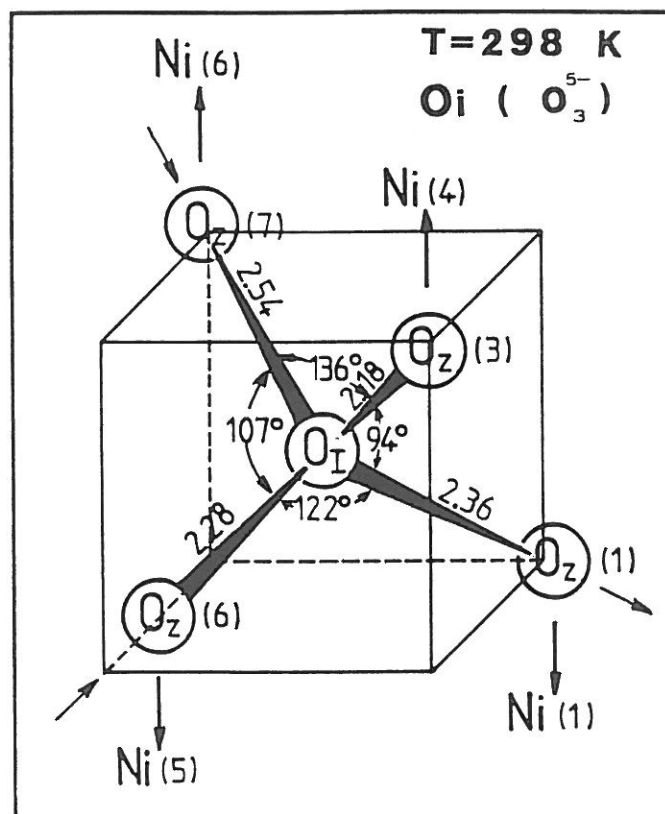
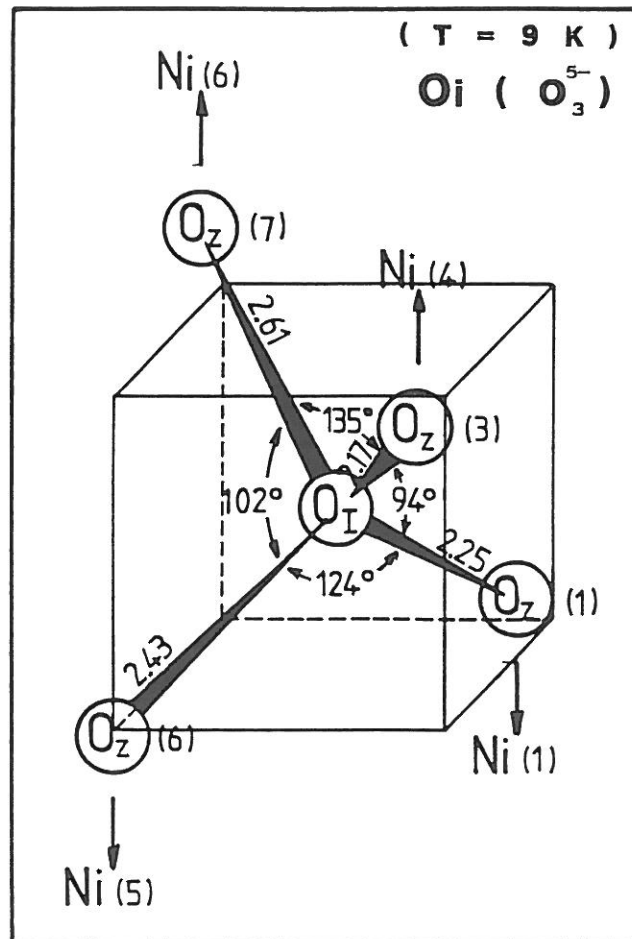


Figure 11 : Représentation du tétraèdre O_I-O_{Z4} à T = 9 K (a) et à T = 298 K (b).

intercalée, ces distances ont été comparées aux distances O-O pour divers groupements $O_2^{n\pm}$. La figure 12 représente la variation de la distance O-O en fonction de l'ordre de liaison pour divers groupements $O_2^{n\pm}$. Elle illustre le fait qu'une diminution de distances O-O doit être associée à un certain état de liaison, liaison d'autant plus forte que le nombre d'électrons antiliants est faible et donc que la densité de trous est grande. La distance moyenne O_I-O_Z ($d(O_I-O_Z) = 2.21 \text{ \AA}$) relative au cluster $O_Z(1)-O_I-O_Z(3)$ semble correspondre à un ordre de liaison de 1/4. Des calculs de potentiels de sites (potentiel de Madelung) (Tableau XI) montrent que les potentiel de Madelung du site interstitiel, du site $O_Z(1)$ et du site $O_Z(3)$ sont de surcroît plus faibles que ceux des autres sites oxygénés. La détermination du potentiel de Madelung du site anionique conditionne le niveau des orbitales 2p de l'oxygène, une grande instabilité prédisposant au départ d'un électron ($2p^6 \rightarrow 2p^5$) (Fig. 13). S'il existe des trous électroniques sur des oxygènes du réseau, ils devront être placés sur ces sites. Ces calculs corroborent les résultats précédents.

Tableau XI :
Potentiel de Madelung (V) des sites O_{xy} , $O_Z(i)$ et O_I
dans $La_8Ni_4O_{17}$ ($T = 9 \text{ K}$).

Site	Potentiel de Madelung (V)
O_{xy}	22.98
$O_Z(1)$	13.48
$O_Z(2)$	23.93
$O_Z(3)$	17.80
$O_Z(4)$	22.08
$O_Z(5)$	20.75
$O_Z(6)$	19.10
$O_Z(7)$	17.98
$O_Z(8)$	19.87
O_I	13.25

On doit donc considérer comme probable la présence d'un trou électronique sur ce cluster O_3 , i.e. l'ion polyoxyde O_3^{5-} ($O_3^{5-} \leftrightarrow 3 O^{2-} + e^-$) conduisant à un ordre de liaison sensiblement égal à 1/4. Nous ne pouvons confirmer l'existence ni des espèces O_2^- ou encore O_2^{2-} pour lesquelles les distances O-O sont beaucoup plus faibles ($d_{O-O} = 1.5 \text{ \AA}$ dans BaO_2 ; αNaO_2 , αKO_2).

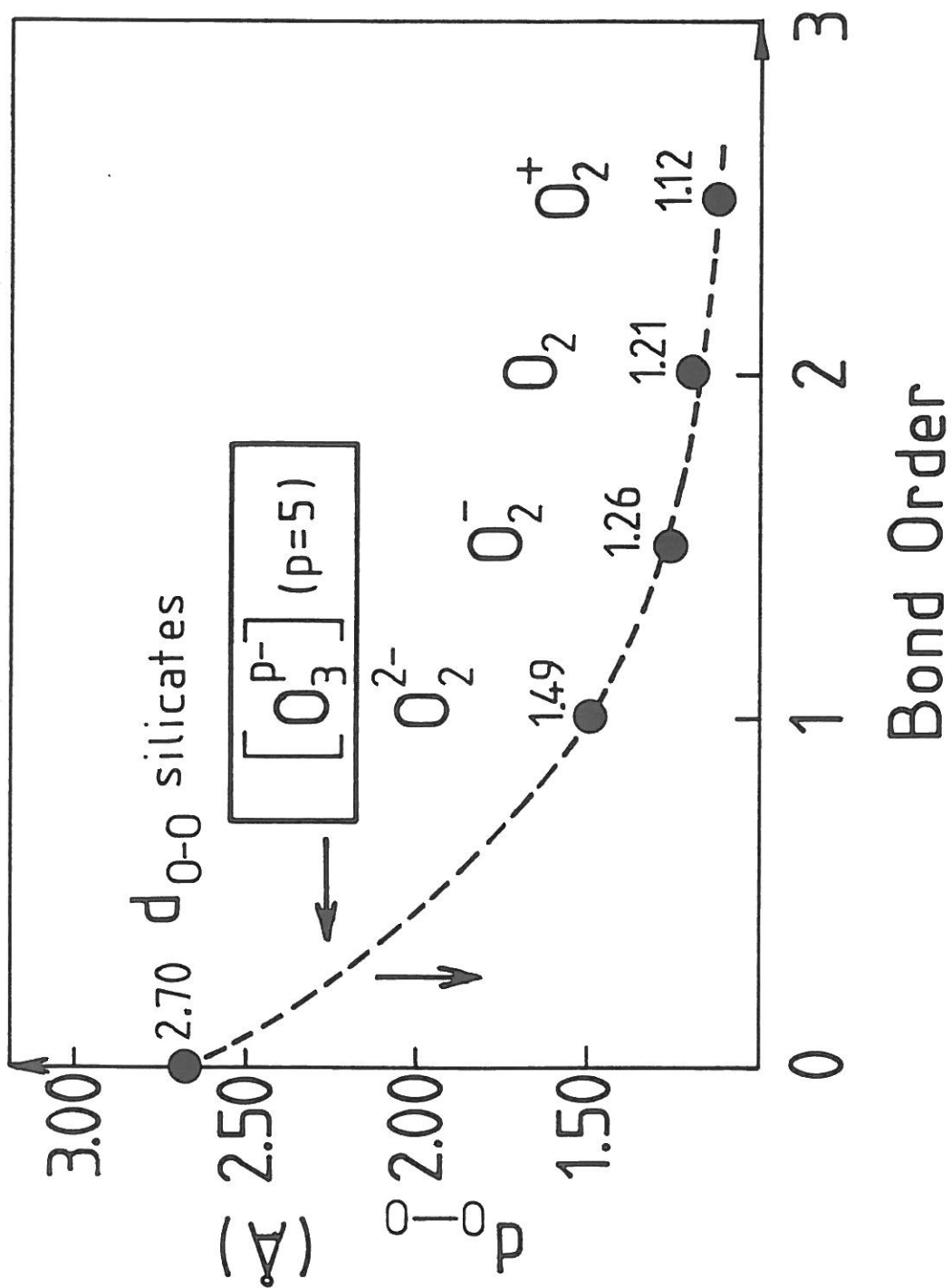


Figure 12 : Variation de la distance O-O pour divers groupements $O_2^{n\pm}$ en fonction de l'ordre de liaison.

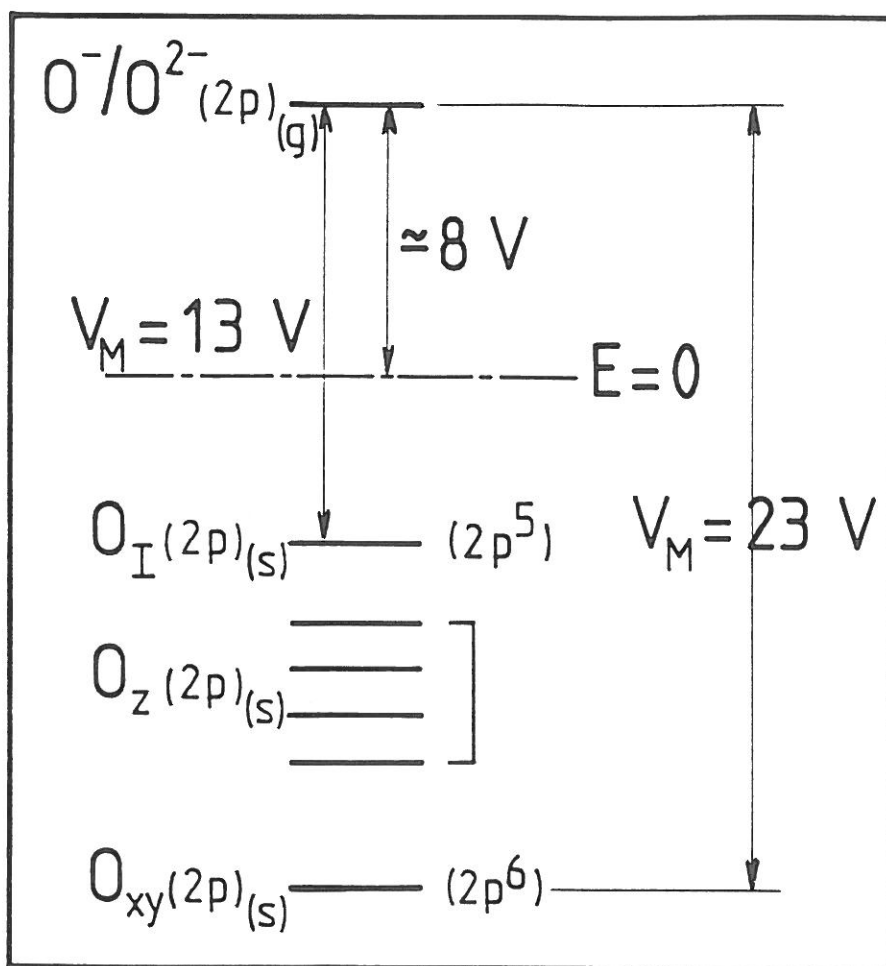


Figure 13 : Niveau d'énergie de l'oxygène (O_{xy} , O_z , O_I) dans $La_0.8Ni_{0.2}O_{17}$.

Il faut enfin mentionner que cet ion polyoxyde O_3^{5-} couple selon la direction $[011]_O$ de la maille orthorhombique les nickels labellés (1) et (4) de deux feuillets NiO_4 successifs.

IV.2.1.b T = 298 K

Si les distances $La-O_I$ ($\bar{d}(La-O_I) = 2.38 \text{ \AA}$) ainsi que les angles ($104^\circ \leq \alpha(La-O_I-La) \leq 114^\circ$) ne subissent que peu de modifications avec la température, il n'en est plus de même pour les distances O_I-O_Z (Tableau X c). La longueur de la liaison $O_I-O_Z(3)$ demeure identique alors que celle de la liaison $O_I-O_Z(7)$ est légèrement plus faible. En revanche, la distance $O_I-O_Z(6)$ décroît d'environ 0.13 \AA alors que $d(O_I-O_Z(1))$ croît d'une grandeur équivalente (Fig. 11 b). Les faibles longueurs des deux liaisons $O_I-O_Z(3)$ et $O_I-O_Z(6)$ nous amènent à considérer l'existence d'un même polyoxyde O_3^{5-} . A cette température, le cluster implique maintenant les nickels labellés (4) et (5) de deux feuillets (NiO_4) successifs.

En conclusion, l'examen des distances O_I-O semble montrer que l'oxygène intercalé O_I forme à 9 K et à 298 K des ions polyoxydes O_3^{5-} caractérisés par des distances oxygène-oxygène suffisamment courtes pour induire la présence d'un trou électronique dans les fonctions d'onde antilignes O-O. Cependant cette situation n'est sans doute pas figée et il sera intéressant d'envisager la possibilité d'un transfert électronique entre les ions polyoxydes O_3^{5-} et les feuillets NiO_4 situés de part et d'autre de l'oxygène intercalé lorsque nous discuterons des propriétés de transport électroniques (Cf. Chapitre V).

IV.2.1.c Comparaison avec le cluster de Willis dans UO_{2+x}

Des distances O-O aussi courtes ont été déterminées dans des monocristaux de $UO_{2.12}$ (5) ou de U_4O_9 (6, 7), surstructures de l'oxyde UO_2 de type fluorine. Le réseau UO_2 est cubique à faces centrées en uranium, l'oxygène occupant les sites tétraédriques ($Fm3m$, $a = 5.40 \text{ \AA}$). L'étude par diffraction des neutrons d'un monocristal de composition $UO_{2.12}$ effectuée par Willis a montré que l'oxygène intercalé O_I occupe des sites bien différenciés. En effet, l'atome O_I ne se positionne pas exactement au centre du cube mais dans deux sites déplacés d'environ 1 \AA dans la direction $[110]$. Willis a de plus souligné que la présence d'oxygène intercalé n'affectait pas le sous-réseau cationique mais par contre s'accompagnait de la formation de lacunes dans le sous-réseau oxygéné. Certains atomes d'oxygène se trouveraient alors dans de nouveaux sites interstitiels, déplacés de 0.5 \AA environ dans les directions $[111]_O$ par rapport à leurs positions dans le réseau de base. Notons cependant que dans cet affinement, l'oxygène occupe ces sites de façon statistique.

Les positions atomiques ainsi que les taux d'occupation affinés par Willis sont reportés dans le tableau XII. La plus courte distance Oxygène-Oxygène dans ce matériau est égale à 1.91 Å.

Tableau XII :
Position des atomes et taux d'occupation des sites dans UO_{2.12}.

Atomes	Positions	Taux d'occupation	
U	0, 0, 0	1.00 (1)	
O	1/4, 1/4, 1/4	1.87 (2)	
O'	1/2+v, 1/2+v, 1/2	0.13 (2)	(v = 0.11 (1))
O''	1/2+w, 1/2+w, 1/2+w	0.12 (2)	(w = 0.11(1))

Toutefois des résultats différents ont été déterminés à partir de l'analyse par diffraction de neutrons d'un monocristal de U₄O₉ (6, 7). La surstructure 4 X 4 X 4 (groupe d'espace I4₁32, a = 21.76 Å) peut se décrire à partir de la formulation suivante : U(1)_{0.94}U(2)_{0.06}O(1)_{2.00}O(2)_{0.16}O(3)_{0.09} ou U(1) et O(1) constituent respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène du réseau de type fluorine. Les atomes U(2) se trouvent dans des sites déplacés de 0.45 Å dans la direction [111] par rapport à la position de O(1). O(2) se trouve au centre du cube alors que O(3) occupe le site déplacé de 0.52 Å dans la direction [110] par rapport à la position de O(2). Les distances O(1)-O(2), O(1)-O(1) et O(1)-O(3) sont respectivement égales à 2.72 Å, 2.37 Å et 1.96 Å. Ces auteurs ont conclu à l'existence dans U₄O₉ d'un complexe ionique de l'oxygène O(1)-O(3)-O(1) (Fig. 14).

Ce complexe triatomique est donc structuralement très proche de celui observé dans La₈Ni₄O₁₇.

IV.2.2. Configuration électronique du nickel dans La₈Ni₄O₁₇

Dans le groupe d'espace C2, le nickel occupe six sites bien différenciés les uns des autres alors qu'il se trouve dans un site unique dans le groupe Fmmm. Les valeurs des distances moyennes nickel-oxygène sont reportées dans le tableau XIII. Les symboles // et ⊥ signifient respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe c de la maille orthorhombique. La distance moyenne \bar{d}_{NiO} et le paramètre θ de distorsion de l'octaèdre NiO₆ sont définis à l'aide des relations suivantes : $\bar{d}_{\text{NiO}} = (2/3 d^{\perp}_{\text{NiO}} + 1/3 d^{\parallel}_{\text{NiO}})$ et $\theta = d^{\parallel}_{\text{NiO}}/d^{\perp}_{\text{NiO}}$. Ces valeurs sont très proches de celles déterminées lorsque nous

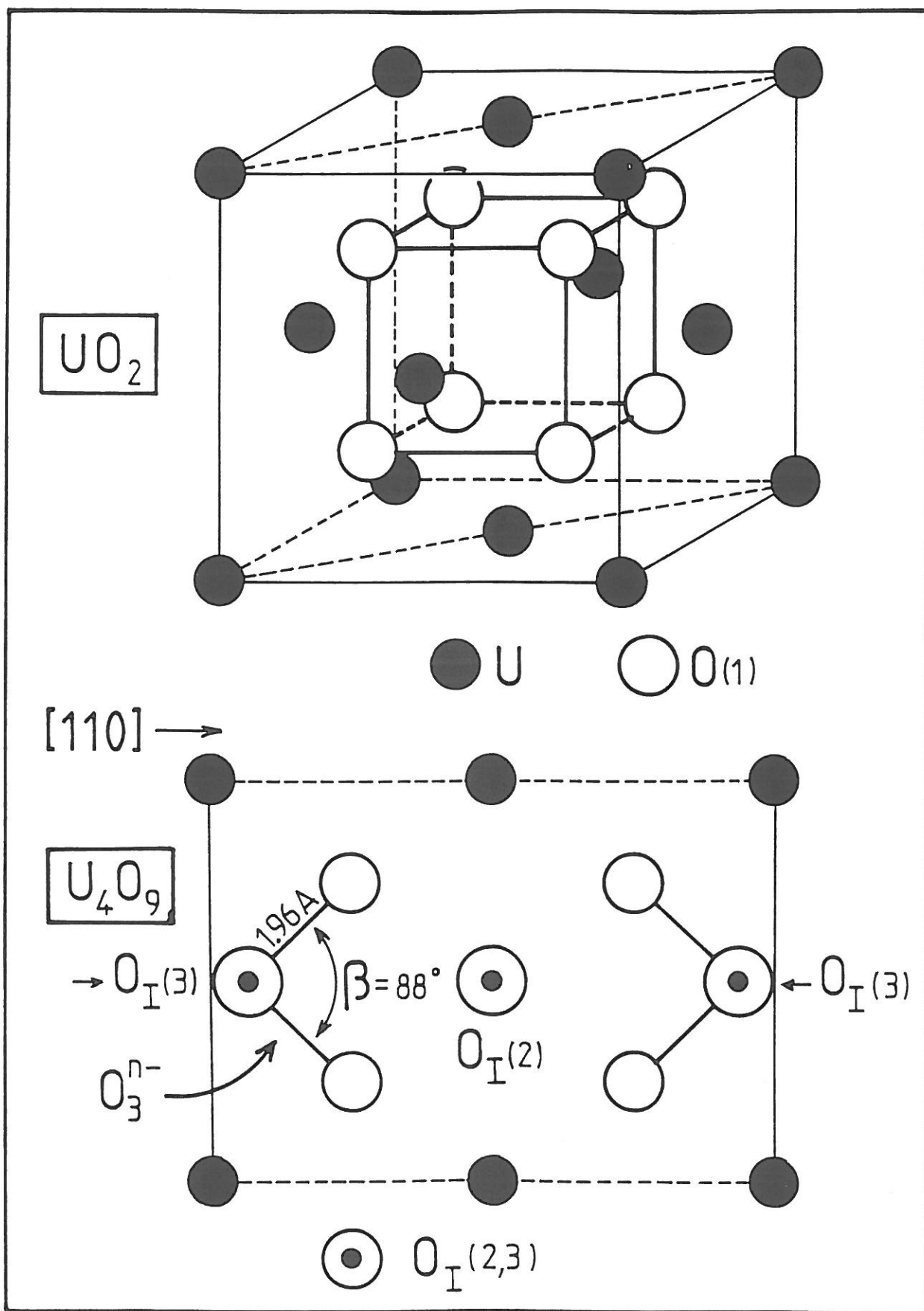


Figure 14 : Représentation de la structure de U₄O₉ (6).

Tableau XIV :
Distances $d_{//}NiO$, $d_{\perp}NiO$ et $\bar{d}NiO$ relatives aux octaèdres NiO_6 .
Le paramètre $\theta = d_{//}NiO/d_{\perp}NiO$ a été mentionné.

Ni	Nombre d'équivalents	T = 9 K				T = 298 K			
		$d_{//}NiO$	$d_{\perp}NiO$	$\bar{d}NiO$	θ	$d_{//}NiO$	$d_{\perp}NiO$	$\bar{d}NiO$	θ
(1)	2	2.27	1.99	2.08	1.14	2.20	1.94	2.03	1.13
(2)	2	2.20	1.89	1.99	1.16	2.21	1.90	2.00	1.16
(3)	2	2.23	1.90	2.01	1.17	2.20	1.90	2.00	1.16
(4)	2	2.23	1.98	2.06	1.13	2.26	1.98	2.07	1.14
(5)	4	2.17	1.94	2.01	1.12	2.20	1.94	2.02	1.13
(6)	4	2.21	1.92	2.01	1.15	2.22	1.95	2.04	1.14

avons affiné la structure dans le groupe d'espace Fmmm (Cf. Chapitre III) ou de celles trouvées par Jorgensen et al. pour $\delta = 0.18$ (8) (Tableau XIII).

Tableau XIII :
Comparaison des distances moyennes $d_{\text{(Ni-O)}}$ dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (4),
 $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ (4) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (Cf. Chapitre III).

Composition	$\delta = 0$ (Jorgensen et al.) (8)	$\delta = 0.18$ (Jorgensen et al.) (8)	$\delta = 0.25$ (Ce travail)
Groupe d'espace	(Bmab)	(Fmmm)	(Fmmm)
d^\perp_{NiO}	1.9486 (2)	1.9328 (1)	1.9306 (1)
$d^{\parallel}_{\text{NiO}}$	2.261 (4)	2.202 (6)	2.216 (6)
θ	1.16	1.139	1.148

Il faut noter cependant que l'affinement dans le groupe C2 impliquant la détermination d'un grand nombre de paramètres positionnels conduit à des valeurs des écarts-type sur les distances Ni-O plus importantes que dans le cas de l'affinement moyen. Toutefois, ces résultats sont parfaitement cohérents et les longueurs des liaisons Ni-O sont largement différenciées. En effet, les valeurs d^\perp_{NiO} et $d^{\parallel}_{\text{NiO}}$ relatives aux six sites du nickel se répartissent dans une très large gamme de valeurs (0.10 Å environ).

L'examen du tableau XIV montre de plus que les octaèdres NiO_6 sont toujours allongés, le paramètre θ étant important et de l'ordre de 1.15.

D'un point de vue électronique, les bandes antiliantes $\sigma^*_{x^2-y^2}$ et $\sigma^*_z^2$ vont donc éclater en bandes étroites caractérisées par des niveaux d'énergie qui dépendent principalement des énergies de stabilisation dues au champ cristallin (10 Dq) et de répulsion coulombienne intraatomique (énergie de Hubbard U). La densité électronique sur chacune des orbitales antiliantes $\sigma^*_{x^2-y^2}$ et $\sigma^*_z^2$ est relativement différente compte tenu des environnements du nickel qui varient d'un site à l'autre. Enfin, l'élongation des octaèdres NiO_6 rend compte d'un transfert électronique de la bande antiliante $\sigma^*_{x^2-y^2}$ vers des états d_z^2 plus localisés contribuant ainsi à un relâchement des contraintes dans le plan (Cf. Chapitre III).

Il convient de préciser que dans le plan $(011)_m$, les distances $O_{xy}-O_{xy}$ sont comprises entre 2.64 Å et 2.85 Å et ces valeurs sont proches de celles observées dans les silicates partiellement covalents. On peut donc conclure quant à l'absence notable de trous sur les atomes d'oxygènes O_{xy} .

Comme pour l'oxygène intercalé O_I , les environnements des atomes de nickel et a fortiori leur état de valence évoluent avec la température.

IV.2.2.a Configuration électronique du nickel à $T = 9$ K (Fig. 15)

Certains environnements du métal de transition présentent des caractéristiques communes : Ni(1) et Ni(4), Ni(2) et Ni(3) et Ni(5) et Ni(6).

(i) Etat de valence de Ni(1) et Ni(4)

Il est important de noter que les volumes des sites de Ni(1) et Ni(4) sont les plus importants et sont de plus nettement supérieurs à celui trouvé dans $La_2NiO_{4.00}$ où le nickel se trouve dans la configuration électronique $t_{2g}^6d_z^2d_{x^2-y^2}^1$ (Ni^{2+} , HS) (Tableau XIV). Par ailleurs des distances Ni-O équatoriales de l'ordre de 1.98 Å ont été déterminées par diffraction des rayons X et par analyse EXAFS dans $LaNiO_2$ où le nickel monovalent adopte une coordinence plan carré (9). De même, dans le composé $Nd_4Ni_3O_8$ (10), le nickel étant dans un état de valence mixte (+I, +II) (degré d'oxydation moyen 1.33), les distances équatoriales sont de l'ordre de 1.96 Å. De plus, l'ion Ni^+ , isoélectronique de Cu^{2+} , conduit logiquement à un signal R.P.E. anisotrope où $g_{//} > g_{\perp}$, ce qui a par ailleurs été observé et discuté (Cf. Chapitre III). Nous retiendrons donc que le signal R.P.E. est dû en grande partie au nickel monovalent et non pas à du nickel trivalent dans la configuration électronique $t_{2g}^6d_{x^2-y^2}^1$ compte tenu de l'absence d'octaèdre NiO_6 aplati.

Ainsi, si on considère en outre les valeurs du paramètre θ de distorsion de l'octaèdre et les longueurs de liaison Ni-O équatoriales, l'état de valence de Ni(1) et Ni(4) est vraisemblablement proche de +I.

(ii) Etat de valence de Ni(2) et Ni(3)

Les distances d^{\perp}_{NiO} relatives aux sites Ni(2) et Ni(3) sont les plus faibles. Ces valeurs sont sensiblement égales à celles déterminées dans le composé $LaSrNiO_4$ où le nickel se trouve au degré d'oxydation +III.

L'état de valence de Ni(2) et Ni(3) est vraisemblablement proche de +III (LS).

La₈Ni₄O₁₇ (T = 9 K)

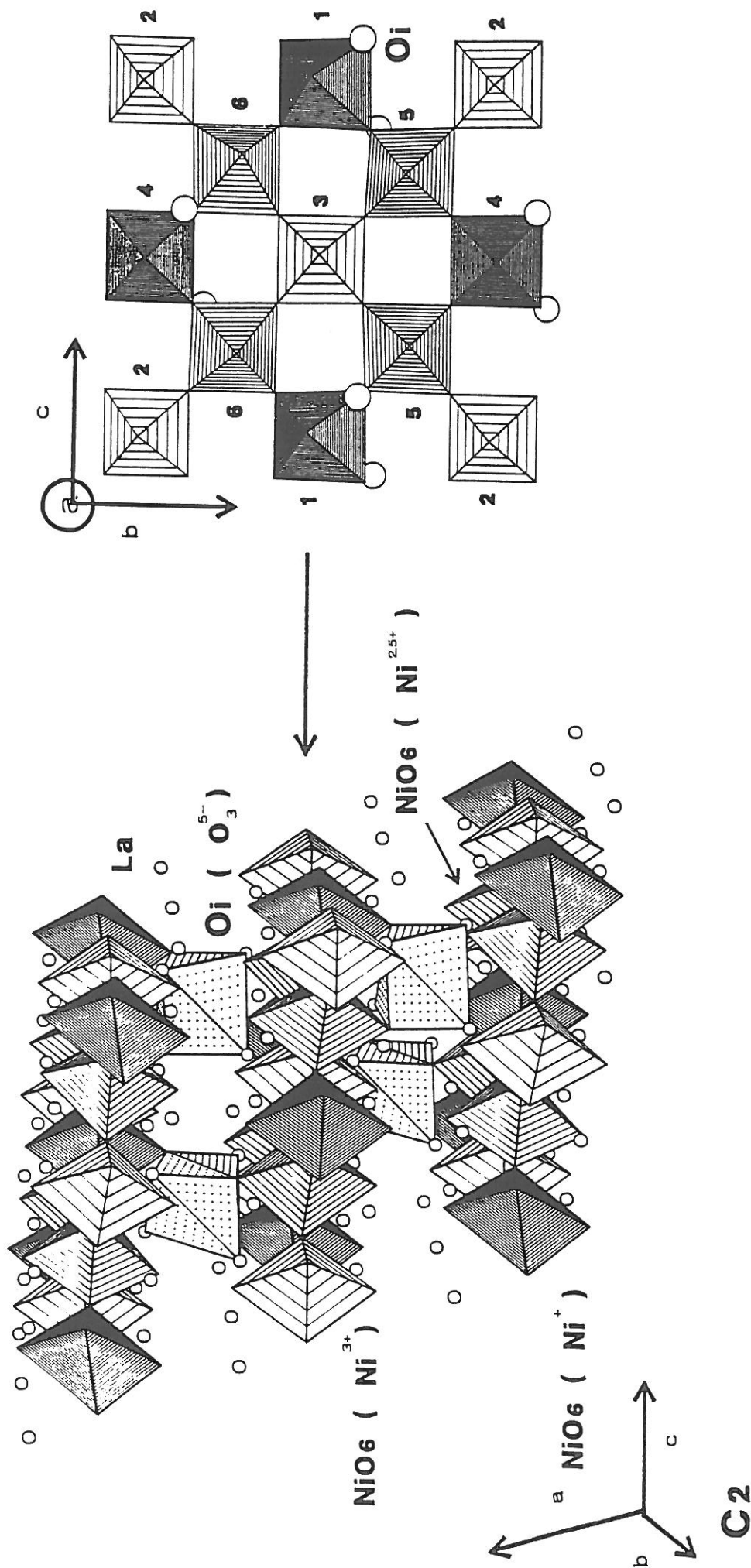
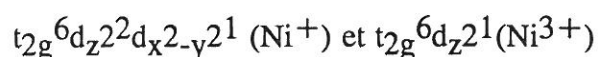


Figure 15 : Configuration électronique du nickel dans La₈Ni₄O₁₇ (T = 9 K). Les octaèdres NiO₆ ont été numérotés (1-6). La densité électronique est maximale (Ni⁺) pour les octaèdres grisés et minimale (Ni³⁺) pour les octaèdres représentés en plus clair.

Monoclinique

(iii) *Etat de valence de Ni(5) et Ni(6)*

Les octaèdres NiO₆(5) et NiO₆(6) sont nettement plus irréguliers que les autres polyèdres de coordination. Compte tenu de la taille de ces sites, le degré d'oxydation de Ni(5) et Ni(6) semble intermédiaire entre +I et +III. Les octaèdres NiO₆ étant toujours allongés, deux configurations électroniques limites doivent être prises en considération :



Des états intermédiaires correspondraient aux configurations électroniques $d_z^2^{1+\alpha} d_{x^2-y^2}^{2\beta}$ où α et β sont inférieurs à 1.

Compte tenu de l'existence d'un ion polyoxyde O₃⁵⁻, le degré d'oxydation moyen du nickel dans le composé La₈Ni₄O₁₇ est égal à + 2.25. Puisque 25 % des cations Ni (Ni(1) et Ni(4)) sont à l'état de valence + I et 25 % (Ni(2) et Ni(3)) à état + III, les 50 % restants (Ni(5) et Ni(6)) se trouvent au degré d'oxydation moyen + 2.50. Ainsi les états de valence des nickels labellés 5 et 6 se situeront entre Ni³⁺(LS) et Ni²⁺.

De plus, la susceptibilité magnétique suit à basse température ($4.2 \text{ K} \leq T \leq 170 \text{ K}$) une loi de type Curie-Weiss (Cf. Chapitre V). La valeur de la constante de Curie ($C_M = 0.31 \text{ u.e.m. K/Ni}$) est inférieure à la valeur théorique correspondant à un électron célibataire ($C_M = 0.375 \text{ u.e.m. K/Ni}$). De plus, les ions Ni⁺ et Ni³⁺, de spin 1/2 chacun mais avec des valeurs du facteur \bar{g} nettement supérieures à 2, présentent l'un et l'autre une constante de Curie au moins égale à 0,40 u.e.m. K/Ni. La contribution du trou électronique sur les trois oxygènes étant supposée négligeable, il faut considérer comme probable la présence de nickel + II à spin faible pour expliquer à la fois les valeurs du degré d'oxydation moyen du nickel et de la constante de Curie molaire dans La₈Ni₄O₁₇. Il convient de préciser que Takeda et al (11) ont aussi supposé l'existence de Ni²⁺ (LS) dans La_{2-x}Sr_xNiO₄. La figure 16a représente les octaèdres (NiO₆) dans les plans (100)_m. Les longueurs des liaisons Ni-O ont été annotées. On mentionnera l'importante modulation des distances Ni-O dans les directions [011]_m et [0 $\bar{1}$ 1]_m ($1.77 \text{ \AA} \leq d_{NiO} \leq 2.01 \text{ \AA}$). Ainsi cette modulation comme les différents états d'oxydation du nickel dans La₈Ni₄O₁₇ suggère l'existence dans les plans (100)_m d'une **onde de densité de charge piégée par le réseau**, les électrons de valence occupant partiellement ou complètement des bandes étroites d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$.

La₈Ni₄O₁₇ C2 Monoclinique

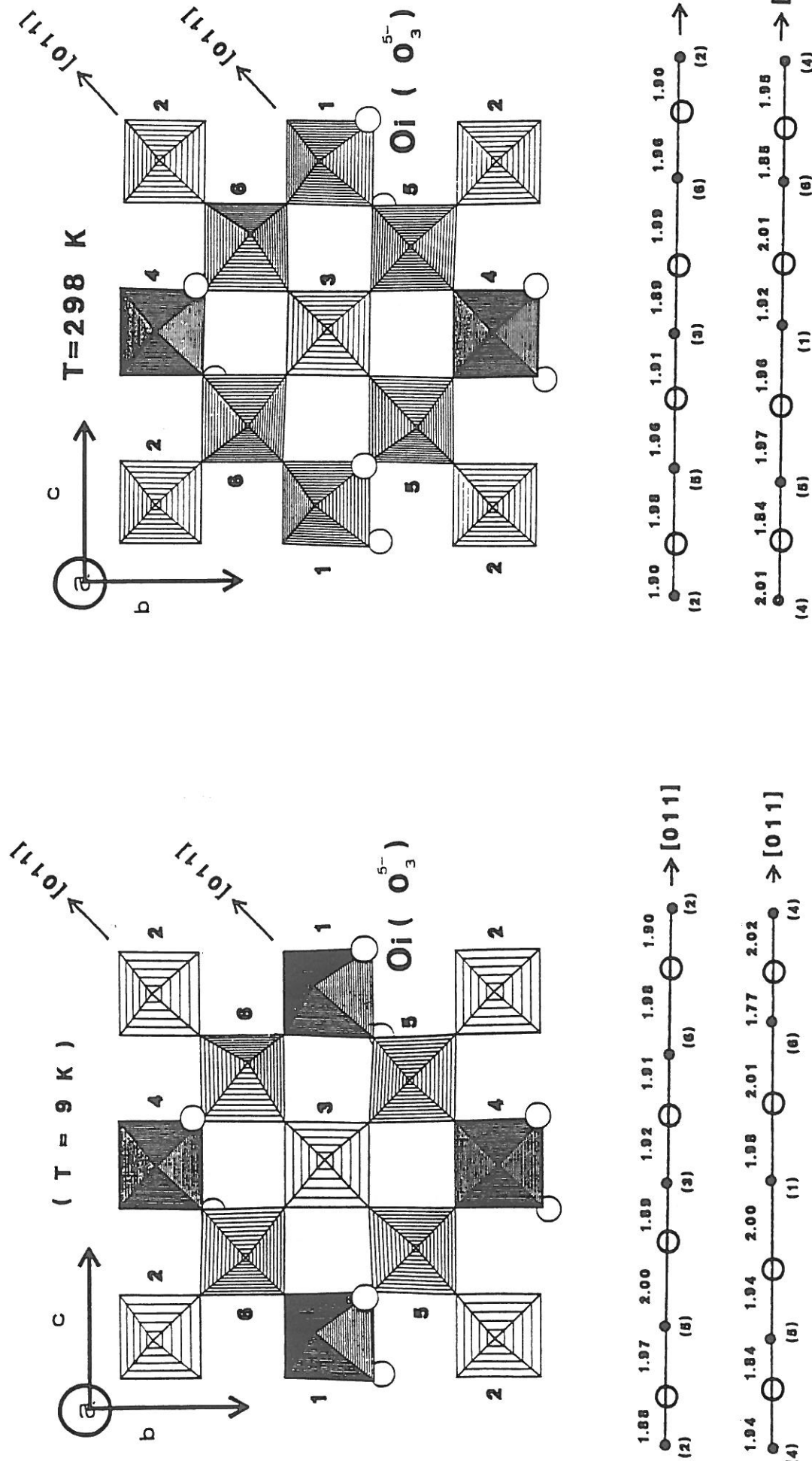


Figure 16 : Représentation des octaèdres NiO₆ dans les plans (100)_m à T = 9 K (a) et à T = 298 K (b). Les longueurs des liaisons Ni-O ont été annotées. Les octaèdres NiO₆ ont été numérotés (1-6). La densité électronique est maximale (Ni⁺) pour les octaèdres grisés et minimale (Ni³⁺) pour les octaèdres représentés en plus clair.

IV.2.2.b Configuration électronique du nickel à T = 298 K

A température ambiante, la situation est plus complexe.

L'environnement de Ni(4) n'évolue pas avec la température et le degré d'oxydation de Ni(4) est égal à +I confirmant ainsi le signal R.P.E. observé à T = 298 K.

A température ambiante, les sites de Ni(2) et Ni(3) restent identiques à ceux observés à basse température, soit proche d'un état de valence + III.

Par contre, compte tenu des distances Ni-O observées (Tableau XIV), la répartition des électrons dans les bandes étroites σ_z^2 et $\sigma_x^2-y^2$ pour Ni(1), Ni(5) et Ni(6) n'est plus la même. En effet, la distance moyenne \bar{d}_{Ni-O} (Tableau XIV) diminue dans le cas de Ni(1) alors qu'elle augmente pour Ni(5) et surtout Ni(6).

Ainsi, un transfert électronique du nickel Ni(1) vers les atomes Ni(5) ou Ni(6) se produit-il lorsque la température augmente.

Par ailleurs, comme le montre la figure 16 b, la modulation des distances Ni-O demeure à la température ambiante mais les longueurs Ni-O dans les plans $(100)_m$ sont moins bien différenciées qu'à basse température. L'onde de densité de charge est donc moins marquée à T = 298 K qu'à T = 9 K.

Enfin, l'augmentation de la valeur de la constante de Curie avec la température (Cf. Chapitre V) tend à montrer que certains ions nickel +II passent progressivement d'un état spin faible à un état spin fort et que l'onde de densité de charge évolue.

IV.3. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE L'ORDRE DE L'OXYGENE O_I DANS LES PHASES La₂NiO_{4+δ} 0.17 ≤ δ ≤ 0.25 - MODELE STRUCTURAL -

L'étude par diffraction électronique des matériaux de composition La₂NiO_{4+δ} (0.17 ≤ δ ≤ 0.25) montre, de façon analogue aux observations effectuées sur le composé La₈Ni₄O₁₇ (δ = 0.25), l'existence de plusieurs taches de surstructures qui ne s'indexent pas à partir du groupe d'espace Fmmm ou de tout autre groupe orthorhombique. Dans tous ces matériaux, il existe des surstructures soit commensurables soit incommensurables avec

le réseau de base de symétrie orthorhombique. Les surstructures commensurables présentent certaines analogies avec celle décrite pour le composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ nous conduisant ainsi à proposer un ordre de l'oxygène additionnel dans ces matériaux.

IV.3.1. Surstructure commensurable

En plus des cristaux dont le réseau réciproque est manifestement celui du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$, plusieurs clichés de diffraction ont été obtenus (Fig. 17) et sont relatifs à une surstructure commensurable avec le réseau de base de symétrie orthorhombique. Il faut souligner que le réseau réciproque que nous allons décrire à présent est caractéristique d'un grand nombre de cristaux. Nous allons rechercher une maille simple comme pour le composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ qui permette de décrire la totalité du réseau réciproque et donc trois vecteurs indépendants qui décrivent une base.

Le premier vecteur choisi \vec{a}_{tr}^* dont le module est le plus faible est donné par la relation suivante :

$$\vec{a}_{tr}^* = -\frac{1}{12} \vec{a}_o^* + \frac{5}{12} \vec{b}_o^* + \frac{7}{12} \vec{c}_o^*$$

où \vec{a}_o^* , \vec{b}_o^* et \vec{c}_o^* représentent les vecteurs du réseau réciproque de base de symétrie orthorhombique. Il faut préciser que dans ce cas aucun spot de surstructure n'apparaît suivant la direction $[022]_o^*$. De plus, deux réflexions de faible intensité à égale distance l'une de l'autre et des taches plus intenses apparaissent dans la direction $[11\bar{1}]_o^*$ alors qu'un seul spot de surstructure était présent suivant la même direction cristallographique dans le cas de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$. Par analogie avec ce composé, le second vecteur de base \vec{b}_{tr}^* est donné par la relation :

$$\vec{b}_{tr}^* = \frac{1}{3} \vec{a}_o^* + \frac{1}{3} \vec{b}_o^* - \frac{1}{3} \vec{c}_o^*.$$

Par ailleurs, une réflexion unique de faible intensité se retrouve selon la direction $[\bar{1}1\bar{1}]_o^*$. Le troisième vecteur de base \vec{c}_{tr}^* est donné par la relation :

$$\vec{c}_{tr}^* = -\frac{1}{2} \vec{a}_o^* + \frac{1}{2} \vec{b}_o^* - \frac{1}{2} \vec{c}_o^*.$$

En résumé, la matrice de passage Q_{tr} permet de décrire dans le R.R. la maille triclinique à partir du réseau de symétrie orthorhombique.

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{tr}^* \\ \vec{b}_{tr}^* \\ \vec{c}_{tr}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1}/12 & 5/12 & 7/12 \\ 1/3 & 1/3 & \bar{1}/3 \\ \bar{1}/2 & 1/2 & \bar{1}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_o^* \\ \vec{b}_o^* \\ \vec{c}_o^* \end{pmatrix}$$

Q_{tr}

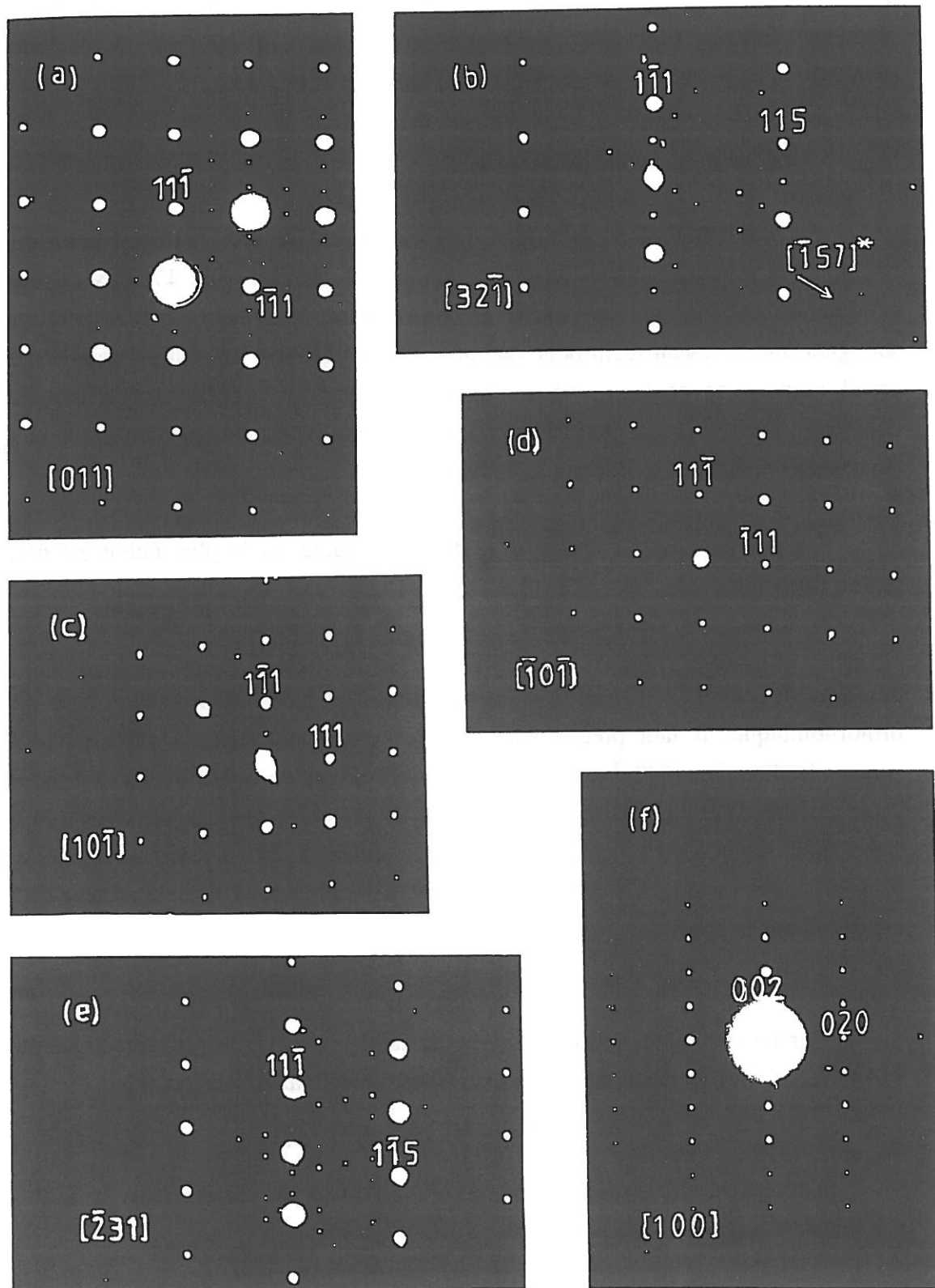


Figure 17 : Diagrammes de diffraction électronique d'une phase de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dont la structure est commensurable avec le réseau de base orthorhombique.

Les paramètres cristallins et le volume de la maille triclinique sont déterminés à partir des relations suivantes dans le réseau réel :

$$(a_{tr}, b_{tr}, c_{tr}) = (a_o, b_o, c_o) \begin{pmatrix} 0 & 3/2 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1/2 \\ 1 & \bar{1}/2 & \bar{1}/2 \end{pmatrix}$$

$$P_{tr} = Q_{tr}^{-1}$$

$$\begin{aligned} a_{tr} &= 13.81 \text{ \AA}, & b_{tr} &= 11.71 \text{ \AA}, & c_{tr} &= 8.81 \text{ \AA} \\ \alpha &= 84.21^\circ, & \beta &= 122.67^\circ, & \gamma &= 108.29^\circ \end{aligned}$$

Dans ce cas, le volume de la maille triclinique est trois fois plus grand que celui de la maille de symétrie orthorhombique ($V_{tr} = \det(P_{tr}) \cdot V_o = 3 V_o$).

Une indexation d'un cliché de diffraction électronique dans le système triclinique est proposée à la figure 18.

Néanmoins, aucune maille multiple plus symétrique expliquant la totalité du réseau réciproque n'a pu être déterminée à ce jour.

La structure de ce composé peut-elle être déterminée comme elle a été pour $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$?

Nous rappelons que ce matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ n'a jamais pu être obtenu à ce jour exempt de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ et le taux δ d'oxygène additionnel est inférieur à 0.25.

Il convient de préciser que l'affinement de la structure de ce composé nous conduirait à la détermination d'un grand nombre de paramètres positionnels compte tenu à la fois du volume et de la symétrie de la maille élémentaire.

Nous ne pouvons donc proposer qu'un modèle structural rendant compte de l'ordre de l'oxygène intercalé dans ce matériau et basé à la fois sur :

- (i) la connaissance de la structure de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$
- (ii) les analogies et les différences entre les réseaux réciproques.

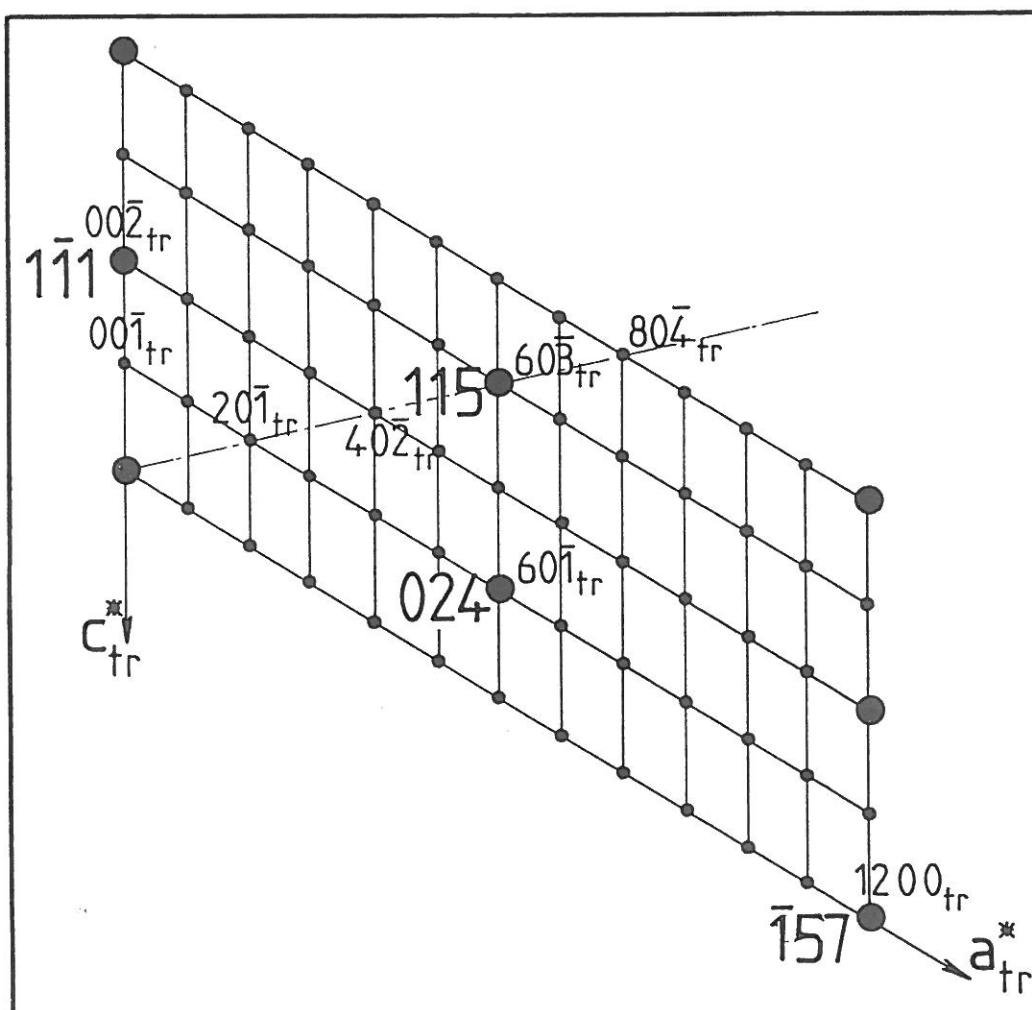


Figure 18 : Indexation d'un cliché de diffraction électronique dans le système triclinique relatif à la structure commensurable.

IV.3.2. Modèle structural

Les figures 19 a-b représentent l'ordonnement des atomes d'oxygène O_I dans $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ décrit à partir du réseau de symétrie orthorhombique (Fig. 20).

Les traces des plans contenant les atomes O_I et qui appartiennent à la famille des plans réticulaires caractérisés par des taches de surstructures sont représentées à la figure 19 a.

La présence des taches supplémentaires dans le réseau réciproque est due à la périodicité des plans d'atomes O_I diffractants caractérisés par leur équidistance d_{hkl} . A titre d'exemple la distance réticulaire qui sépare deux plans d'atomes O_I parallèles à la famille des plans $(\bar{1}1\bar{1})_O$ (ou respectivement $(11\bar{1})_O$) est égale à $2 d_{(\bar{1}1\bar{1})_O}$ (ou respectivement $2 d_{(11\bar{1})_O}$), en parfait accord avec la présence d'une tache de surstructure à mi-distance de deux réflexions intenses dans la direction $[\bar{1}1\bar{1}]_O^*$ (ou respectivement $[11\bar{1}]_O^*$). Il faut enfin préciser que l'intersection de trois de ces plans dans le réseau direct qui constitue un noeud du réseau de Bravais représente, dans le cas précis du composé $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{O}_{17}$, le site d'un atome O_I .

Ainsi, dans le nouveau composé pour lequel une maille de symétrie triclinique a été déterminée, la présence d'une tache de surstructure à mi-distance de deux réflexions intenses suivant la direction $[\bar{1}1\bar{1}]_O^*$ conduit, par analogie avec $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{O}_{17}$, à considérer que la distance séparant deux plans d'atomes O_I parallèles à la famille de plans $(\bar{1}1\bar{1})_O$ est le double de la distance réticulaire $d_{(\bar{1}1\bar{1})_O}$. Par contre, la présence de deux taches de surstructure situées à égale distance les unes des autres et des noeuds $(l.l.\bar{1})_O$ du réseau orthorhombique dans la direction $[11\bar{1}]_O^*$ revient à considérer pour ce composé la relation suivante entre la distance $d_{O_I}^{(11\bar{1})_O}$ séparant deux plans d'atomes O_I parallèles à la famille des plans $(11\bar{1})_O$ et la distance réticulaire $d_{(11\bar{1})_O}$: $d_{O_I}^{(11\bar{1})_O} = 3 d_{(11\bar{1})_O}$.

Ainsi, un tel raisonnement a été reconduit en considérant plusieurs directions cristallographiques du R.R. où des taches de surstructures apparaissent.

En admettant, par analogie avec le composé $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{O}_{17}$, que l'intersection dans le réseau direct de trois de ces plans caractérisés par des taches de surstructures représente pour ce composé le site d'un atome O_I , le taux δ d'oxygène intercalé dans ce matériau peut être déterminé. Il correspond à $\delta = 1/6 \approx 0,17$.

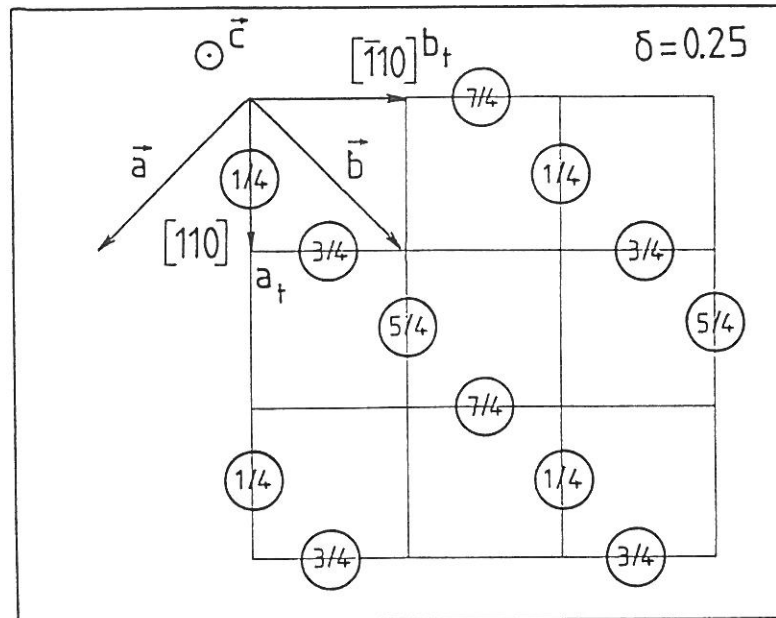
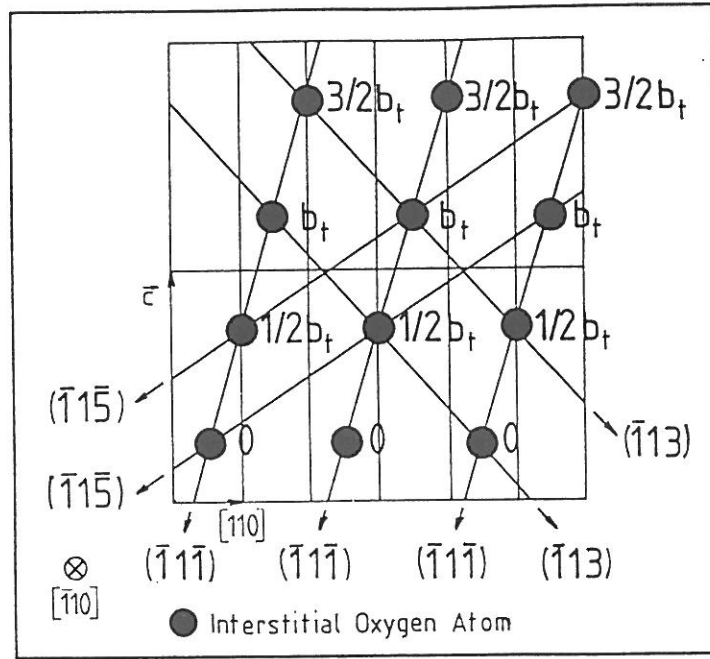


Figure 19 : Représentation de l'ordre des atomes O_I dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$:
 a : Projection selon la direction $[\bar{1}10]_O$.
 b : Projection selon l'axe \bar{c}_O .

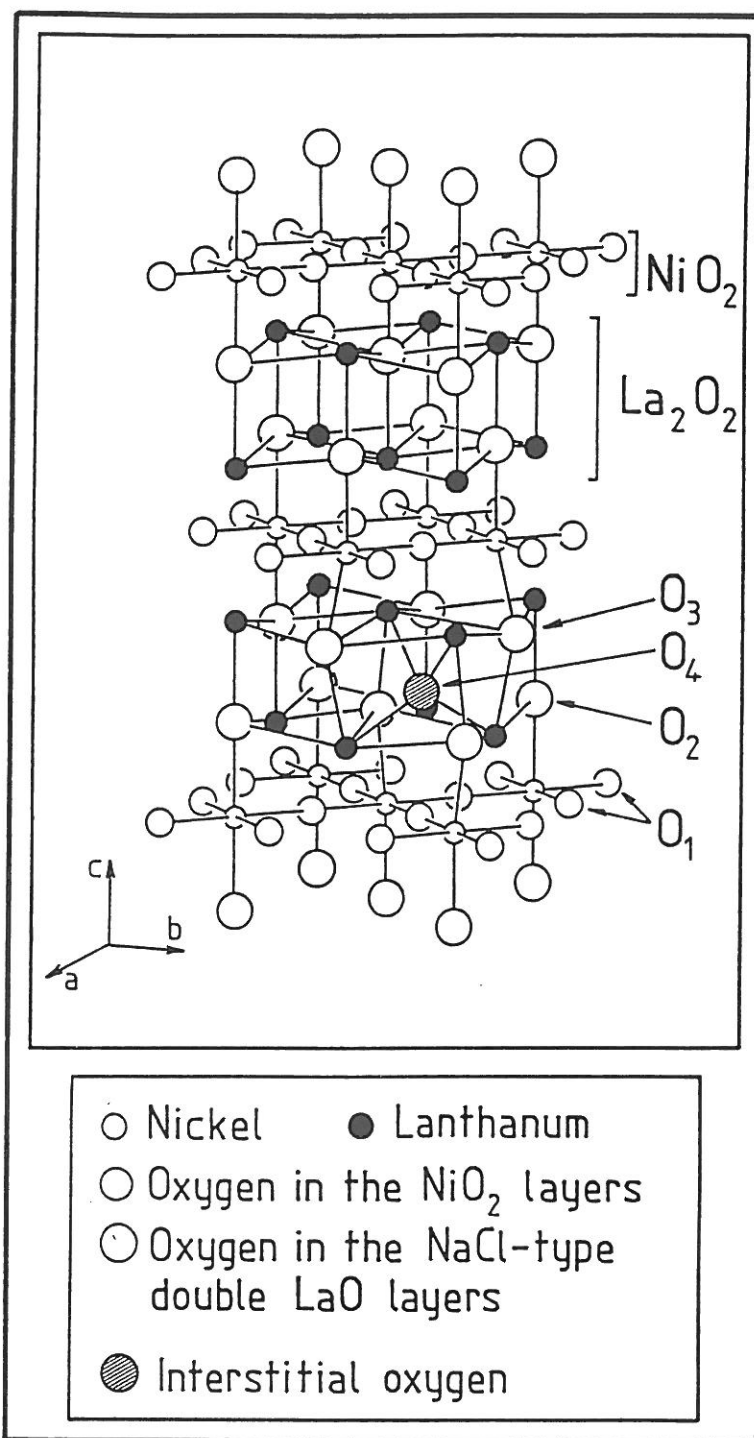


Figure 20 : Structure idéalisée de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($Fm\bar{3}m$) (Jorgensen et al. (8)).

La figure 21 représente l'ordonnancement des atomes d'oxygène O_I dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$ ($\delta = 1/6$).

La détermination des mailles cristallines des composés $La_8Ni_4O_{17}$ ($\delta = 1/4 = 0.25$) et $La_2NiO_{4+\delta}$ ($\delta = 1/6 \approx 0.17$) démontre l'existence de phases de composition discrète en oxygène dans le système $La_2NiO_{4+\delta}$.

Hiroï et al. (1) ont proposé un modèle structural analogue à celui exposé précédemment. Toutefois, il convient de préciser que les mailles proposées par Hiroï n'ont aucune réalité cristallographique et que leurs conclusions n'étaient basées que sur quelques observations en microscopie électronique.

Otero-Diaz et al. (2) ont d'autre part observé au microscope électronique des matériaux de composition $La_2NiO_{4+\delta}$ où le taux δ est voisin de 0.14.

Le cliché de diffraction de la figure 22 a montre clairement l'existence d'une tache de surstructure à mi-distance des réflexions intenses $(l.l.\bar{l})_O$ et $(l.l.l)_O$. La présence de ces taches de faible intensité peut se traduire par l'ordonnancement des atomes O_I proposé à la figure 22 b, en admettant l'existence de plusieurs taches de surstructure et notamment une à mi-distance des réflexions principales $(\bar{l}.l.\bar{l})_O$ et $(\bar{l}.l.l)_O$. Le taux δ serait pour cette hypothèse égal à 0.125 ($\delta = 1/8$).

IV.3.3. Surstructures incommensurables

Le diagramme de diffraction électronique représenté à la figure 23 est caractéristique d'une surstructure incommensurable avec le réseau de base de symétrie orthorhombique.

Le réseau réciproque d'une surstructure est dit incommensurable lorsque les vecteurs \bar{u}_s^* caractérisant chaque tache de faible intensité ne peuvent plus être décrits comme une combinaison linéaire des vecteurs \bar{a}_b^* , \bar{b}_b^* et \bar{c}_b^* du réseau de base. L'introduction d'autres vecteurs \bar{q}_i^* appelés vecteurs de modulation est nécessaire à la description de ces surstructures. Ainsi, la relation suivante est vérifiée :

$$\bar{u}_s^* = h\bar{a}_b^* + k\bar{b}_b^* + l\bar{c}_b^* + \sum_i m_i \bar{q}_i^*$$

où h , k , l et m_i sont des nombres entiers et $\bar{q}_i^* = \alpha\bar{a}_b^* + \beta\bar{b}_b^* + \gamma\bar{c}_b^*$
 ((a , b , c) $\in \mathbb{R}^3$) (12).

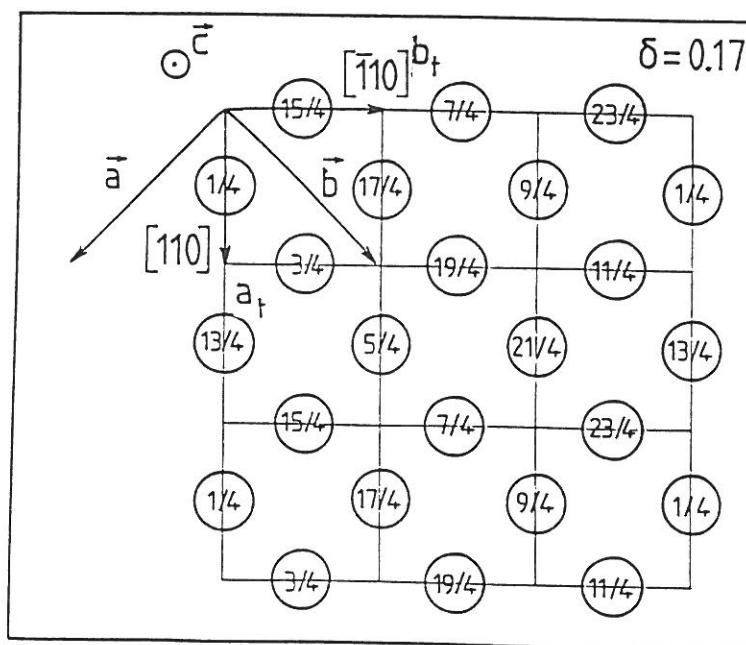
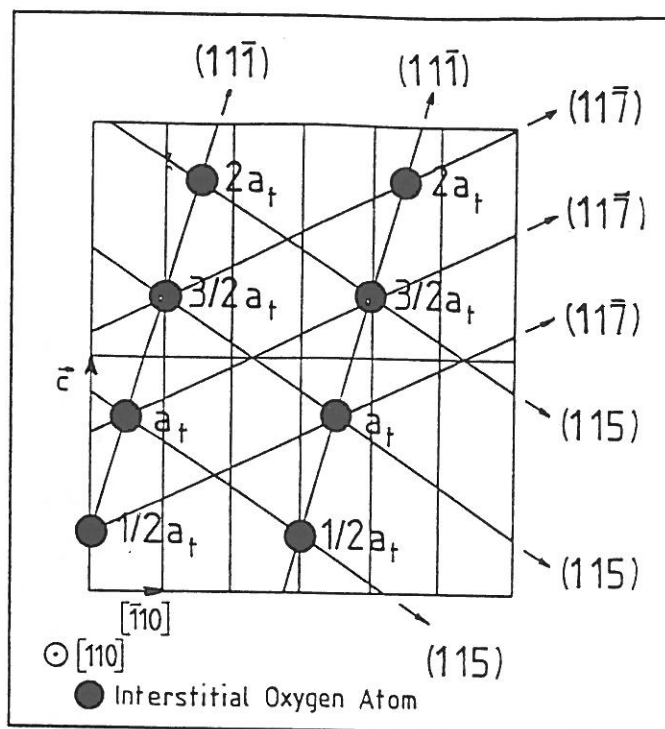
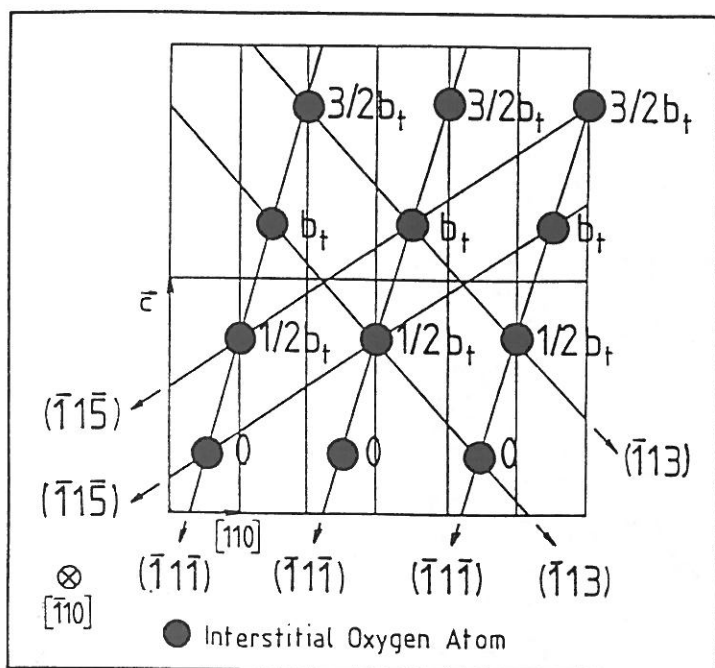
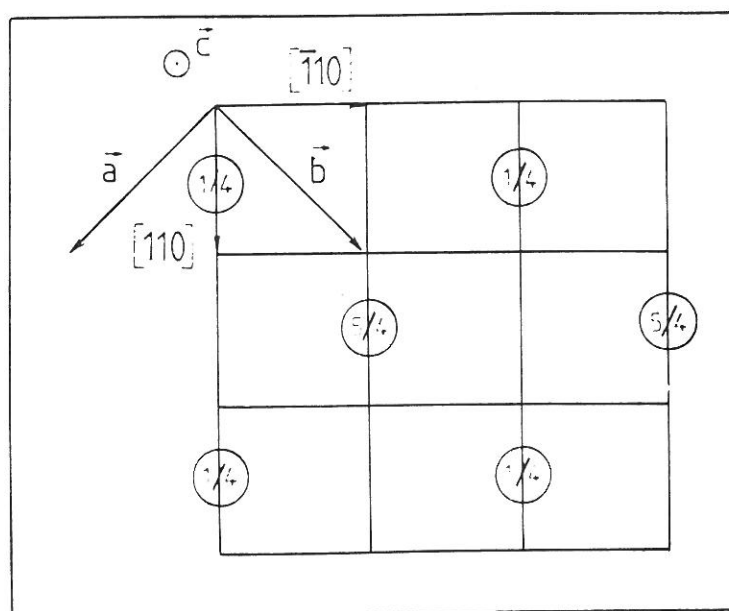
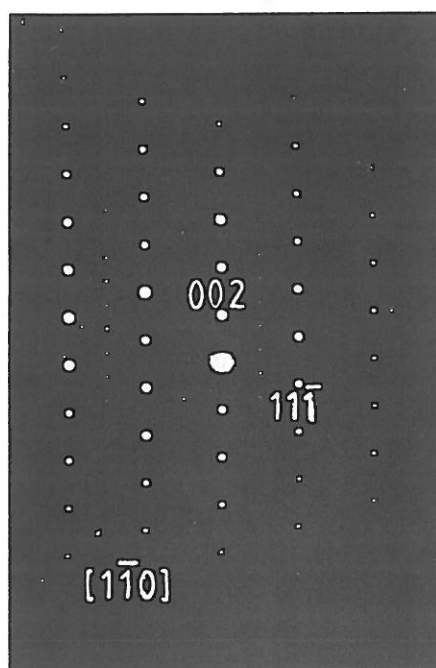


Figure 21 : Représentation de l'ordre des atomes O_I dans $La_2NiO_{4.17}$:
 a : Projection selon la direction $[\bar{1}10]_O$
 b : Projection selon la direction $[110]_O$
 c : Projection selon l'axe \bar{c}_O .



$$\delta = 0.125$$

Figure 22 : Diagramme de diffraction électronique (a) pouvant correspondre au composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ (b) selon le modèle structural proposé.

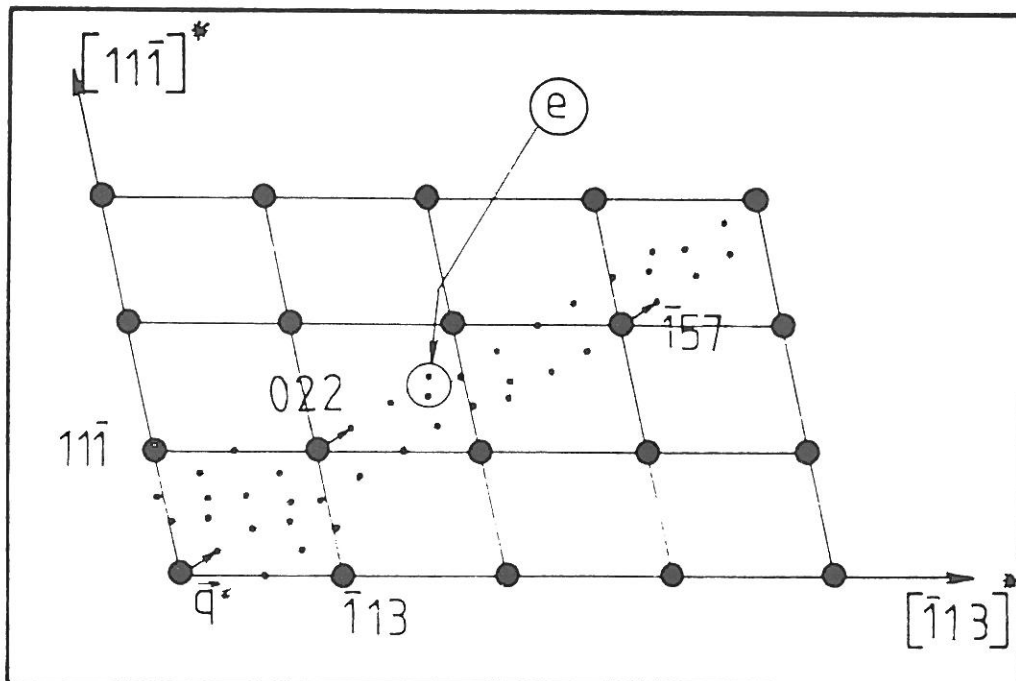
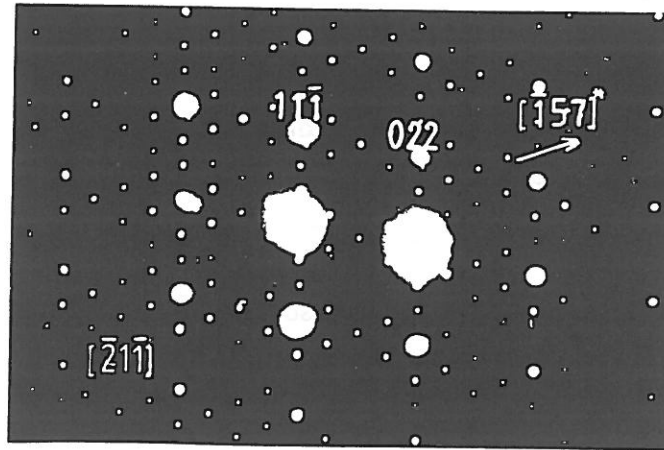


Figure 23 : Diagramme de diffraction électronique relatif à un composé dont la structure est incommensurable avec le réseau de base de symétrie orthorhombique.

Sur le cliché de la figure 23, nous notons la présence de taches de surstructures appelées dans ce cas spots de modulation autour de réflexions principales. Ces spots s'alignent suivant une direction unique caractérisée par un vecteur de modulation

$$\bar{q}^* = -0.09 \bar{a}_o^* + 0.35 \bar{b}_o^* + 0.54 \bar{c}_o^*$$

L'angle entre cette direction et la direction $[\bar{1}57]^*_O$ est égale à 4° . De plus, la distance entre chacune de ces taches est inférieure au module du vecteur

$$\bar{a}_{r'}^* = -\frac{1}{12} \bar{a}_o^* + \frac{5}{12} \bar{b}_o^* + \frac{7}{12} \bar{c}_o^*$$

caractéristique de la surstructure commensurable décrite précédemment et pouvant être attribuée au matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 1/6$).

Notons que selon la direction $[11\bar{1}]_O$, deux taches de faible intensité apparaissent mais un examen minutieux du cliché révèle que :

- (i) la distance entre deux réflexions de faible intensité est plus courte que celle qui sépare un spot de surstructure des taches principales.
- (ii) les réflexions de faible intensité ne s'alignent pas exactement suivant la direction $[11\bar{1}]^*_O$.

Enfin, la répétition périodique de doubles taches de diffraction proches l'une de l'autre, appartenant à deux directions parallèles caractérisées par \bar{q}^* et signalées d'une flèche à la figure 23 résulte tout simplement des caractéristiques du vecteur de modulation \bar{q}^* .

Ainsi, les quatre vecteurs \bar{a}_o^* , \bar{b}_o^* , \bar{c}_o^* et \bar{q}^* permettent de décrire la totalité du cliché de diffraction de la figure 23.

Notons par ailleurs que les diagrammes de diffraction représentés à la figure 24, caractéristiques des deux surstructures commensurables ($\delta = 1/4$ et $\delta = 1/6$) et de la surstructure incommensurable, présentent certaines analogies. En effet, pour ces trois diagrammes (axe de zone $[\bar{2}1\bar{1}]$) les taches de surstructures s'alignent toutes suivant une direction caractérisée par le vecteur de plus petit module dans le réseau réciproque.

Ainsi, la différence fondamentale entre ces surstructures provient de la direction et du module de ce vecteur.

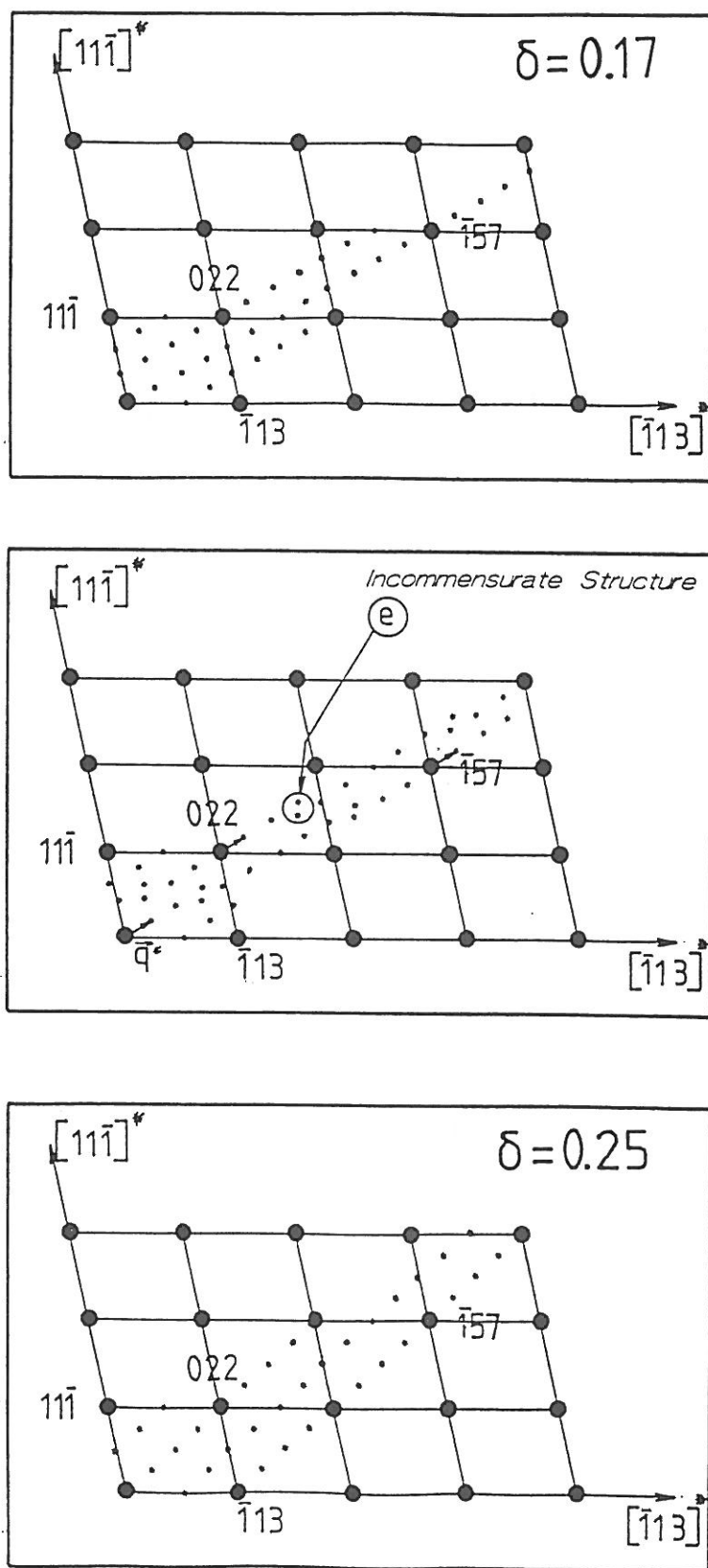


Figure 24 : Représentation des clichés de diffraction électronique correspondant à l'axe de zone $[\bar{2}1\bar{1}]$ et relatifs à la phase dont la structure est incommensurable et aux deux composés dont le taux δ d'oxygène additionnel est égal à 0.25 et 0.17.

- $\bar{c}^*_m = 1/2 \bar{b}^*_o + 1/2 \bar{c}^*_o$ pour le matériau de composition $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$,
- $\bar{a}^*_{\text{tr}} = -1/12 \bar{a}^*_o + 5/12 \bar{b}^*_o + 7/12 \bar{c}^*_o$ pour le matériau dont la composition pourrait correspondre à $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ ($\delta = 1/6$) par analogie avec le composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($\delta = 1/4$).
- $\bar{q}^* = -0.09 \bar{a}^*_o + 0.35 \bar{b}^*_o + 0.54 \bar{c}^*_o$ pour la surstructure incommensurable.

Existe-t'il une relation entre les directions et les modules des vecteurs \bar{a}^*_m ($\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$), \bar{a}^*_{tr} ($\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$) et \bar{q}^* (surstructure incommensurable) et le taux δ d'oxygène intercalé dans les matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$?

IV.3.4. Superposition de plusieurs diagrammes de diffraction

Sur le cliché de diffraction représenté à la figure 25, trois taches de surstructures apparaissent selon la direction $[11\bar{1}]^*_o$. L'une se trouve exactement à mi-distance de deux réflexions principales alors que les deux autres apparaissent aux environs du tiers de la distance séparant le spot central du noeud $(11\bar{1})_o$ du réseau de symétrie orthorhombique. Il faut préciser que ces deux spots satellites présentent les mêmes caractéristiques que ceux observés suivant la direction $[11\bar{1}]^*_o$ pour la surstructure incommensurable.

Ainsi ce diagramme peut se décrire comme la superposition de deux réseaux réciproques correspondant respectivement à la surstructure incommensurable décrite précédemment et à la structure du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$.

De façon analogue, le cliché de diffraction de la figure 26 peut se décrire comme la superposition de deux diagrammes de diffraction caractéristiques des deux surstructures commensurables décrites précédemment et correspondant au composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ et vraisemblablement à un matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ ($\delta = 1/6$).

Le cliché de la figure 27 est quant à lui plus complexe et peut s'interpréter comme la superposition de trois diagrammes caractéristiques de surstructures commensurables. Deux d'entre eux pourraient être relatifs au matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ ($\delta = 1/6$) mais dont les orientations diffèrent l'une par rapport à l'autre, le troisième étant caractéristique du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($\delta = 1/4$).

Des observations analogues ont été effectuées dans des perovskites ABO_{3-y} lacunaires en oxygène (13) où des domaines de composition en oxygène coexistent.

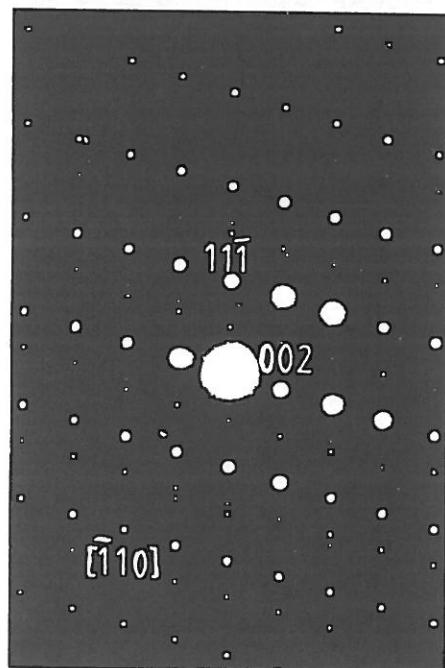


Figure 25 : Cliché de diffraction électronique pouvant s'interpréter comme la superposition de deux diagrammes relatifs d'une part à une phase dont la structure est incommensurable et d'autre part au composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$.

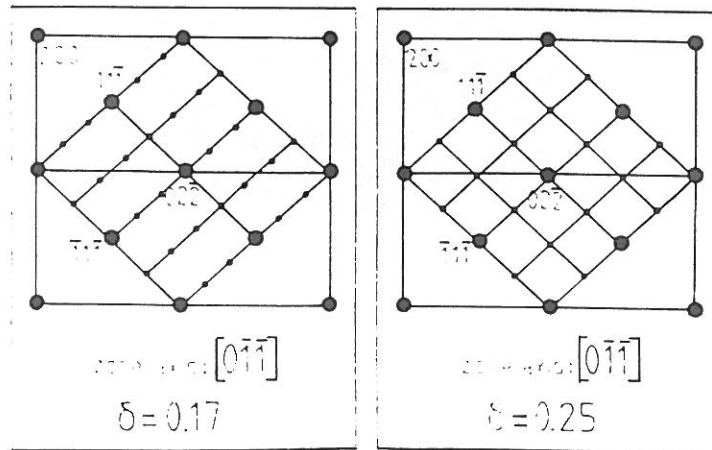
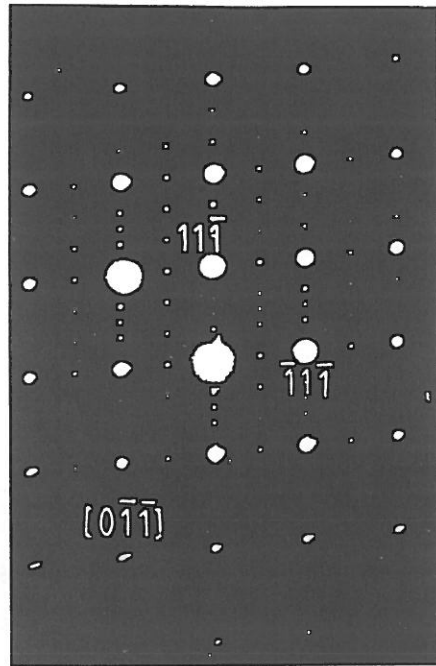


Figure 26 : Cliché de diffraction électronique pouvant s'interpréter comme la superposition de plusieurs diagrammes correspondant aux composés $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$.

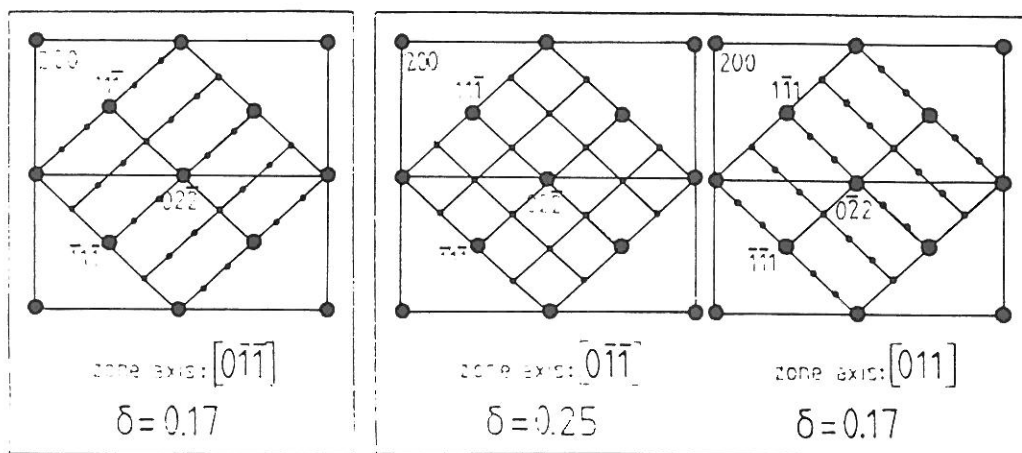
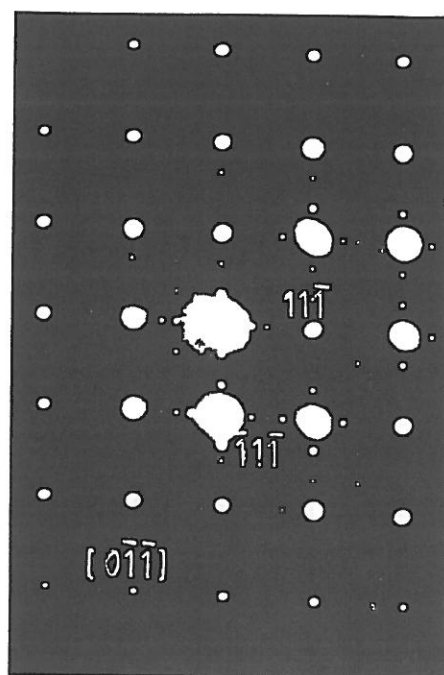


Figure 27 : Cliché de diffraction électronique pouvant s'interpréter comme la superposition de plusieurs diagrammes correspondant aux composés $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$.

Ainsi dans les matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.17 \leq \delta < 0.25$) préparés par voie électrochimique, il est courant d'observer plusieurs cristaux dont les réseaux réciproques diffèrent.

De tels résultats rendent compte de l'inhomogénéité de composition en oxygène de ces matériaux.

IV.4. CONCLUSION

La phase $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ (" $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ ") cristallise dans le système monoclinique. Sur la base des résultats de diffraction de neutrons, l'affinement de la structure à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ dans le groupe d'espace $C2$ nous a permis de déterminer les positions ainsi que les facteurs d'agitation thermique des atomes. Il est important de noter la valeur relativement élevée du facteur d'agitation thermique de l'oxygène additionnel (de l'ordre de 2 \AA^2) caractéristique de la mobilité de cet atome. L'étude par microscopie électronique à transmission des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ où le taux δ est inférieur à 0.25 nous a conduit à l'identification de plusieurs surstructures commensurables ou incommensurables avec le réseau de base de symétrie orthorhombique. Du fait de la connaissance de la structure du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($\delta = 1/4$), un modèle structural a été proposé, basé sur les analogies et les différences entre les réseaux réciproques des surstructures commensurables observées et qui rend compte d'un ordre des atomes d'oxygène intercalés dans les matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Il semblerait ainsi que certains cristaux correspondent au composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ ($\delta = 1/6$). A propos de la surstructure incommensurable, un seul vecteur de modulation \vec{q}^* suffit à décrire la totalité du réseau réciproque. Il est intéressant de remarquer que ce vecteur se positionne dans le plan réciproque correspondant à l'axe de zone $[\bar{2}1\bar{1}]$ entre les deux vecteurs de plus petit module caractérisant les deux surstructures commensurables dont la composition en oxygène additionnel est respectivement égal à 0.25 ($\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$) et à 0.17 ($\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$). Existe-t'il alors une relation liant le module et la direction du vecteur \vec{q}^* au taux δ d'oxygène intercalé dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$?

Par ailleurs, la détermination de la structure du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ nous a renseigné sur la nature des espèces intercalées. Compte tenu de l'environnement des atomes d'oxygène O_I tant à 9 K qu'à 298 K, ces espèces oxygénées ne sont ni des ions O^- , O_2^{2-} voire O_2^- mais constituent plutôt avec deux oxygènes apicaux des feuillettes NiO_4 un ion

polyoxyde O_3^{5-} . La présence d'un trou électronique sur ce cluster conduisant à un ordre de liaison O-O sensiblement égale à 1/4 constitue un résultat important qui va nous permettre de mieux appréhender le rôle de l'oxygène additionnel dans ces matériaux. Ces espèces sont en effet susceptibles d'échanger des trous ou des électrons avec les feuillets NiO_4 . Des équilibres de transfert de charge entre le nickel et l'oxygène pourraient ainsi se produire et seraient à l'origine des propriétés de transport électroniques de ces matériaux. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Il convient de rappeler d'autre part que dans le groupe d'espace $C2$, le nickel occupe six sites bien différenciés les uns par rapport aux autres alors qu'un seul site était identifié dans l'affinement de la structure à partir du groupe d'espace $Fmmm$. Ainsi les bandes antiliantes σ_z^* et $\sigma_{x^2-y^2}^*$ éclatent en bandes plus étroites et les électrons d occupent complètement ou partiellement chacune de ces bandes. Certains cations se trouvent dans une configuration électronique limite $t_{2g}^6 d_z^2 d_{x^2-y^2}^1$ correspondant à du nickel monovalent en parfait accord avec les résultats de R.P.E. obtenus (Cf. Chapitre III). Les autres nickels se trouvent dans une configuration électronique intermédiaire $t_{2g}^6 d_z^{1+\alpha} d_{x^2-y^2}^{2\beta}$ ($\alpha \leq 1$ et $\beta \leq 1$) entre des ions Ni^+ ($\alpha = 1, \beta = 1$) et Ni^{3+} ($\alpha = 0$ et $\beta = 0$). Cette situation correspond à une véritable onde de densité de charges piégée par le réseau. Lorsque la température augmente, l'onde de densité de charges évolue et devient moins marquée à la température ambiante. Dans le chapitre V, nous étudierons précisément à $T = 9$ K et à $T = 298$ K l'interaction entre l'onde de densité de charge qui s'établit dans les feuillets NiO_4 et l'ion polyoxyde O_3^{5-} présent dans l'espace interfeuille.

BIBLIOGRAPHIE
CHAPITRE IV

- (1) Z. HIROÏ, T. OBATA, M. TAKANO and Y. BANDO
Phys. Rev. B, 41 n°6, 11665 (1990).
- (2) L.C. OTERO-DIAZ, A.R. LANDA, F. FERNANDEZ, R. SAEZ-PUCHE,
R. WITHERS and B.G. HYDE
J. Solid State Chem., 97, 443-451 (1992).
- (3) W.C. HAMILTON
Acta Cryst., 18, 502 (1965).
- (4) G.S. PAWLEY
Acta Cryst., A26, 691 (1970).
- (5) B.T.M. WILLIS
J. Physique, 25, 431 (1964).
- (6) H. BLANK and C. RONCHI
Acta Cryst., A24, 657 (1968).
- (7) N. MASAKI and K. DOI
Acta Cryst., B28, 785 (1972).
- (8) J.D. JORGENSEN, B. DABROWSKI, S. PEI, D.R. RICHARDS and D.G. HINKS
Phys. Rev., B40, 2187 (1989).
- (9) M. CRESPIN, P. LEVITZ and L. GATINEAU
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 79, 1181-1203 (1983).

- (10) P. LACORRE
J. Sol. State Chem., 97, 495-500 (1992).
- (11) Y. TAKEDA, R. KANNO, M. SAKANO, O. YAMAMOTO, M. TAKANO,
Y. BANDO, K. AKINAGA, K. TAKITA and J.B. GOODENOUGH
Mat. Res. Bull., 25, 293-306 (1990).
- (12) P.M. De WOLF, J. JANSEN and A. JANNER
Acta Cryst., A37, 625-636 (1981)
- (13) M. PARRAS-VASQUEZ.
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1989).

Chapitre V

**PROPRIETES ELECTRONIQUES DE $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$
($0 \leq \delta \leq 0.25$).**

La détermination de la structure cristalline de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ a montré clairement :

- la présence d'une densité partielle de trous électroniques sur les oxygènes O_I , ces derniers constituant un ion polyoxyde O_3^{5-} avec deux oxygènes apicaux appartenant aux deux feuillets NiO_4 situés de part et d'autre des atomes d'oxygène additionnel.
- une modulation des distances Ni-O dans le plan $(100)_m$ qui rend compte de l'établissement d'une onde de densité de charges piégée par le réseau dont les termes limites sont proches d'un état de valence + I et + III.

Enfin, l'étude par M.E.T. a également permis de mettre en évidence une autre surstructure commensurable ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+1/n}$, $n = 1/6$) où l'oxygène intercalé s'ordonne.

Sur la base de ces résultats structuraux, nous avons tenté d'expliciter les propriétés de transports électroniques de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$).

Dans un premier temps, les évolutions thermiques de la conductivité électrique et de la susceptibilité magnétique, fonction du taux δ de sur-stoechiométrie anionique, seront présentées.

Dans un deuxième temps, nous montrerons comment dans le composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$, les ondes de densité de charges bidimensionnelles sont couplées grâce à des mécanismes de transfert de charges nickel-oxygène, nécessitant la présence d'une densité partielle de trou électronique sur les oxygènes intercalés. Enfin, la détermination des courbes de densité d'état totales et partielles (O_{2p} , $\text{Ni}_{d_{z^2}}$, $\text{Ni}_{d_{x^2-y^2}}$...) par la méthode de Hückel étendue nous a conduit à proposer un schéma de bandes relatif à ce composé qui rend compte à la fois de la distribution électronique sur chaque nickel et de ces propriétés de transport électroniques. Dans un troisième temps, l'évolution des propriétés électroniques de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de δ sera discutée.

Enfin, les matériaux de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta \geq 0.06$) métalliques et supraconducteurs à des températures inférieures à T_c voisine de 44 K seront comparés aux composés du système $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Sur la base de ces résultats, le rôle de l'oxygène intercalé qui induit des phénomènes de supraconductivité dans les plans CuO_2 des cuprates sera discuté.

V.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les appareillages utilisés pour effectuer les mesures électriques (conductivité électrique et pouvoir thermoélectrique) et magnétiques (susceptibilité magnétique) sont décrits à l'annexe C.

V.1.1. Mesures électriques

Les évolutions thermiques ($50 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) de la conductivité électronique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont représentées à la figure 1 - a ($\delta = 0,03 ; 0,11 ; 0,14$) et à la figure 1 b ($\delta = 0,14 ; 0,18 ; 0,25$). Les céramiques ont une compacité de l'ordre de 95 % pour la première série (Fig. 1 a) alors qu'elle est de l'ordre de 85 % pour la deuxième série (Fig. 1 b). Les valeurs des conductivités des deux séries de céramiques sont difficilement comparables compte tenu des différences de compacités, de morphologie ou de texture.

Les évolutions thermiques du pouvoir thermoélectrique qui nous renseignent sur la nature des porteurs (électrons ou trous) dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0,03 ; 0,14 ; 0,18 ; 0,25$) sont représentées à la figure 2. Tous les oxydes ($0 \leq \delta \leq 0,25$) ont un comportement semi-conducteur dans tout le domaine de température étudiée et la conductivité à basse température ($T < 120 \text{ K}$) diminue lorsque le taux δ augmente. D'autre part, le pouvoir thermoélectrique change progressivement de signe lorsque le taux d'oxygène intercalé croît. Ce comportement est nettement différent de celui de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ où la résistivité électrique décroît fortement lorsque le taux δ augmente et devient métallique puis supraconducteur à des températures T inférieures à $T_c = 44 \text{ K}$ pour $\delta \geq 0,06$.

La conductivité de $\text{La}_2\text{NiO}_{4,03}$ suit une loi d'Arrhénius dans toute la gamme de température étudiée (Fig. 1) $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$. La valeur de l'énergie d'activation égale à 0,065 eV est caractéristique d'un mécanisme de conduction par petits polarons. Par ailleurs, le pouvoir thermoélectrique est thermiquement activé puisqu'il suit la relation suivante : $\alpha(T) = + k/e (\varepsilon_A/kT + A)$ (Fig. 2). L'énergie d'activation ε_A liée à la formation de trous est de l'ordre de 0,02 eV, celle liée à la mobilité des porteurs ($E_A - \varepsilon_A$) est donc égale à 0,045 eV.

Pour les matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4,11}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4,14}$, l'évolution thermique du pouvoir thermoélectrique est complexe alors que la conductivité varie de façon monotone avec la température. La variation thermique de la conductivité peut être

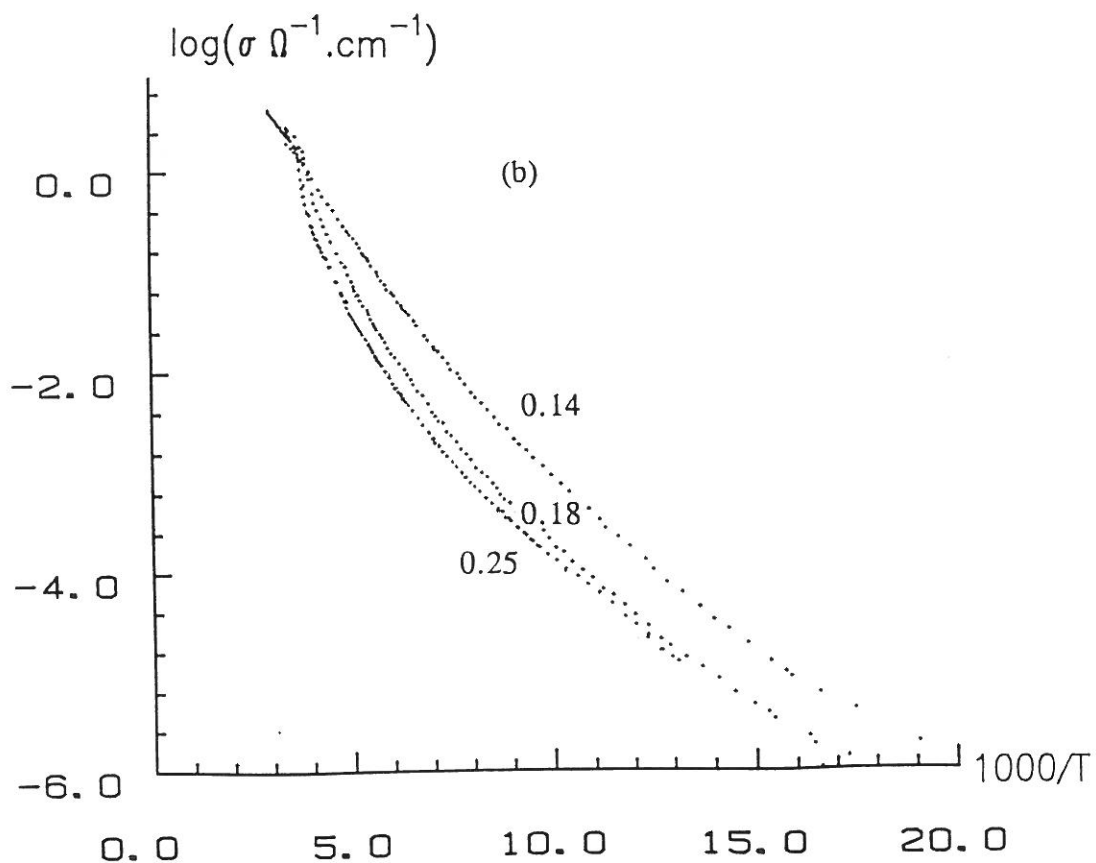
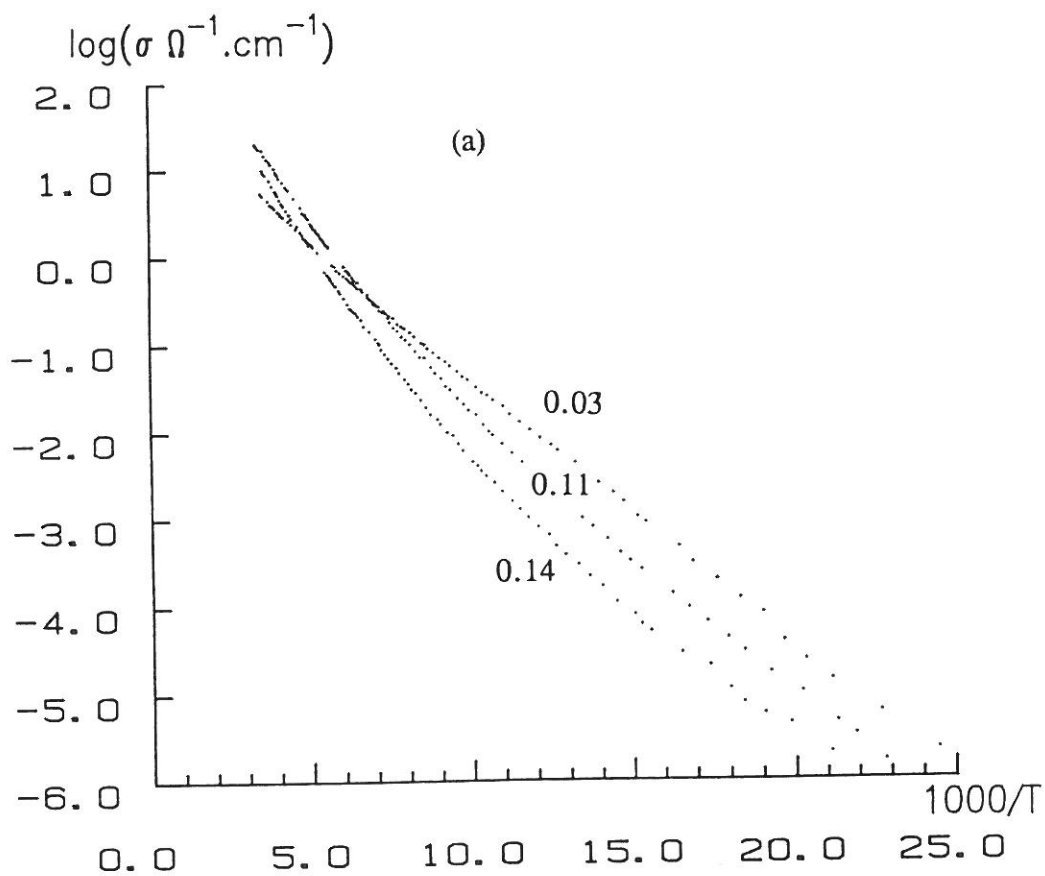


Figure 1 : Evolution thermique de la conductivité électrique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0.03, 0.11$ et 0.14) (a) ($\delta = 0.14, 0.18$ et 0.25) (b).

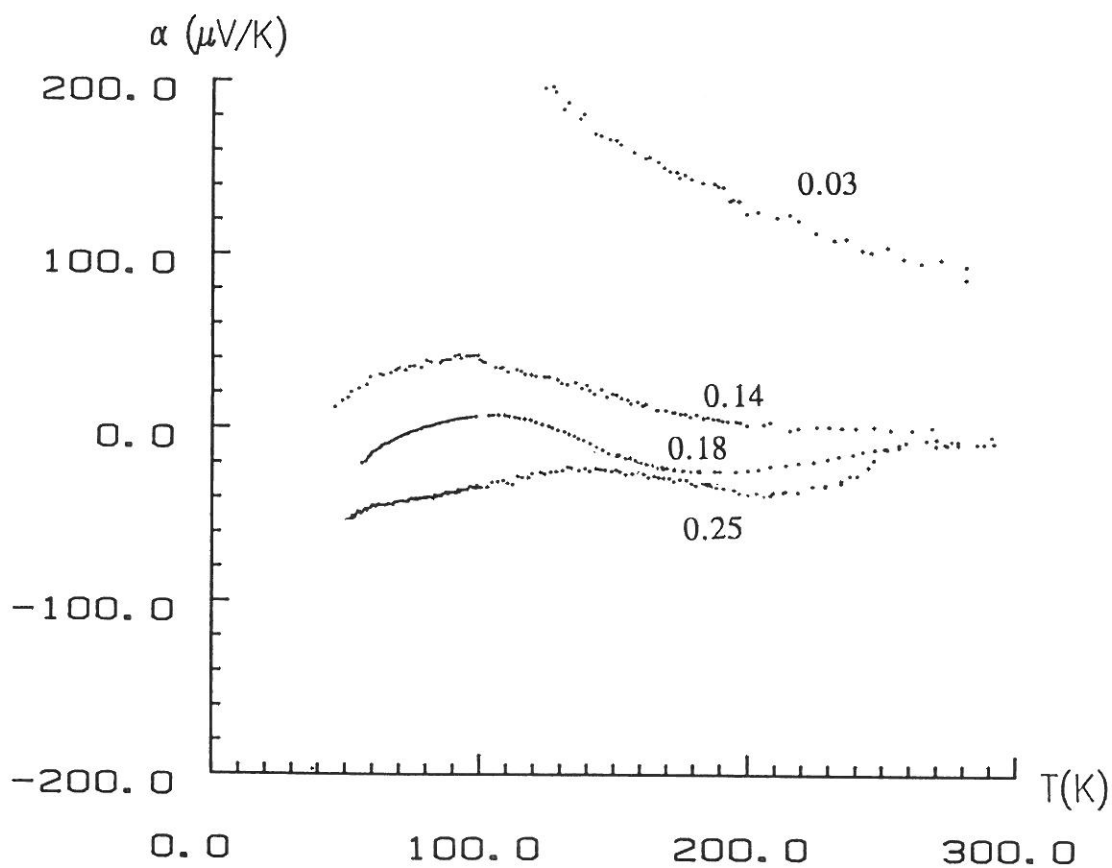


Figure 2 : Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0.03, 0.14, 0.18$ et 0.25).

décrite à partir d'une loi d'Arrhénius dans la gamme de température $165 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ (Fig. 1 a). L'énergie d'activation de l'ordre de 0.11 eV est là encore caractéristique d'un mécanisme de conduction par petits polarons. Dans ce domaine de température, la concentration en trous est toujours thermiquement activée et l'énergie d'activation ε_A liée à la formation de porteurs diminue et devient proche de 0.01 eV. Ainsi, la mobilité des porteurs diminue t'elle lorsque δ augmente puisque l'énergie d'activation liée à cette mobilité croît. Pour des températures inférieures à 165 K, la conductivité peut être décrite par une loi de Mott : $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-B/T^{1/3})$ ($B = 120 \text{ K}^{1/3}$) caractéristique d'un mécanisme de hopping dans une bande étroite (hopping à distance variable). De plus, il faut noter qu'à des températures inférieures à 100 K le pouvoir thermoélectrique croît sensiblement linéairement avec la température.

Au cours de l'oxydation ($\delta > 0.14$) le pouvoir thermoélectrique devient progressivement négatif et l'évolution thermique de la conductivité (Fig. 1 b) suggère que la mobilité des porteurs diminue. La complexité de l'allure du pouvoir thermoélectrique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.14 < \delta < 0.25$) (Fig. 2) est liée vraisemblablement à leurs microstructures et à la présence dans ce système de plusieurs composés définis ($\delta = 1/4, 1/6, 1/8\dots$). L'interprétation de ces propriétés semble donc délicate.

Le composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($\delta = 0.25$) est un semiconducteur de type n dans tout le domaine de température étudié. Dans ce cas, la conductivité ne suit la loi d'Arrhénius que pour des températures comprises entre 270 K et 330 K. L'énergie d'activation est de l'ordre de 0.10 eV. Pour des températures inférieures à 270 K, la variation thermique de la conductivité est caractéristique là encore d'un mécanisme de hopping dans une bande étroite (loi de Mott).

L'évolution thermique du pouvoir thermoélectrique suggère que deux mécanismes entrent successivement en compétition :

- l'activation thermique du nombre de porteurs ($T < 130 \text{ K}$),
- le hopping des électrons dans une bande étroite de largeur W supérieure à kT , le pouvoir thermoélectrique variant linéairement avec la température ($130 \text{ K} \leq T \leq 220 \text{ K}$).

Au delà de 220 K, le pouvoir thermoélectrique évolue graduellement vers une situation de hopping dans une bande étroite de type Heikes ($\alpha = \text{cte}$, $W < kT$). Ce régime est atteint vers 270 K pour lequel la conductivité suit une loi de type Arrhénius. L'énergie

d'activation liée exclusivement à la mobilité des électrons dans cette bande étroite est de l'ordre de 0.10 eV.

V.1.2. Mesures magnétiques

Les évolutions thermiques de l'inverse de la susceptibilité magnétique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0 ; 0,03 ; 0,14 ; 0,18$ et $0,25$) sont représentées à la figure 3. Nous rappelons que de nombreux auteurs ont montré que les interactions magnétiques sont très sensibles au taux δ , l'ordre antiferromagnétique tridimensionnel disparaissant lorsque $\delta > 0.10$ ($T_N < 1.5 \text{ K}$) (1-3).

$\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ présente un ordre antiferromagnétique au voisinage de la température ambiante ($T_N = 330 \text{ K}$, (1)). Une composante ferromagnétique apparaît à basse température ($T_{wF} = 80 \text{ K}$) caractéristique d'un phénomène de "spin canting" (2). Nous observons un comportement analogue pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ ($T_{wF} \approx 65 \text{ K}$). La variation de l'aimantation de ce matériau en fonction du champ appliqué mesurée à $T = 4.2 \text{ K}$ est représentée à la figure 4 a. Pour les matériaux de composition ($\delta > 0.14$), la susceptibilité magnétique mesurée à 300 K est sensiblement constante quelle que soit la valeur de δ . Aucune composante ferromagnétique n'apparaît à basse température (Fig. 4 b). D'autre part, la variation thermique de la susceptibilité magnétique de ces composés peut difficilement être paramétrée. La structure cristalline de ces matériaux n'étant pas encore connue, l'interprétation de ces courbes semble délicate (existence ou non d'un équilibre de spin, d'une dismutation...). Par contre, l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($\delta = 0.25$) suit une loi de type Curie-Weiss ($\chi = \chi_0 + C/(T+\theta_p)$ uem K/mole) pour des températures inférieures à $T = 170 \text{ K}$ ($\chi_0 = 100 \cdot 10^{-6}$ uem K/mole, $\theta_p \approx 80 \text{ K}$ et $C \approx 0.31$ uem K/mole). La constante de Curie est inférieure à la valeur théorique $C = 0.375$ correspondant à un électron célibataire par atome de nickel. Au delà de cette température, la susceptibilité augmente graduellement avec la température. Elle traduit vraisemblablement le passage progressif d'ions Ni^{2+} dans une configuration à spin faible ($S = 0$) ($d_z^2 d_{x^2-y^2}^0$) à des ions Ni^{2+} dans un état spin fort ($S = 1$) ($d_z^2 d_{x^2-y^2}^1$). Cet équilibre de spin traduit par ailleurs les effets relaxants de la structure mentionnés dans le chapitre III.

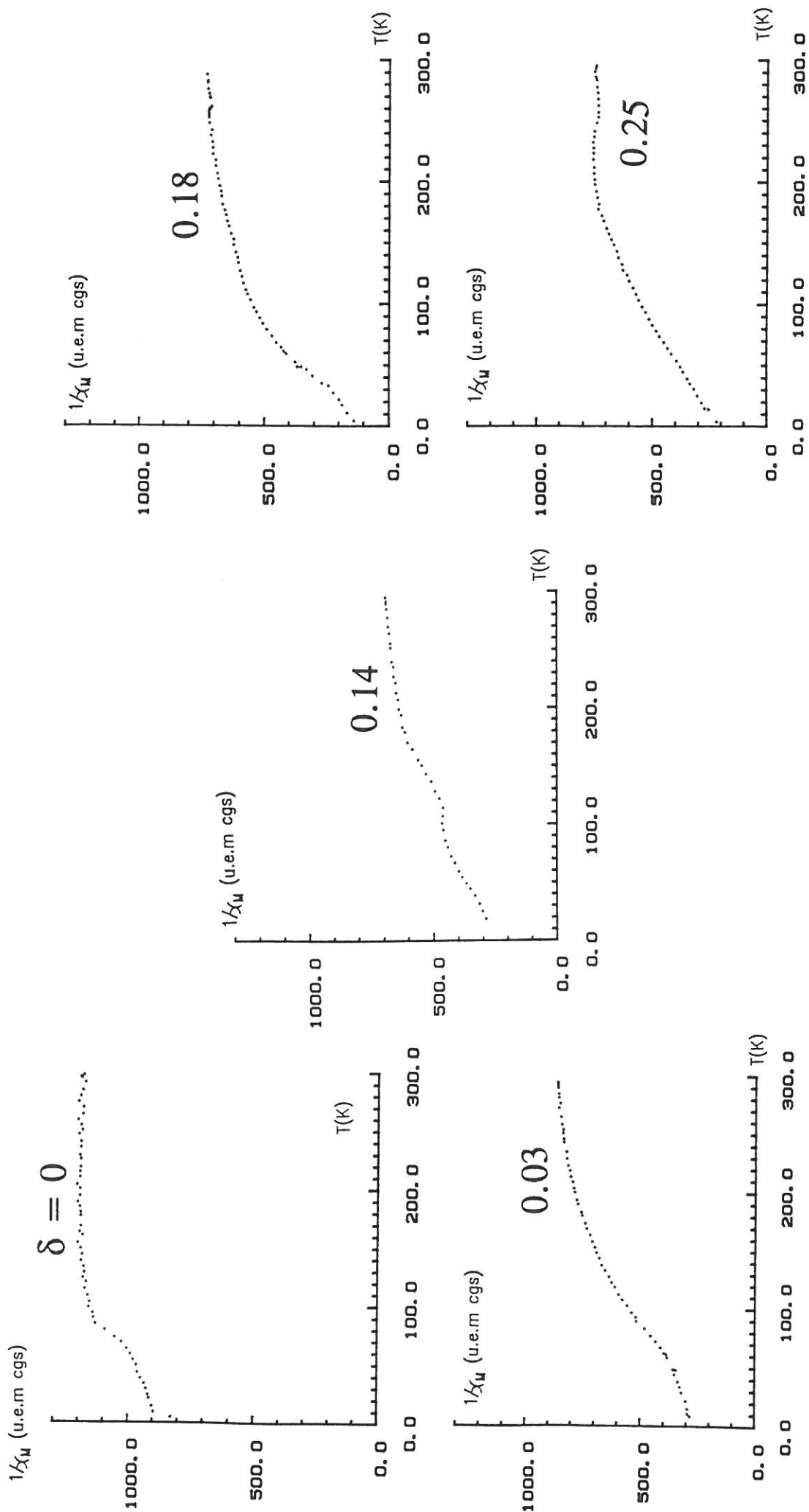


Figure 3 : Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ_M^{-1} des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_4 + \delta$ ($\delta = 0, 0.03, 0.14, 0.18$ et 0.25).

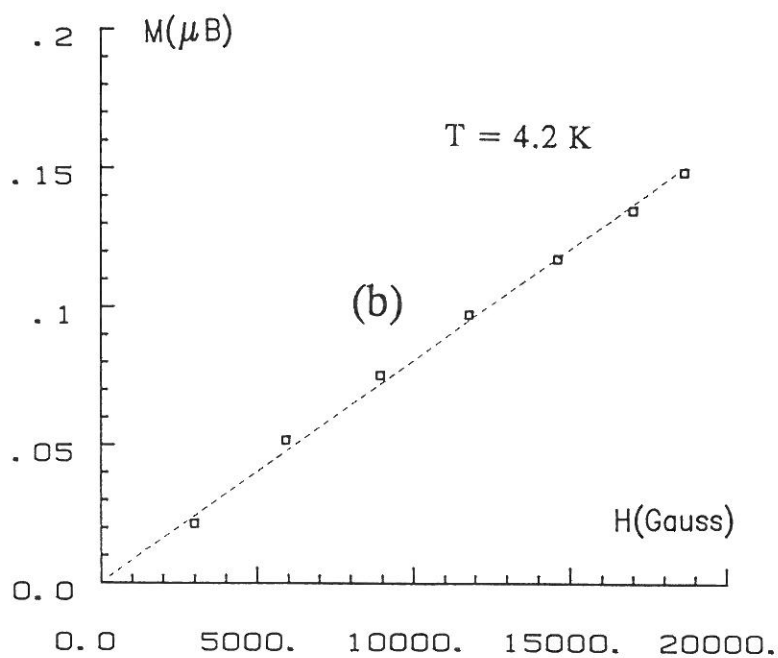
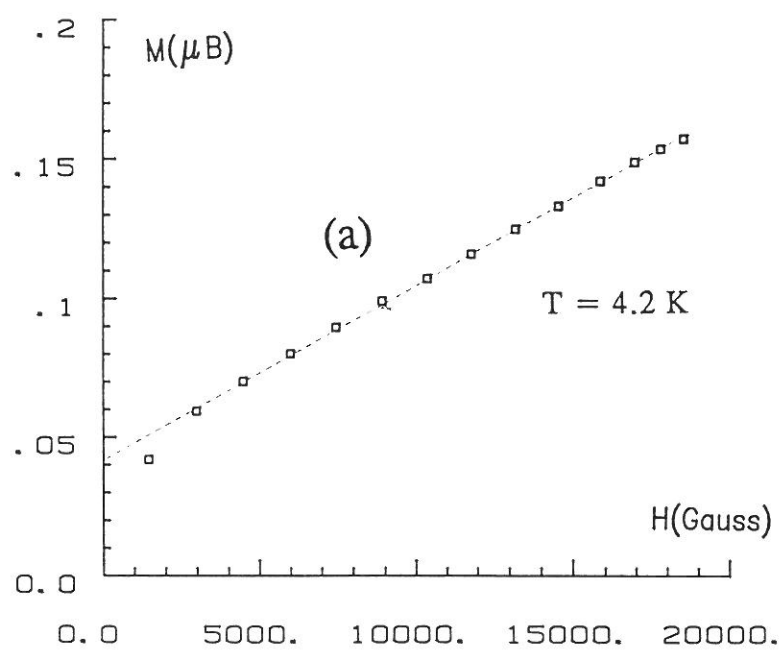


Figure 4 : Variation de l'aimantation M en fonction du champ appliqué H à $T = 4.2 \text{ K}$ relatif au matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ (a) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ (b).

V.2. DISCUSSION

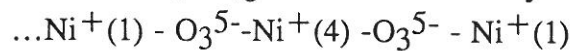
Compte tenu de la connaissance de la structure du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ (Cf. Chapitre IV), l'interprétation de ses propriétés de transport électroniques devient plus facile et constitue la base de cette discussion.

V.2.1. Propriétés de transport électroniques du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$

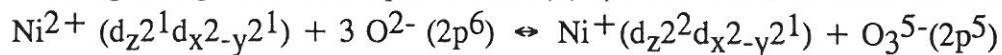
La présence d'un ion polyoxyde O_3^{5-} dans ce matériau où un trou se trouve délocalisé sur trois atomes d'oxygène nous conduit à supposer l'existence d'échanges électroniques entre ce même polyoxyde et certains atomes de nickel du feuillet NiO_4 , par l'intermédiaire de leurs orbitales d_{z^2} . Ces échanges sont susceptibles de moduler la densité électronique sur le nickel et donc de jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme de conductivité de cette phase. La structure décrite dans le groupe d'espace $C2$ montre que les oxygènes O_I s'alignent selon la direction $[101]_O$ de la maille de symétrie orthorhombique. Compte tenu de l'évolution avec la température des environnements de l'oxygène O_I et des nickels qui lui sont proches dans les feuillets NiO_4 , l'échange électronique préférentiel entre O_3^{5-} et les ions nickel sera différent à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$.

V.2.1.a Transfert électronique à $T = 9 \text{ K}$

A basse température, les cations $\text{Ni}(1)$ et $\text{Ni}(4)$ constituent avec les polyoxydes O_3^{5-} des chaînes infinies selon la direction $[101]_O$ de la maille de symétrie orthorhombique (Fig. 5) :



Rappelons que les ions $\text{Ni}(1)$ et $\text{Ni}(4)$ sont proches de l'état de valence $+I$ et possèdent deux électrons par orbitales d_{z^2} (Cf. Chapitre IV). Cette succession ininterrompue de cations Ni^+ et d'ions polyoxydes O_3^{5-} est vraisemblablement le siège d'un équilibre de transfert de charges largement décrit par ailleurs (4, 5) mais non encore mis en évidence :



Cet équilibre semblerait assez nettement déplacé vers la droite à $T = 9 \text{ K}$ compte tenu des résultats de R.P.E. et de susceptibilité magnétique. Par contre, l'absence des polyoxydes O_3^{5-} au voisinage des cation $\text{Ni}(2)$ et $\text{Ni}(3)$ qui se trouvent dans un état de valence proche de $+III$ nous conduit à supposer qu'aucun équilibre de transfert de charge ne met en jeu ces cations.

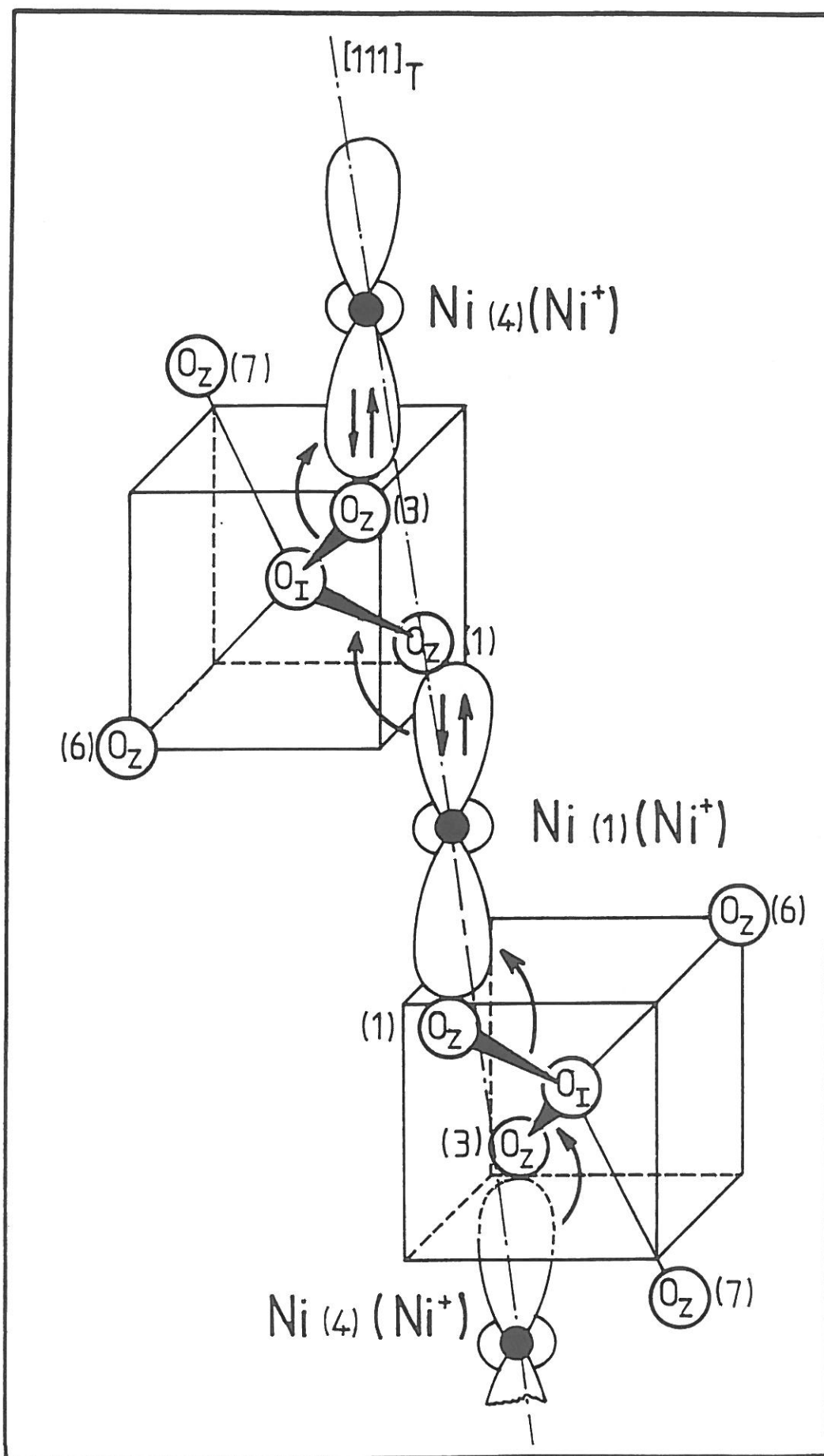
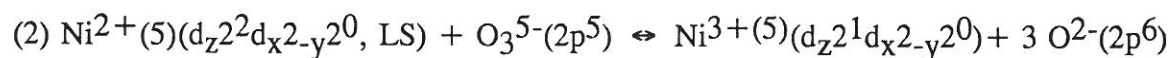
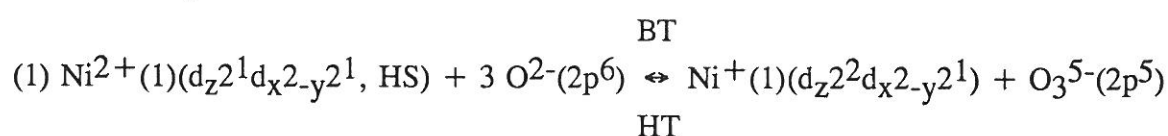


Figure 5 : Représentation de l'échange électronique entre les ions polyoxydes O_3^{5-} et les ions nickel dans $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ à $T = 9 \text{ K}$.

V.2.1.b Transfert électronique à T = 298 K

A température ambiante, le polyoxyde O_3^{5-} associe préférentiellement les ions Ni(4) et Ni(5) de deux feuillets NiO_4 successifs. Ainsi, les chaînes infinies décrites à T = 9 K ont-elles disparu à T = 298 K (Fig. 6).

Afin d'expliquer cette évolution qui s'accompagne d'un transfert électronique Ni(1) \rightarrow Ni(5, 6) décrit au chapitre IV, les deux équilibres de transfert de charges suivants doivent être pris en considération :



Un troisième équilibre entre Ni(5) et Ni(6) situés à proximité de Ni(1) permet de justifier le transfert électronique Ni(1) \rightarrow Ni(5, 6) :



Ces trois réactions contribuent partiellement à l'équilibre de dismutation dans les feuillets NiO_4 : $(4) \text{Ni}^{2+}(1) + \text{Ni}^{2+}(6) \rightleftharpoons \text{Ni}^+(1) + \text{Ni}^{3+}(6)$ caractérisant l'onde de densité de charges bidimensionnelle.

A la température ambiante, l'équilibre (4) se déplace vers la gauche compte tenu de l'affaiblissement de l'onde de densité de charges (Cf. chapitre IV) et de l'allure de la courbe de la susceptibilité magnétique qui montre clairement une augmentation anormale de χ avec la température aux environs de T = 240 K.

V.2.1.c Propriétés de transport de $La_8Ni_4O_{17}$

L'existence d'une onde de densité de charges piégée par le réseau rend bien compte du caractère semiconducteur observé dans ce matériau. Ces ondes de densité de charges sont couplées entre elles du fait de la présence d'ions polyoxydes O_3^{5-} . Selon la température, ce couplage est étendu (T = 9 K) ou plus limité (T = 298 K).

Un calcul de structure de bandes par la méthode de Hückel étendue (Fig. 7) effectué sur un feuillet Ni_8O_{36} prenant en compte les quatre atomes d'oxygène O_I montre

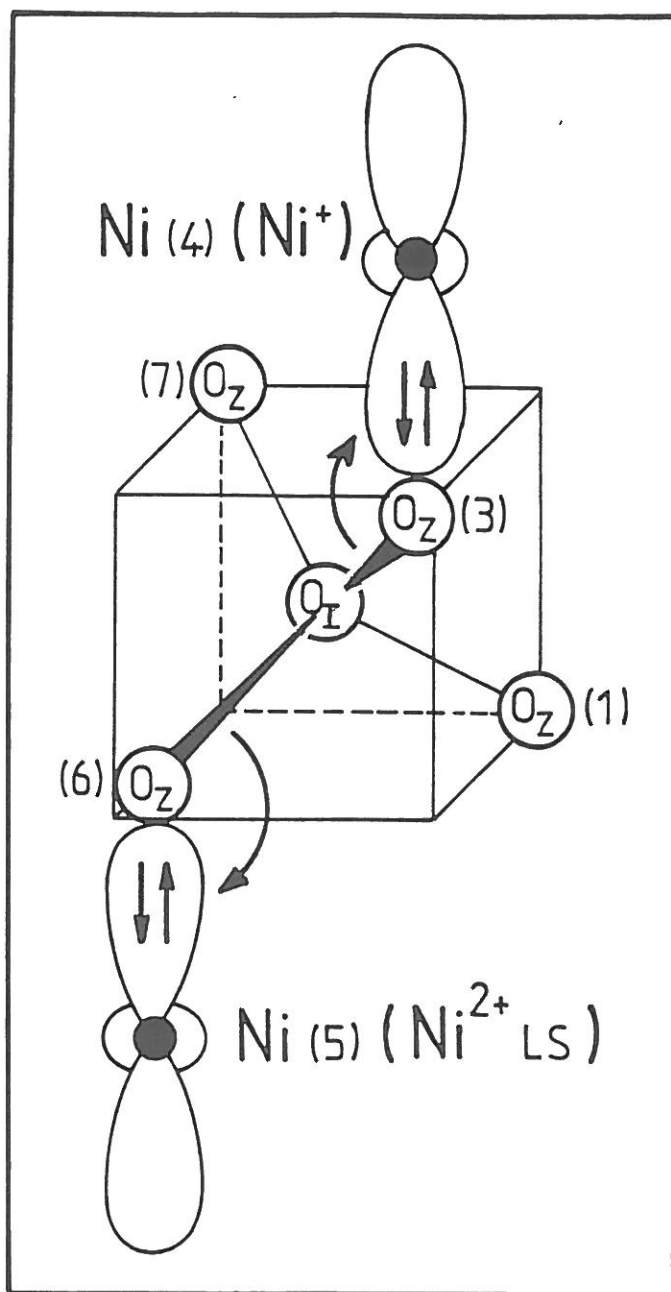


Figure 6 : Représentation de l'échange électronique entre les ions polyoxydes O₃⁵⁻ et les ions nickel dans La₈Ni₄O₁₇ à T = 298 K.

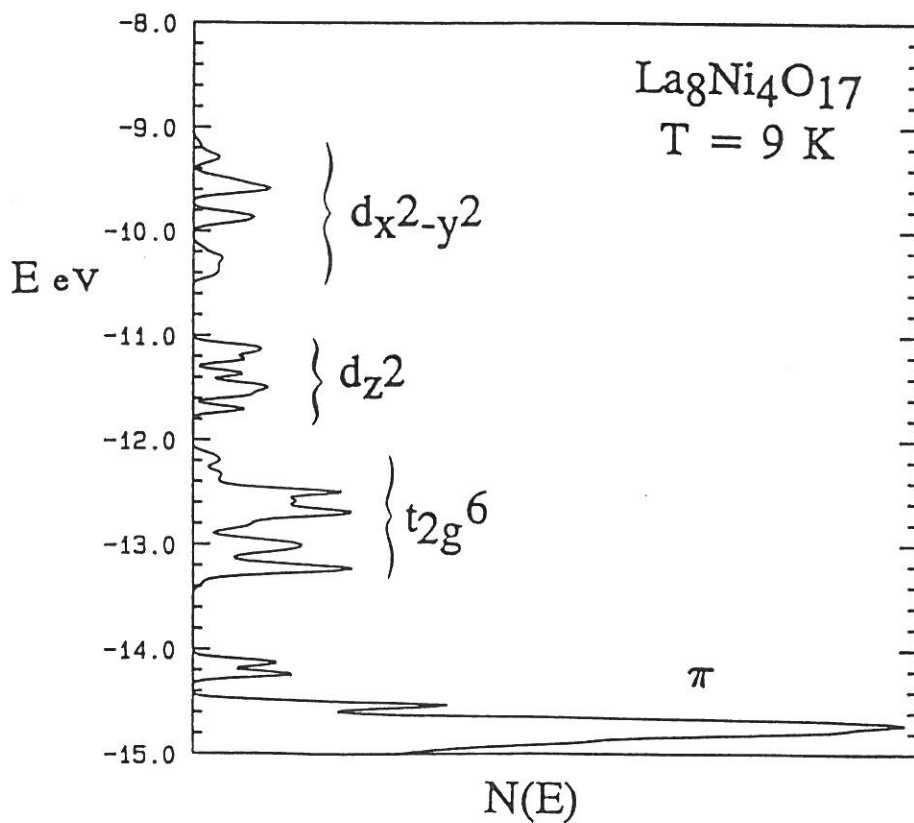
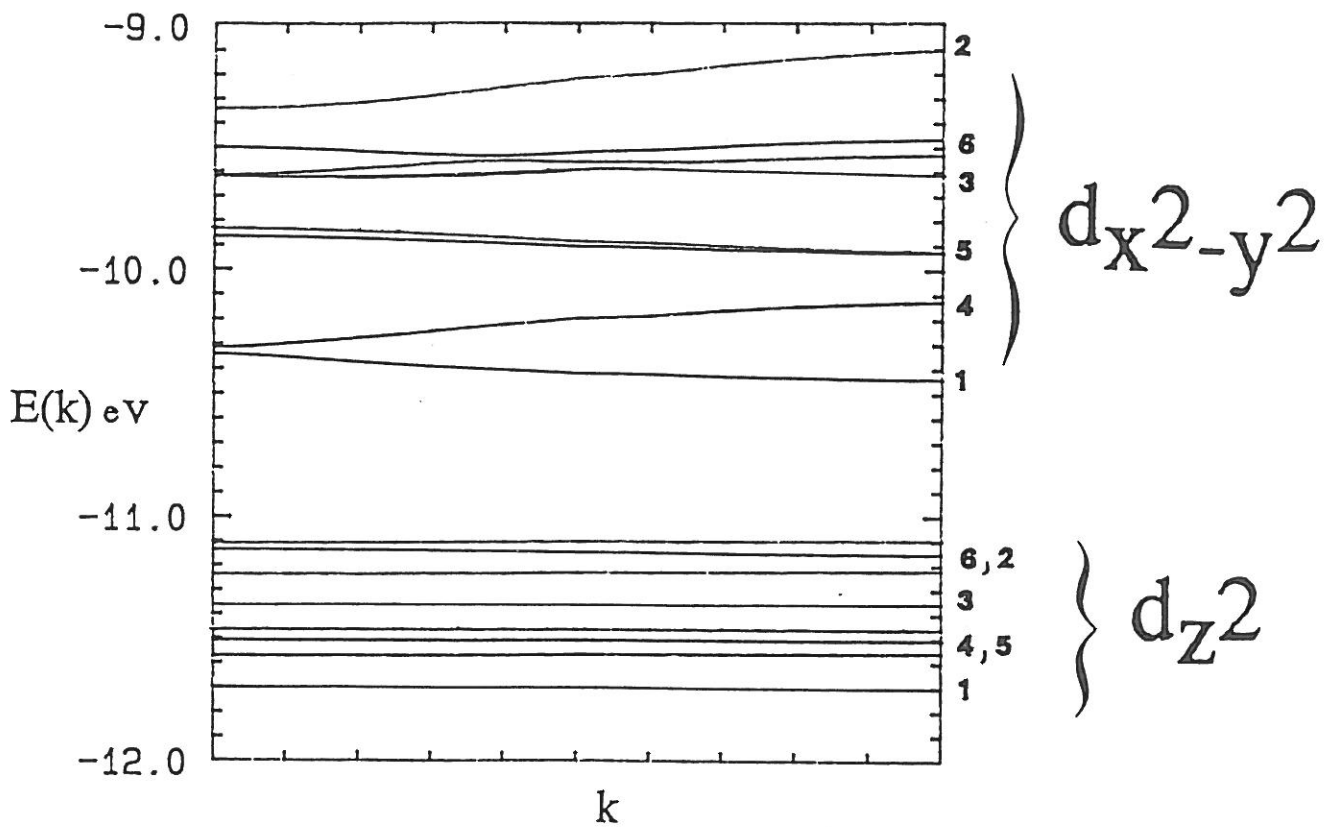


Figure 7 : Structure de bandes (a) et courbes de densité d'état (b) de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ calculée par la méthode de Hückel étendue ($T = 9 \text{ K}$). Les bandes d'énergie relatives aux ions nickels sont numérotées de 1 à 6.

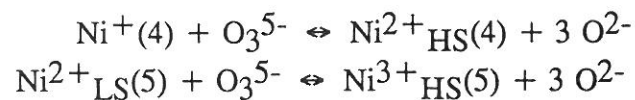
clairement l'existence de plusieurs bandes très étroites et notamment celle à caractère d_z^2 ou $d_{x^2-y^2}$.

Etant donné les faibles valeurs des largeurs de bandes à caractère cationique ($W \approx 0,1$ eV) caractéristiques d'une conduction par petits polarons, un éclatement de chacune des ces bandes en deux bandes de Hubbard doit être pris en considération ($U \gg W$).

Nous avons donc décalé vers les énergies croissantes les états électroniques de type d_z^2 . Afin de faire coïncider les densités électroniques de chaque nickel avec celles déduites des considérations structurales mentionnées au chapitre IV, nous sommes amenés à choisir un paramètre U de l'ordre de 1.5 eV (Fig. 8 a). Il convient néanmoins de préciser que dans cette description le cation Ni(5) se trouve dans une configuration $Ni^{2+}_{(LS)}(d_z^2, S = 0)$ alors que les ions Ni(6) sont dans une configuration $Ni^{3+}_{(LS)}(d_z^1, S = 1/2)$

Ainsi, ce schéma de bandes montre clairement que seuls les niveaux d_z^2 de Ni(3), Ni(4) et Ni(5) et $d_{x^2-y^2}^1$ de Ni(3) et Ni(5) proches du niveau de Fermi (E_F) vont participer au mécanisme de conduction.

Par ailleurs, le niveau accepteur que constitue l'ion polyoxyde O_3^{5-} est vraisemblablement proche du niveau de Fermi de telle sorte qu'un échange de trous ou d'électrons peut se produire avec les niveaux d_z^2 des nickels Ni(4) et Ni(5) selon les deux équilibres :



Ces deux équilibres sont donc susceptibles de donner lieu à trois états de valences mixtes : O^{2-}/O^- , Ni^+/Ni^{2+} , Ni^{2+}/Ni^{3+} .

Toutefois, le nombre relativement faible de trous générés nous conduit logiquement à admettre que le matériau devrait posséder les caractéristiques d'un semiconducteur de type p. Par contre, la proximité du niveau de Fermi de la bande $\sigma^*_{x^2-y^2}^1$ relative à Ni(5) rend possible, du fait de l'existence probable d'un équilibre de spin : $Ni^{2+}_{LS}(5) \Leftrightarrow Ni^{2+}_{HS}(5)$, l'excitation d'électrons minoritaires dans cette bande, conférant ainsi au matériau une conductivité de type n.

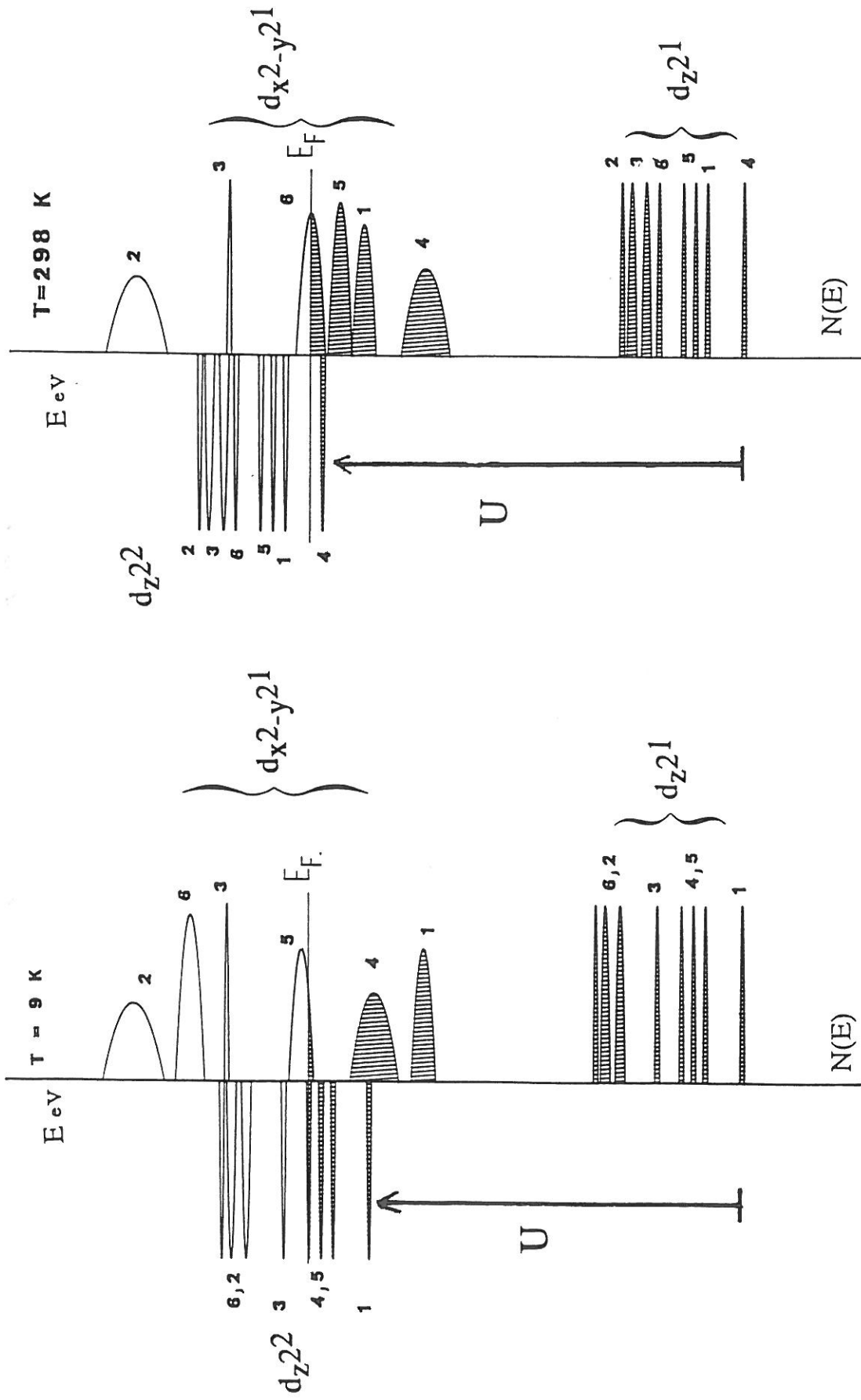


Figure 8 : Schéma de bande de $\text{LaNi}_4\text{O}_{17}$ ($T = 9 \text{ K}$ (a) et $T = 298 \text{ K}$ (b)) tenant compte d'une énergie de Hubbard U . Les bandes d'énergie relatives aux ions nickels sont numérotées de 1 à 6.

Toutefois, un autre mécanisme impliquant exclusivement des bandes d_z^2 : $Ni^{2+}_{LS}(5) + Ni^{3+}_{LS}(3) \leftrightarrow Ni^{3+}_{LS}(5) + Ni^{2+}_{LS}(3)$ pourrait donner lieu à une conductivité de type n.

La largeur très faible de la bande d_z^2 de Ni(3) ($W_\sigma < 0,1$ eV) rend cependant peu probable un tel mécanisme. Par contre, la largeur de la bande $\sigma^*_{x^2-y^2}$ relative à Ni(5) de l'ordre de 0,1 eV nous conduit à retenir le premier mécanisme.

De 50 à 130 K environ, le pouvoir thermoélectrique varie en $1/T$ et cette évolution nous amène à considérer que l'activation des électrons dans la bande $\sigma^*_{x^2-y^2}$ de Ni(5) est responsable du mécanisme de conduction. Pour des températures comprises entre 130 K et 220 K, la variation linéaire du pouvoir thermoélectrique avec la température nous amène à considérer que la mobilité des électrons dans cette même bande dont la largeur est supérieure ou égale à kT est responsable du mécanisme de conduction par petits polarons.

Lorsque la température augmente, l'onde de densité de charge évolue graduellement.

L'équilibre suivant $Ni^{+}(1) + Ni^{3+}(6) \leftrightarrow Ni^{2+}(1) + Ni^{2+}(6)$ est fortement déplacé vers la droite. Il s'en suit une évolution du niveau et du remplissage des bandes d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ suivante :

* la bande d_z^2 relative à Ni(1) est nettement déstabilisée au dessus de E_F . La bande $d_{x^2-y^2}$ relative à Ni(1) également déstabilisée demeure néanmoins en dessous de E_F .

* la bande d_z^2 relative à Ni(5) est également déstabilisée et réciproquement $d_{x^2-y^2}$ se stabilise en dessous de E_F , traduisant simplement l'équilibre de spin $Ni^{2+}(LS) \leftrightarrow Ni^{2+}(HS)$.

* la bande $d_{x^2-y^2}$ relative à Ni(6) est quant à elle stabilisée au niveau de Fermi (E_F).

Ceci est illustré à la figure 8b.

Dans ce schéma de bandes, les distributions électroniques de Ni(1), Ni(5) et Ni(6) sont sensiblement les suivantes :

* Ni(1) et Ni(5) : d_z^2 $d_{x^2-y^2}$ (+2)

* Ni(6) : d_z^2 $d_{x^2-y^2}^{0,5}$ (+ 2.50).

Cette distribution est en parfait accord avec la valeur de α négative (proche de zéro) et constante avec la température. La mobilité des électrons dans la bande étroite $\sigma_{x^2-y^2}^*$ de Ni(6) ($W < kT$, hopping) nous semble responsable du mécanisme de conduction.

V.2.2. Propriétés de transport électronique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta < 0.25$)

Le diagramme de bande de La_2NiO_4 a été largement décrit au chapitre I. Il rend successivement compte :

- de l'état semiconducteur observé,
- de la configuration électronique à spin fort de Ni^{2+} ($d_{x^2-y^2}^1$ plus stable que d_z^2),
- d'un paramètre Δ de transfert de charge plus faible que l'énergie de Hubbard U .

L'introduction d'oxygène dans le feuillet $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$ conduit à la formation d'états accepteurs partiellement O^- compte tenu des remarques faites sur le potentiel de Madelung de leurs sites. Si ces états se positionnent près du sommet de la bande $\sigma_{x^2-y^2}^{*1}$ pleine, un transfert de trous est alors possible selon : $\text{Ni}^{2+} + \text{O}^- \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} + \text{O}^{2-}$. Ainsi, dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$, l'énergie d'activation liée à l'excitation des électrons de la bande $\sigma_{x^2-y^2}^{*1}$ vers ces niveaux accepteurs serait de l'ordre de 0.02 eV et la mobilité des trous dans la bande $\sigma_{x^2-y^2}^{*1}$ serait caractérisée par une énergie d'activation de 0,045 eV.

Pour les compositions plus riches en oxygène, un ordre des atomes d'oxygène intercalé O_I apparaît, susceptible d'entraîner l'établissement d'ondes de densité de charges piégées par le réseau analogues à celle observée dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$. La formation d'O.D.C. induit un éclatement des bandes d'énergie conduisant logiquement à des effets de localisation supplémentaire. Les propriétés électroniques fort complexes observées ne pourront être interprétées que lorsque la structure de ces matériaux aura été déterminée.

V.3. COMPARAISON AVEC $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

La stabilisation d'une onde de densité de charges dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($\delta = 0.25$) commensurable avec le réseau cristallin rend bien compte des propriétés semiconductrices observées pour cette phase à la différence des composés homologues du cuivre métalliques et supraconducteurs en deçà de $T_C = 44$ K pour un taux d'oxygène excédentaire voisin de 0.09.

L'examen des systèmes (Ba, K)BiO₃ et Ba(Pb, Bi)O₃ montre que l'apparition du phénomène de supraconductivité est liée à la déstabilisation progressive de telles ondes de densité de charges (O.D.C.) dans ces matériaux (6). La grande stabilité de l'O.D.C. dans La₉Ni₄O₁₇ explique donc l'absence de propriétés supraconductrices à basse température. Cette stabilité provient de la configuration électronique du nickel (Ni²⁺, t_{2g}⁶d_{z²}¹d_{x²-y²}¹) pour lequel des transferts électroniques des orbitales d_{x²-y²} vers des orbitales d_{z²} sont possibles et contribuent à la relaxation de la structure comme nous l'avons montré dans le chapitre III. Une telle situation ne peut exister pour la matrice à base de Cu²⁺ dont la configuration électronique t_{2g}⁶d_{z²}²d_{x²-y²}¹ ne permet pas un tel transfert relaxant pour la structure, étant donné que l'orbitale d_{z²} possède déjà deux électrons.

Cependant, l'existence de trous liée à la présence d'ions Cu³⁺ à spin fort, introduits par dopage, peut conduire à l'établissement d'un transfert électronique entre le cuivre et l'oxygène intercalé analogue à celui observé dans les phases homologues du nickel : Cu³⁺ + O²⁻ ↔ Cu²⁺ + O⁻. Ce transfert électronique réversible crée ainsi une entité très polarisable, en fait un dipole électrique dont la polarité est renversable sous l'action d'un champ électrique local dû par exemple au passage d'un électron ou d'un trou à son voisinage (Fig. 9). Un couplage entre les porteurs de charges délocalisés (trous dans les orbitales 2p_π des oxygènes du plan CuO₂ par exemple) et ces dipôles électriques pourrait remplacer le classique couplage électron-phonon du modèle BCS. Il s'agit bien évidemment d'une hypothèse non limitative. En effet, les dipôles électriques suivants sont susceptibles d'avoir des caractéristiques analogues :

- système de valences mixtes entre deux états localisés,
- système mettant en jeu des réactions locales de transfert interatomique de type dismutation entre deux cations ou de transfert intraatomique de type équilibre de spins fortement couplés aux phonons.

En conclusion, un couplage entre porteurs délocalisés et des systèmes électroniques localisés à deux états de stabilité proches et inversables pourrait être à l'origine des phénomènes de supraconductivité dans ces oxydes.

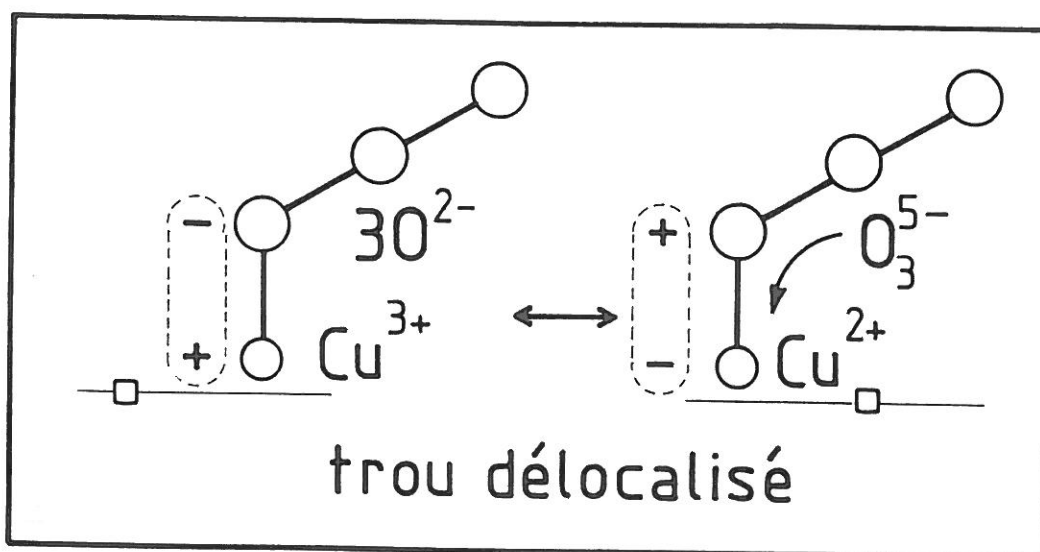


Figure 9 : Dipôle électrique $\text{Cu}^{3+}/\text{O}^{2-}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{O}^{-}$.

V.4. CONCLUSIONS

Les matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$) ont un comportement semiconducteur dont le type p ou n varie en fonction du taux δ d'oxygène intercalé. Pour les faibles valeurs de δ , l'existence de fortes corrélations électroniques ($U \gg W$) est à l'origine de leurs propriétés semiconductrices. La formation d'états accepteurs (O^-) rend compte des propriétés semiconductrices de type p de ces matériaux. Pour les plus fortes valeurs de δ ($\delta = 1/8, 1/6, 1/4$), l'existence d'un ordre de l'oxygène intercalé conduisant à la stabilisation d'une onde de densité de charges est à l'origine des propriétés semiconductrices de ces matériaux. Ce phénomène a été clairement mis en évidence pour $\delta = 0.25$ où la détermination de la structure par diffraction des neutrons a montré qu'il s'agissait d'un composé défini : $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ (Cf. Chapitre IV). Dans ce matériau, les ondes de densité de charges sont couplées entre elles grâce à des mécanismes de transfert de charges nickel-oxygène nécessitant la présence d'une densité partielle de trous électroniques sur les oxygènes intercalés (O_3^{5-}). Selon la température, ce couplage est limité ($T = 298 \text{ K}$) ou étendu ($T = 9 \text{ K}$). Cette différenciation de la densité électronique sur chaque atome de nickel a été confirmée par un calcul de structure de bandes par la méthode de Hückel étendue dès lors qu'un paramètre de Hubbard U lui est empiriquement associé. Ce calcul confirme par ailleurs le comportement semiconducteur de type n de ce composé.

Dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta \geq 0.06$), métallique et supraconducteur à des températures inférieures à T_C voisines de 44 K , si l'on admet que l'oxygène s'intercale dans les mêmes sites que $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, un tel transfert est impossible avec l'ion Cu^{2+} qui possède déjà deux électrons par orbitale d_{z^2} .

L'établissement d'une O.D.C. dans le cas des phases homologues au nickel contribue à la relaxation des feuillets NiO_4 comme nous l'avons vu dans le chapitre III.

Dans le cas de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, une telle onde de densité de charges n'a aucun effet relaxant, la réaction de dismutation :

$$2 \text{Cu}^{2+} (d_z^2 d_{x^2-y^2}^1) \rightarrow \text{Cu}^{3+} (d_z^2 d_{x^2-y^2}^0 \text{ LS ou } d_z^1 d_{x^2-y^2}^1 \text{ HS}) + \text{Cu}^+ (d_z^2 d_{x^2-y^2}^2)$$

ne contribuant nullement à une diminution du nombre d'électrons antiliants dans la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$. La stabilité de l'O.D.C. dans ces composés serait donc bien moindre.

Par ailleurs, la configuration électronique à spin fort de Cu^{3+} introduit par dopage peut conduire à la formation de dipôles électroniques $\text{Cu}^{2+}/\text{O}^-$ dont la polarité est inversable compte tenu de l'équilibre de transfert de charge entre les atomes d'oxygène

intercalé O_I et les ions Cu^{3+} : $Cu^{3+} + O^{2-} \leftrightarrow Cu^{2+} + O^-$. Ces espèces seraient susceptibles de conduire à un couplage fort avec les porteurs de charges et d'être à l'origine du phénomène de supraconductivité dans ces oxydes.

BIBLIOGRAPHIE
CHAPITRE V

- (1) T. FRELTOFT, .D.J. BUTTREY, G. AEPPLI, D. VAKNIN and G. SHIRANE
Phys. Rev.B, 44 n°10, 5046 (1991).
- (2) J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M.T. FERNANDEZ-DIAZ and J.L. MARTINEZ
J. Phys. Condens. Matter., 3, 3215 (1991).
- (3) D.J. BUTTREY, J.M. HONIG and C.N.R. RAO
J. Sol. State Chem., 64, 287-295 (1986).
- (4) K.K. SINGH, P. GANGULY and J.B. GOODENOUGH
J. Sol. State Chem., 52, 254-273 (1984).
- (5) A. BIANCONI, A. CONGIU-CASTALLANO, M. DE SANTIS, P. DELAGU,
A. GARGANO and R. GIORDI
Solid State Comm., 63, 1135 (1987).
- (6) R.J. CAVA, B. BATLOGG, J.J. KRAJEWSKI, R. FARROW, L.W. RUPP,
A.E. WHITE, K. SHORT, W.F. PECK and T. KOMETANI
Nature 332, 814 (1988).
- (7) D.G. HINKS, B. DABROWSKI, J.D. JORGENSEN, A.W. MITCHELL,
D.R. RICHARDS, S. PEI and D. SHI
Nature 333, 836 (1988).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail se proposait de corrélérer les propriétés de transport électronique souvent très remarquables des oxydes de structure de type perovskite ou de type K_2NiF_4 à leurs propriétés structurales. D'un point de vue expérimental, l'intercalation électrochimique d'espèces oxygénées dans ces réseaux nous a permis d'obtenir des matériaux de cations de valences élevées où les phénomènes de transfert de charges sont exacerbés. D'un point de vue théorique, la détermination par une approche purement ionique des paramètres énergétiques U_{ion} et Δ_{ion} représentant respectivement les énergies de transfert de charges cation-cation et cation-anion ainsi qu'un calcul de structure de bandes par la méthode de Hückel étendue permettent de mieux appréhender les propriétés de transport électronique de ces matériaux.

L'oxydation électrochimique en milieu KOH, 1N de la brownmillérite $Sr_2Fe_2O_5$ dont la structure de symétrie orthorhombique peut être décrite comme une perovskite lacunaire en oxygène, conduit à l'obtention d'une phase de structure de symétrie cubique. De plus, le spectre Mössbauer de $Sr_2Fe_2O_5$ constitué de deux sextuplets magnétiques attribuable au fer trivalent en site tétraédrique et octaédrique a évolué de façon brutale après polarisation anodique. En effet, il n'est plus constitué que d'un unique singulet paramagnétique attribuable à du fer tétravalent en site octaédrique. L'analyse chimique confirme par ailleurs l'absence de fer trivalent dans ce composé. La perovskite cubique $SrFeO_3$, exempte de lacunes d'oxygène, difficile à préparer même sous hautes pressions d'oxygène a été ainsi obtenue par polarisation anodique de la brownmillérite $Sr_2Fe_2O_5$ ($E = +400$ mV(HgO/Hg), durée du traitement = 60 h.) en milieu KOH, 1N à l'air et à la température ambiante. Un tel résultat illustre les grandes potentialités de la technique et démontre que le traitement a lieu jusqu'au coeur du matériau, rendant compte ainsi expérimentalement de la mobilité importante de l'oxygène dans ce type de matériau.

La détermination du paramètre Δ_{ion} ($\Delta_{ion} \approx 0.1$ eV) caractérisant très partiellement le transfert de charges fer-oxygène ainsi qu'un calcul de structure de bandes sur la base de la connaissance de la structure cristalline de $SrFeO_3$, qui rendent compte des propriétés métalliques de ce matériau nous conduit à admettre l'existence d'un transfert électronique $Fe^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow Fe^{3+} + O^-$. Par ailleurs, un tel équilibre pourrait expliquer la mobilité importante de l'oxygène dans ces réseaux.

D'une façon analogue, l'intercalation électrochimique d'espèces oxygénées dans le réseau La_2NiO_4 conduit à l'obtention de matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et notamment d'un composé très suroxygéné : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$.

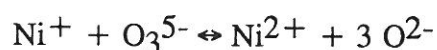
Dans une première étude structurale, nous n'avons pas tenu compte d'un éventuel ordre de l'oxygène intercalé et l'évolution des paramètres de la maille orthorhombique de base avec le taux δ nous amène à considérer que l'intercalation d'espèces oxygénées contribuait à la relaxation des contraintes dans les feuillets NiO_4 , la structure de base évoluant vers une symétrie quadratique. Ces effets relaxants sont à la fois d'origine :

- stérique (intercalation d'oxygène dans les doubles couches $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$) qui s'accompagne d'un redressement des octaèdres du feuillet NiO_4 .
- électronique (oxydation du feuillet NiO_4 et transfert de charge inter- et intraatomique) qui s'accompagne d'une diminution du nombre d'électrons antiliants dans l'orbitale $\sigma_{x^2-y^2}^*$.

Une étude structurale plus fine par microscopie électronique nous a permis de mieux appréhender la microstructure des matériaux présentant les plus forts taux δ de surstoéchiométrie anionique. La présence de taches de surstructures sur les clichés de diffraction électronique nous a conduit à la détermination de nouvelles mailles cristallines qui rendent compte d'un ordre éventuel de l'oxygène additionnel O_I . La structure du composé défini $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ correspondant à la formulation $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$, de symétrie monoclinique (C2), a été affinée par la méthode de Rietveld sur la base des données de diffraction des neutrons à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ et confirme l'existence d'un ordre des atomes O_I dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Compte tenu de la similitude des réseaux réciproques des oxydes de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta < 0.25$) et de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$, un modèle structural a été proposé ($\delta = 1/4, 1/6\dots$). Dans ce modèle, les atomes d'oxygène O_I s'ordonnent suivant les directions $[101]_0$ de la maille de base de symétrie orthorhombique. Par ailleurs, dans le composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$, la présence de deux distances $\text{O}_I\text{-O}$ très courtes de l'ordre de 2.20 \AA ainsi que les faibles valeurs des potentiels de Madelung de ces trois oxygènes constituant un cluster moléculaire nous conduit à considérer l'existence d'un trou délocalisé sur trois oxygènes. Cet ion polyoxyde de formulation O_3^{5-} sera susceptible d'échanger des trous ou des électrons avec les deux feuillets NiO_4 situés de part et d'autre des atomes O_I .

Par ailleurs, la diversité des distances NiO dans ce composé nous conduit à admettre que la densité électronique sur chaque atome de nickel est différente et que trois états de valence sont susceptibles d'exister : + I, + II et + III.

La présence surprenante de Ni^+ , mis en évidence par R.P.E. et localisé d'après la structure, au voisinage des atomes O_I nous conduit à admettre l'existence de l'équilibre de transfert de charges :



Par ailleurs, un second équilibre : $\text{Ni}^{3+} + 3 \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{O}_3^{5-}$ est susceptible de se produire. Les deux réactions de transfert de charges sont probablement à l'origine de l'établissement d'une onde de densité de charges dans les feuillets NiO_4 : $\text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^+ + \text{Ni}^{3+}$. Par ailleurs, l'évolution de l'environnement du nickel et de l'oxygène intercalé avec la température conduit à un déplacement vers la droite de l'équilibre de dismutation consécutif à un affaiblissement de l'onde de densité de charges.

Ainsi, l'intercalation au voisinage des ions Ni^+ d'un oxygène O_I constituant alors un ion polyoxyde O_3^{5-} , permet à la fois d'éloigner les deux oxygènes apicaux des octaèdres NiO_6 grâce à la présence d'un trou électronique délocalisé sur ces trois oxygènes et de diminuer leurs charges formelles. Le champ cristallin selon z (Dq_z) doit alors diminuer. La formation de chaînes infinies $-\text{Ni}^+-\text{O}_3^{5-}-\text{Ni}^+-\text{O}_3^{5-}-\text{Ni}-$ selon la direction $[101]_O$ contribue alors à la stabilisation d'une onde de densité de charges dans les plans $(001)_O$ et au relâchement des contraintes dans les feuillets NiO_4 .

Un calcul de structure de bandes a été effectué dans le cas du composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ pour lequel la structure cristalline a été déterminée. Dès lors qu'une valeur empirique du paramètre énergétique de Hubbard U lui est associé, le schéma de bandes ainsi calculé est en parfait accord avec la distribution électronique sur chaque atome de nickel et avec l'établissement d'une onde de densité de charges piégée par le réseau à l'origine des propriétés semiconductrices de ce composé. Dans les cuprates $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta \geq 0.06$) métalliques et supraconducteurs en deçà de $T_C = 44 \text{ K}$, une telle onde de densité de charges n'a aucun effet relaxant, la réaction de dismutation $2 \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{3+} + \text{Cu}^+$ ne contribuant nullement à une diminution du nombre d'électrons antiliants dans la bande $\sigma^*_{x^2-y^2}$. La stabilité de l'onde de densité de charges est donc moindre dans ces composés.

L'existence d'un transfert de charges entre le cation et l'oxygène non content d'être à l'origine des propriétés de transports ioniques et électroniques de ces matériaux, pourrait expliquer la forte mobilité de l'oxygène dans ces réseaux. L'intercalation électrochimique d'espèces oxygénées dans des oxydes de type perovskite ou K_2NiF_4 nécessitant une conductivité mixte ionique et électronique, l'obtention de nouveaux matériaux de cations de valences élevées qui répondent à ces critères semble des plus prometteuses.

ANNEXES

ANNEXE A :
DETERMINATION DES POTENTIELS DE
MADELUNG PAR LA METHODE D'EWALD

Le potentiel de Madelung d'un site V_i d'un ion de charge q_i est donné par l'expression suivante :

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{R_{ij}}$$

où R_{ij} caractérise la distance séparant l'ion $i(q_i)$ des ions $j(q_j)$. Cette grandeur qui fait appel à un calcul purement ionique (les ions sont assimilés à des charges ponctuelles) est indispensable en chimie du solide car elle nous renseigne sur la stabilité relative des ions dans l'édifice cristallin.

L'énergie de Madelung U_M représentative de la stabilité du réseau cristallin s'exprime de la façon suivante :

$$U_M = \sum_i q_i V_i$$

Etant donné la complexité de certaines mailles cristallines, la détermination des potentiels de sites n'est pas toujours simple. Ainsi, EWALD (Cf. Chapitre I) a développé une méthode de calcul qui permet d'obtenir aisément les potentiels de Madelung des différents sites. La grandeur V_i peut s'exprimer comme une somme de deux séries convergentes :

$$V_i = \sum_{h,k,l} \left[\frac{1}{\pi \Delta |\vec{k}^*|^2} \exp\left(-\pi^2 \eta^2 |\vec{k}^*|^2\right) \cdot \sum_{j \neq i} q_j \cos(2\pi \vec{k}^* \cdot \vec{r}_j) + \sum_{j \neq i} q_j \left(1 - F\left(\frac{|\vec{r}_j + \vec{k}|}{\eta}\right)\right) / (|\vec{r}_j + \vec{k}|) \right] - \frac{2q_i}{\sqrt{\pi} \eta}$$

où

* $\vec{k}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ (vecteur du réseau réciproque, h, k et l sont les indices de Miller.

* $\vec{k} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$ (vecteur du réseau direct)

* $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ ($|\vec{r}_j| = R_{ij}$)

- $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \alpha, \beta, \gamma$ sont les paramètres du réseau direct.

- Δ est le volume de la maille.

- $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ sont les paramètres du réseau réciproque.

$$\begin{aligned} * \eta &= (a_D / \pi a_R)^{1/2} \\ - a_D &= \text{MIN}(\Delta / b \sin \alpha, \Delta / a \sin \beta, \Delta / c \sin \gamma) \\ - a_R &= \text{MIN}(b \sin \alpha / \Delta, a \sin \beta / \Delta, c \sin \gamma / \Delta) \\ * F(t) &= 2\sqrt{\pi} \int_0^t e^{-t^2} dt \end{aligned}$$

Etant donné que les deux séries convergent rapidement, il est inutile de choisir des valeurs de h , k et l trop élevées. Ainsi, les valeurs des indices h , k et l varient-elles d'une façon générale de -4 à $+5$. Nous avons donc réalisé un programme qui calcule les potentiels V_i par cette méthode ainsi que l'énergie totale du réseau sur la base de la connaissance :

- des paramètres cristallins (a , b , c , α , β , γ)
- du groupe d'espace (positions atomique (\vec{r}_j), nombre d'équivalents par maille).
- des charges des ions (q_j)

ANNEXE B :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. SYSTEME ELECTROCHIMIQUE (SYSTEME A 3 ELECTRODES)
(Fig.1)

La cellule électrochimique est une cellule classique à deux compartiments en verre séparée par un fritté. Le système utilisé est un système à trois électrodes. Toutes les expériences ont été réalisées à l'air à 25°C en milieu électrolytique KOH, 1M.

I.1. Electrode de référence

L'électrode de référence est une électrode à oxyde de mercure faisant intervenir le couple redox HgO/Hg. Elle est parfaitement stable en milieu fortement basique. En milieu KOH, 1M, son potentiel d'équilibre est égal à + 0,098 V/E.S.H.. Tous les potentiels cités dans ce travail sont référés par rapport à celui de cette électrode.

I.2. Electrode auxiliaire ou contre électrode

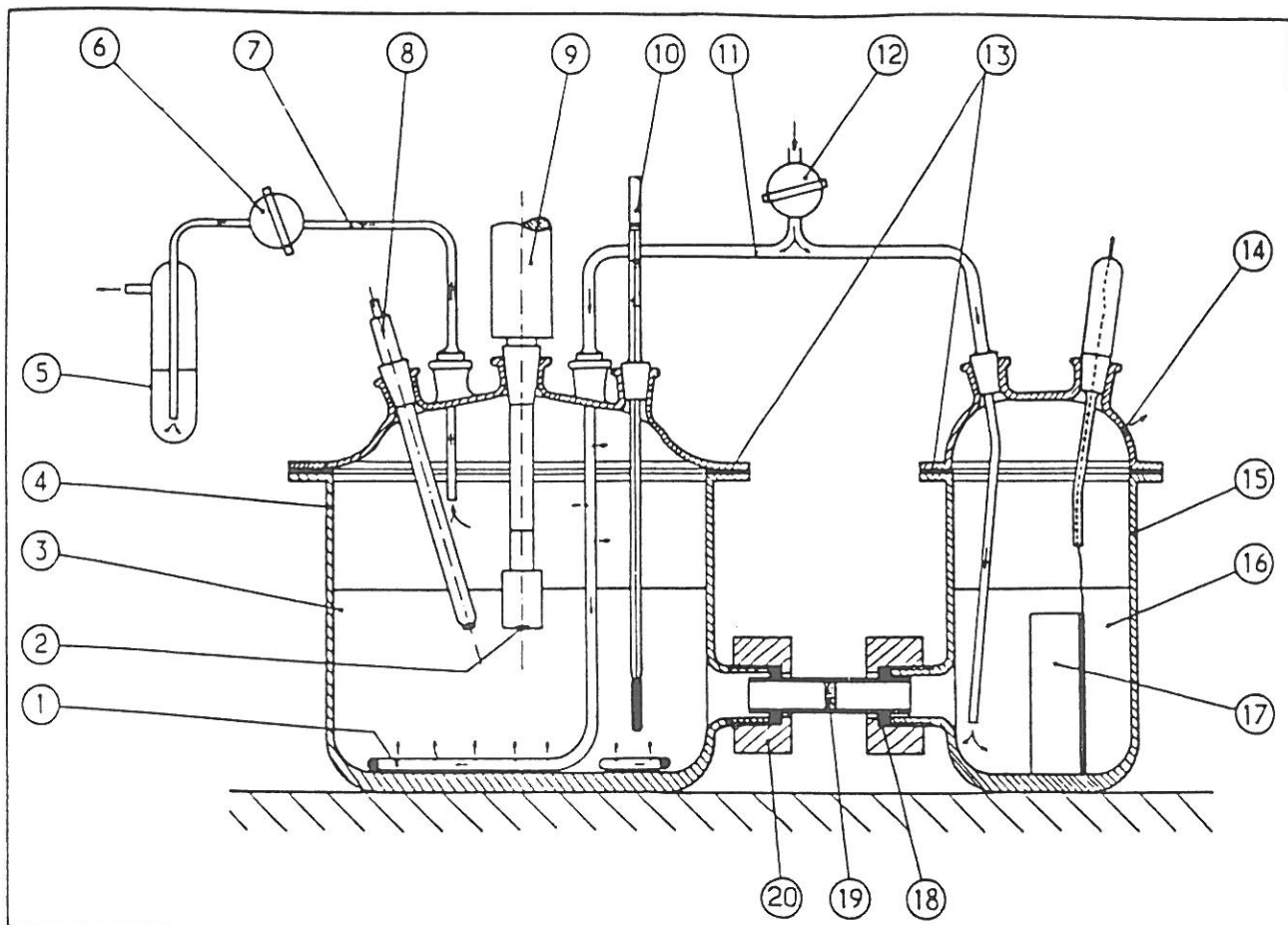
L'électrode auxiliaire est une électrode du premier genre inattaquable constituée d'une plaque d'or ou de platine de très grande surface par rapport à celle de l'électrode de travail afin de limiter au maximum les phénomènes électrochimiques siégeant à cette électrode lors des diverses études. Le métal constituant cette électrode ne sert que d'échangeurs d'électrons.

I.3. Electrode de travail

Deux types d'électrode de travail ont été utilisées :

- l'électrode à disque tournant,
- l'électrode dite "fixe".

L'électrode à disque tournant est équipée d'un embout cylindrique sur lequel est fixée la céramique à étudier. Le contact ohmique est assuré par de la laque d'argent. Le tout



- | | | | |
|---|--|---|---------------------------------|
| ① | BULLEUR pour BARBOTAGE des GAZ | ⑪ | CONDUITE d' ARRIVEE des GAZ |
| ② | DISQUE TOURNANT \varnothing 8 mm (échantillon) | ⑫ | ROBINET d' ARRET |
| ③ | KOH(1N), ELECTROLYTE | ⑬ | JOINT d' ETANCHEITE en TEFLON |
| ④ | COMPARTIMENT PRINCIPAL | ⑭ | ORIFICE d' EVACUATION des GAZ |
| ⑤ | BULLEUR de SORTIE | ⑮ | COMPARTIMENT AUXILIAIRE |
| ⑥ | ROBINET d' ARRET | ⑯ | KOH(1N), ELECTROLYTE |
| ⑦ | CONDUITE d' EVACUATION des GAZ | ⑰ | CONTRE ELECTRODE en OR |
| ⑧ | ELECTRODE de REFERENCE (Hg/HgO) | ⑱ | DIAPHRAGME POREUX (Verre fritt) |
| ⑨ | ELECTRODE à DISQUE TOURNANT | ⑳ | SYSTEME de SERRAGE |
| ⑩ | THERMOMETRE à MERCURE | | |

Figure 1: Vue d'ensemble de la cellule électrochimique.

est enrobé dans une résine thermodurcissable afin d'éviter les effets de bords et de garantir l'étanchéité du contact arrière vis-à-vis de l'électrolyte.

L'électrode dite "fixe" est tout simplement une céramique de l'échantillon à traiter maintenue par une pince en acier inoxydable. Le contact est réalisé par simple pression.

L'une ou l'autre de ces électrodes est utilisée suivant le type d'expérience que l'on se propose de réaliser.

Dans le cas de l'oxydation par voie électrochimique, l'électrode dite "fixe" est tout-à-fait appropriée puisque seul l'état initial et l'état final après polarisation anodique de l'électrode fait l'objet de caractérisations ex-situ. L'intercalation d'espèces oxygénées au sein d'un réseau d'oxydes ne constitue dans ce cas qu'un moyen de préparation de matériaux originaux. Toutefois, afin d'éviter toute dégradation de l'électrode par l'électrolyte, la compacité des électrodes doit être suffisamment élevée ($C \geq 80\%$). De plus, l'agitation étant réalisée au moyen d'un agitateur magnétique, celle-ci devient plus ou moins turbulente, perturbant ainsi fortement la couche de diffusion à la surface de l'électrode.

En revanche, dans le cas de l'électrode à disque tournant, les mécanismes de diffusion, migration et convection au sein de l'électrolyte sont parfaitement contrôlés. Un tel dispositif permet alors d'appréhender les divers paramètres régissant l'oxydation par voie électrochimique. Une telle électrode est donc utile dans tous les cas où l'on veut étudier les mécanismes électrochimiques siégeant à l'interface électrode-électrolyte.

I.4. La chaîne électrochimique de mesure

Elle est constituée :

- d'un potentiostat permettant de maintenir fixe soit le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mode potentiostatique et chronoamperométrique), soit l'intensité (mode intentiostatique et chronopotentiométrique) entre l'électrode de travail et la contre-électrode.
- d'un pilote automatique permettant une variation linéaire du potentiel ou du courant en fonction du temps (mode potentiodynamique). La vitesse de balayage est réglable de $0,0015$ à 6 V min^{-1} .

Les courbes voltamperométriques (I, E) ont été réalisées en mode potentiodynamique. La valeur du potentiel de repos E_{OCV} a été déterminée en circuit ouvert.

Aucune correction de chute ohmique n'a été effectuée lors du tracé des courbes voltamperométriques.

**ANNEXE C :
TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

I. ANALYSE CHIMIQUE

La concentration en lanthane, en nickel total, en nickel trivalent et en oxygène a été déterminée dans les oxydes de structure de type K_2NiF_4 que nous avons préparés.

A propos du système $SrFeO_{3-y}$, déjà bien connu au laboratoire, le taux de fer tétravalent a été déterminé afin de corroborer les résultats issus des autres techniques (R.X., spectroscopies Mössbauer).

Il faut préciser que les produits après traitement électrochimique sont lavés à l'alcool pendant 10 minutes afin d'éliminer l'électrolyte présent dans les pores de la céramique.

I.1. Dosage des éléments dans les oxydes à base de lanthane et de nickel

I.1.a. Dosage du lanthane (par électrode spécifique aux ions F^-)

Le taux de lanthane est déterminé au moyen d'un montage potentiométrique constitué d'une électrode spécifique aux ions F^- constitué d'un monocristal de LaF_3 et d'une électrode de référence au calomel saturé avec KCl . Une masse m de produit est dissoute en milieu nitrique (HNO_3 , 1N). Le produit est dosé à l'aide d'une solution de fluorure de sodium (NaF , 0,1N). La réaction qui a lieu est la suivante : $La^{3+} + 3F^- \rightarrow LaF_3$. La solution à doser est préparée en milieu alcoolique pour stabiliser le précipité de fluorure de lanthane LaF_3 . D'autre part, le pH de la solution à doser est ajusté à 5 au moyen d'une solution de $NaOH$, 1N et 0,1N de manière à stabiliser les ions F^- en solution ($pH > 4$) et éviter la formation d'un précipité d'hydroxyde de lanthane $La(OH)_3$ ($pH < 8$). L'évolution de la force électromotrice de la pile à $T = 25^\circ C$ est donnée par la relation de Nernst : $E = E' - 0.059 \log a_F$ - où a_F - représente l'activité des ions F^- . Afin que la valeur de E' reste constante, une solution tampon (TAFIC) est ajoutée.

La concentration de la solution en lanthane vaut donc :

$$N_1 = N_0 V_0 / 3 V_1$$

exprimée en moles par litre de solution.

N_0 : Normalité de la solution de NaF (0.1 M).

V_0 : Volume équivalent obtenu lors du dosage.

V_1 : Volume de solution de concentration inconnue en lanthane.

I.1.b. Dosage du nickel (par absorption atomique)

Le nickel est dosé par absorption atomique au moyen d'une lampe à cathode creuse de nickel ($\lambda_{\text{abs}} = 233,05 \text{ nm}$). La droite d'étalonnage est obtenue à partir des solutions étalons de concentration 1, 2, 4 et 5 ppm en nickel. Une masse m de produit est dissoute à chaud en milieu nitrique (HNO_3 , 1N). La solution est diluée de façon à ce que le taux de nickel soit compris entre 1 et 5 ppm. La mesure de l'absorption donne sur la droite d'étalonnage la concentration en nickel de la solution préalablement diluée.

I.1.c. Dosage du nickel trivalent (Titration par oxydo-réduction)

L'analyse chimique du taux τ de nickel trivalent dans $\text{La}_2\text{Ni}^{2+}_{(1-\tau)}\text{Ni}^{3+}_{\tau}\text{O}_{4+\tau/2}$ est réalisée soit par dosage direct de l'iode formée, grâce à une solution de thiosulfate de sodium, soit par dosage en retour du sel de Mohr grâce à une solution étalon de bichromate de potassium.

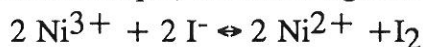
Une masse m de produit à analyser est dissoute à chaud en milieu chlorhydrique (HCl , 2N), soit en présence d'un excès d'iodure de potassium (KI à 10%) pour le dosage iodométrique, soit en présence d'un excès de sel de Mohr (0,1N) pour l'autre dosage. Il est à noter que l'iodure de potassium comme le sel de Mohr doivent être ajoutés avant l'acide chlorhydrique pour éviter de réduire Ni^{3+} par Cl^- .

Pour le dosage iodométrique, l'iode formée est dosée rapidement à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1N) en présence d'un indicateur de fin de réaction : le thiodène.

Pour le dosage par sel de Mohr, le fer divalent en excès est dosé à l'aide d'une solution de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1N) en présence d'un indicateur de fin

de réaction : le diméthyl sulfonate de baryum. Le dosage du sel de Mohr seul est réalisé dans les mêmes conditions de température de temps et de milieu.

Dans le cas du dosage iodométrique, la réaction globale d'oxydo-réduction est :



Dans le cas du dosage par sel de Mohr, la réaction globale d'oxydo-réduction est :



Le taux τ de Ni^{3+} se déduit des relations suivantes :

(i) dosage iodométrique : $\tau = NV M_0 / (1000 m - 8 NV)$

(ii) dosage par sel de Mohr: $\tau = N(V_0 - V) M_0 / (1000 m - 8 N(V_0 - V))$

m représente la masse de l'échantillon à doser (exprimée en mg),

M_0 est la masse molaire de La_2NiO_4 (exprimée en g),

N est la normalité de la solution ou de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1N) ou de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1N) (exprimée en Mol/l),

V est le volume équivalent obtenu lors du dosage de l'échantillon (exprimé en ml),

V_0 est le volume équivalent obtenu lors du dosage du sel de Mohr seul (exprimé en ml).

Nous rappelons que les dosages iodométriques donnent systématiquement des valeurs par défaut, ceci étant du au dégagement d'iode lors de l'oxydation des ions I^- . Toutefois, les résultats obtenus à partir de ces deux méthodes concordent assez bien.

I.1.d. Dosage de l'oxygène (par analyse thermogravimétrique)

L'analyse thermogravimétrique des phases de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a été réalisée au laboratoire, au service des mesures thermiques.

Cette analyse a été effectuée sous courant réducteur (N_2 , 10% H_2).

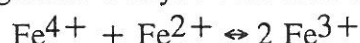
Nous avons tenu compte de la poussée du courant gazeux sur le creuset en étalonnant le système avec le creuset vide. La perte de masse Δm est déterminée par rapport à une

masse finale de produit issu de la décomposition de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($T \approx 700^\circ\text{C}$). en oxyde de lanthane (La_2O_3) et en nickel métallique.

I.2. Dosage du fer tétravalent dans SrFeO_{3-y}

Le fer tétravalent dans ce matériau est dosé par le sel de Mohr selon la méthode décrite précédemment.

Dans ce cas, la réaction globale d'oxydo-réduction est :



Le taux τ de Fe^{4+} dans $\text{SrFe}^{3+}_{(1-\tau)}\text{Fe}^{4+}_\tau\text{O}_{2.5+\tau/2}$ est donné par l'expression suivante :

$$\tau = N(V_0 - V)M_0 / (1000 m - 8N(V_0 - V))$$

II. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été caractérisés par diffraction des rayons X, par diffraction électronique et neutronique. Ces trois techniques sont complémentaires et nous rappelons que l'amplitude d'un faisceau de RX, d'électrons ou de neutrons est respectivement proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, du potentiel électrique ou de la distribution des noyaux en tout point de l'objet.

La localisation d'un élément léger tel que l'oxygène se fait aisément par diffraction de neutrons compte tenu des interactions neutrons-noyaux caractérisées par la longueur de Fermi. La microscopie électronique à transmission quant à elle contribue à la détermination du mode de réseau de Bravais et à la mise en évidence éventuelle de surstructures.

II.1. Détermination de mailles cristallines par diffraction électronique

Nous rappelons que le phénomène de diffraction associé à chaque famille de plan (h,k,l) d'un cristal caractérisée par leur équidistance d_{hkl} une réflexion. Lorsqu'un noeud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald, la diffraction se produit.

Toutefois, le rayon de la sphère ($r = 1/\lambda$) étant très grand par rapport aux dimensions du réseau réciproque et le facteur de forme, fonction de l'épaisseur du cristal, transformant les noeuds du réseau réciproque en "batonnets", lorsqu'un plan du réseau réciproque est tangent à la sphère, le diagramme de point observé est sa représentation directe. C'est ainsi que l'on a la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{|\bar{g}|}{K}$$

où K est la constante de camera du microscope mesurée sur un matériau étalon dont les distances réticulaires sont connues.

L'indexation d'un cliché de diffraction électronique se fait de la manière suivante :

- * Détermination des distances $|\bar{g}|$ les plus courtes dans le réseau réciproque et proposition d'une indexation (hkl) sur la base des données de diffraction X.
- * Reconstitution du réseau réciproque et confirmation des autres indexations par la mesure des distances $|\bar{g}|$
- * Confirmation après le calcul des angles entre les familles de plans réticulaires d'une part et des angles entre les axes de zones d'autre part.

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

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

Nous rappelons enfin les relations matricielles liant les vecteurs du réseau réciproque de la maille X à ceux de la maille Y :

$$\begin{pmatrix} a_x^* \\ b_x^* \\ c_x^* \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} a_y^* \\ b_y^* \\ c_y^* \end{pmatrix} \quad (1)$$

L'indexation dans le système de la maille X se déduit de celle dans le système de la maille Y par la relation :

$$(h_x, k_x, l_x) = (h_y, k_y, l_y) P \quad (2)$$

avec $P = Q^{-1}$.

Dans le réseau réel, la relation (1) devient :

$$(a_x, b_x, c_x) = (a_y, b_y, c_y) P \quad (3).$$

La relation liant les volumes des deux mailles est $V_x = (\det P) \cdot V_y$.

Les positions atomiques dans chacune des mailles se déduisent les unes des autres par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} x_x \\ y_x \\ z_x \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} x_y \\ y_y \\ z_y \end{pmatrix}$$

II.2. Détermination des structures par la méthode de Rietveld

Cette méthode est destinée à affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins à partir de données de diffraction de neutrons. Elle est essentiellement basée sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum_i w_i [y_i(cal) - y_i(obs)]^2 \quad (1)$$

dans laquelle :

* w_i représente le poids statistique de chaque réflexion, $w_i = 1/\sigma^2 y_i(obs)$

* $y_i(obs)$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$

* $y_i(cal)$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ à partir de l'expression :

$$y_i(cal) = K \sum_k J_k L_k F_k^2 \Omega(2\theta_{i,k}) + B_i$$

Cette somme est étendue à l'ensemble des réflexions qui peuvent contribuer à l'intensité de diffraction pour l'angle $2\theta_i$

- K : facteur d'échelle
- J_k : facteur de multiplicité de la réflexion k
- L_k : facteur de Lorentz-polarisation
- F_k : facteur de structure de la réflexion k
- $\Omega(2\theta_{i,k})$: fonction qui décrit le profil de la réflexion k
- B_i : intensité du fond continu pour l'angle $2\theta_i$.

La minimisation de l'expression (1) conduit à l'affinement des paramètres suivants :

* paramètres structuraux :

- paramètres cristallins,
- positions atomiques,
- taux d'occupation,
- facteurs d'agitation thermique.

* paramètres de profil de raies soit :

- n de la fonction du type pseudo-Voigt $\Omega = nL + (1-n)G$ qui représente le mélange d'une gaussienne (G) et d'une lorentzienne (L).
- U, V et W, coefficients de la loi de variation de la largeur à mi-hauteur (H_j) en fonction de l'angle θ_i : $H_j^2 = U.tg^2(\theta_i) + V.tg(\theta_i) + W$
- paramètres d'assymétrie de la raie.

* paramètres relatifs au fond continu.

Six coefficients du polynome de degré 5 de la variable ($2 \theta_i$) décrivant l'expression du fond continu en fonction de θ_i .

Le calcul conduit après chaque cycle d'affinement à divers facteurs de confiance :

$$R_p(\%) = 100. \sum_i |y_i(calc) - y_i(obs)| / \sum_i y_i(obs)$$

$$R_{wp}(\%) = 100. \sqrt{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 / \sum_i w_i |y_i(obs)|^2}$$

$$R_I(\%) = 100. \sum_i |I_i(obs) - I_i(calc)| / \sum_i |I_i(obs)|$$

I_i étant l'intensité intégrée de la réflexion i.

III. ANALYSE PAR RESONANCE MÖSSBAUER (Fer) ET RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (Ni)

Les techniques spectroscopiques mettent en jeu l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et le matériau que l'on désire étudier.

III.1. Les paramètres Mössbauer

Dans le cas de la spectroscopie Mössbauer, la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de 10^{-2} Å (émission de rayons γ).

La mesure des variations d'énergie entre les photons émis et le noyau (Fer) par résonance Mössbauer fournit des informations sur les états électroniques et magnétiques de l'atome résonnant (Fer) et sur son environnement local au sein de la structure cristalline. Les paramètres Mössbauer obtenus grâce à une déconvolution des spectres en utilisant un nombre de sextuplets égal à celui des différents sites occupés par le fer dans les structures étudiées sont les suivants :

- le déplacement isomérique (δ) qui met en jeu l'énergie électrostatique d'interactions entre le noyau et la densité électronique au niveau du noyau et nous renseigne sur le degré d'oxydation et l'environnement du fer dans le matériau. Il est déterminé par rapport au fer α à la température ambiante.
- l'éclatement quadrupolaire (Δ) lié à un gradient de champ électrique au noyau (levée de dégénérescence dû au champ cristallin) nous renseigne sur la symétrie du site du fer.
- le champ hyperfin (H) nous renseigne sur les interactions magnétiques dans le matériau.

III.2. Le paramètre g (facteur de Landé) en résonance paramagnétique électronique

Dans le cas de la R.P.E., la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre du centimètre (domaine des hyperfréquences).

La R.P.E. consiste à induire des transitions magnétiques entre deux niveaux dus à la levée de dégénérescence des spins par un champ magnétique. La fréquence ν est fixe et un dispositif de balayage avec mesure du champ magnétique par sonde à effet Hall permet de faire varier celui-ci linéairement en fonction du temps, jusqu'à obtenir la condition de résonance : $\Delta E = h\nu = g\beta H_r$. Pour des raisons d'ordre électronique, on étudie la dérivée de l'absorption de l'onde hyperfréquence par rapport au champ magnétique appliqué.

La condition de résonance conduit à la relation $g = h\nu/\beta H_r$ (facteur de Landé)
où :

H_r est le champ magnétique de résonance

$h\nu$ est l'énergie de l'onde hyperfréquence. Dans ce travail, nous avons choisi une
fréquence $\nu = 9,466$ GHz.

β est le magnéton de Bohr

La largeur de la raie de résonance pic à pic (ΔH_{pp}) rend compte de l'interaction
entre les ions résonnants.

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

Lorsque la symétrie est cubique, on a $g_x = g_y = g_z$; en symétrie axiale
(tétraгонаle ou trigonale) $g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{//}$; en symétrie orthorhombique
 $g_x \neq g_y \neq g_z$.

La détermination des composantes principales et des axes principaux du tenseur g
renseigne donc sur la symétrie du potentiel cristallin vu par l'ion ainsi que sur le terme
fondamental de l'ion dans son champ cristallin. Les valeurs de g_x , g_y et g_z sont
déterminées par comparaison avec un spectre théorique simulé.

IV. MESURES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES

IV.1. Mesures électriques

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en courant continu selon la
méthode des "quatre pointes alignées" sur pastille frittée en fonction de la température
($44 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$).

La nature des porteurs a été précisée par mesure du pouvoir thermoélectrique
($\alpha = \Delta V/\Delta T$) en fonction la température $4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, à l'aide d'un dispositif
largement décrit par ailleurs.

Ces mesures ont été effectuées au service des mesures électriques du laboratoire.

V.2. Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées dans un champ magnétique de 1,8 T en fonction de la température ($4,2 \leq T \leq 300$ K) à l'aide d'un susceptomètre automatique (MANICS, DSM8). Ces mesures ont été effectuées au service des mesures magnétiques du laboratoire.

LEGENDE DES FIGURES

CHAPITRE I :

Figure 1 : Structure de la perovskite.

Figure 2 : Déformation structurale dans les oxydes ANiO_3 ($A = \text{La}, \text{Sm}$).

Figure 3 : a - Structure de La_2NiO_4 dérivée du type K_2NiF_4
(orthorhombique, $Bmab$).
b - Environnement du lanthane dans la structure distordue
(orthorhombique, $Bmab$).

Figure 4 : Structure de type K_2NiF_4 (T/O) et de type Nd_2CuO_4 (T') ($I4/mmm$).

Figure 5 : Structure de la brownmillérite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Figure 6 : Structures de $\text{LaNiO}_{2.50}$ (a) et $\text{LaNiO}_{2.75}$ (b).

Figure 7: Structure de LaNiO_2 .

Figure 8 : Structure idéalisée de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Figure 9 : Diagramme $\Delta_{\text{ion}} = f(U_{\text{ion}})$ pour divers oxydes de structure perovskite ou de type K_2NiF_4 .

Figure 10 : Origine et formation de bandes d'énergie dans les oxydes de métaux de transition.

Figure 11 : Schémas de bandes relatifs à des oxydes semiconducteurs ou métalliques.

Figure 12 : Diagrammes de bandes de LaNiO_3 (a) et SmNiO_3 (b) calculés par la méthode de Hückel étendue.

Figure 13 : Schémas de bandes de LaNiO_3 et SmNiO_3 , tenant compte des paramètres énergétiques U et Δ .

Figure 14 : Diagramme de bandes de LaNiO_2 calculé par la méthode de Hückel étendue.

Figure 15 : Diagrammes de bandes de La_2NiO_4 (a) et La_2CuO_4 (b) calculés par la méthode de Hückel étendue.

Figure 16 : Schémas de bandes de La_2NiO_4 (a) et La_2CuO_4 (b), tenant compte des paramètres énergétiques U et Δ .

CHAPITRE II :

Figure 1 : Cycles thermiques adoptés en vue de la préparation des céramiques de composition SrFeO_{3-y}

$$a : y = 0.47$$

$$b : y = 0.32$$

$$c : y = 0.25.$$

Figure 2 : Courbes voltampérométriques $I(E)$ relatives à l'électrode de composition $\text{SrFeO}_{2.53}$ (cycles successifs 1, 2, 3, 4).

Figure 3 : Variation du potentiel de repos E_{OCV} de l'électrode $\text{SrFeO}_{2.53}$ après polarisation anodique ($t_{\text{pol}} = 24 \text{ h}, 48 \text{ h}$).

Figure 4 : Diagrammes de diffraction X effectués sur poudre et relatifs aux composés avant et après polarisation anodique.

Figure 5 : Structures des oxydes $\text{SrFeO}_{2.50}$ et SrFeO_3 .

Figure 6 : Spectres Mössbauer enregistrés à $T = 298 \text{ K}$ des phases avant et après polarisation anodique.

- Figure 7 : Evolution thermique de la conductivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) de SrFeO_3 préparé par voie électrochimique.
- Figure 8 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire $1/\chi_M$ relative à SrFeO_3 préparée par voie solide (a) (16) et par voie électrochimique (b).
Variation de l'aimantation M (μB) mesurée à $T = 4.2$ K en fonction du champ appliqué relative à SrFeO_3 préparée par voie électrochimique (c).
Structure magnétique hélicoïdale de SrFeO_3 ($T < T_N$, (16)) (d).
- Figure 9 : Diagramme de bandes de SrFeO_3 déterminé par la méthode de Hückel étendue (a) et schéma de bandes (b) tenant compte des énergies d'échange intraatomique U_e et de transfert de charge oxygène-Fer Δ .

CHAPITRE III :

- Figure 1 : Structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ d'après Jorgensen et al. (4) (Fmmm).
- Figure 2 : Structures magnétiques de La_2NiO_4 ($T < T_N = 330$ K) et de La_2CuO_4 ($T < T_N = 310$ K).
- Figure 3 : Analyse thermogravimétrique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (sous courant réducteur N_2 , 10 % H_2 , montée en température $150^\circ/\text{h}$).
- Figure 4 : Cycles thermiques adoptés pour la préparation des céramiques de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ (a) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ (b).
- Figure 5 : Cycles voltamperométriques $I(E)$ relatifs à l'électrode de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$.
- a : Formation de la double couche d'Helmholtz (C) (1er cycle).
- b : Evolution des cycles voltamperométriques (2ème cycle) après polarisation anodique à 600 mV(HgO/Hg).
- Figure 6 : Evolution du potentiel de repos E_{OCV} en fonction du temps de polarisation des deux matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$.

Figure 7 : - a : Variation du taux δ en fonction du temps de polarisation pour les deux matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$.
- b : Variation du potentiel de repos E_{OCV} en fonction du taux δ de surstoéchiométrie anionique.

Figure 8 : Diagrammes de diffraction X de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.
1) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ obtenue par voie solide.
2) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$ obtenue par voie électrochimique.
3) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ obtenue par voie électrochimique.
4) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ obtenue par voie électrochimique.

Figure 9 : Evolution des paramètres cristallins (a, b, c) en fonction de δ .

Figure 10 : Environnement du lanthane dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$.

Figure 11 : Diagramme de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (affinement dans le groupe d'espace Fmmm).

Figure 12 : - a : Spectres R.P.E. expérimentaux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$.
- b : Spectre R.P.E. simulé.

Figure 13 : Configuration antiferrodistorsive.

CHAPITRE IV :

Figure 1 : Diagrammes de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$.

Figure 2 : Diagrammes de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$.

Figure 3 : Représentation partielle du réseau réciproque de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$.

Figure 4 : Positions des atomes O_I dans les trois structures décrites à partir des 3 groupes d'espaces $C2$, Cm et $C2/m$.

- Figure 5 : Représentation partielle des diagrammes de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (hypothèse structurale C2) à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b).
- Figure 6 : Représentation partielle des diagrammes de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (hypothèse structurale Cm) à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b).
- Figure 7 : Représentation partielle des diagrammes de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (hypothèse structurale C2/m) à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b).
- Figure 8 : Représentation de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ décrite à partir des trois groupes d'espace C2 (a), Cm (b) et C2/m (c).
- Figure 9 : Diagramme de diffraction des neutrons de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ déterminés à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b) ($13^\circ \leq 2\theta \leq 156^\circ$).
- Figure 10 : Représentation du tétraèdre O_ILa_4 ($T = 9 \text{ K}$).
- Figure 11 : Représentation du tétraèdre $\text{O}_I\text{-O}_{z4}$ à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b).
- Figure 12 : Variation de la distance O-O pour divers groupements $\text{O}_2^{n\pm}$ en fonction de l'ordre de liaison.
- Figure 13 : Niveau d'énergie des atomes d'oxygène (O_{xy} , O_z , O_I) dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$.
- Figure 14 : Représentation de la structure de U_4O_9 (6).
- Figure 15 : Configuration électronique du nickel dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($T = 9 \text{ K}$). Les octaèdres NiO_6 ont été numérotés (1-6). La densité électronique est maximale (Ni^+) pour les octaèdres grisés et minimale (Ni^{3+}) pour les octaèdres représentés en plus clair.
- Figure 16 : Représentation des octaèdres NiO_6 dans les plans $(100)_m$ à $T = 9 \text{ K}$ (a) et à $T = 298 \text{ K}$ (b). Les longueurs des liaisons Ni-O ont été annotées. Les octaèdres NiO_6 ont été numérotés (1-6). La densité électronique est maximale (Ni^+) pour les octaèdres grisés et minimale (Ni^{3+}) pour les octaèdres représentés en plus clair.

- Figure 17 : Diagrammes de diffraction électronique d'une phase de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dont la structure est commensurable avec le réseau de base orthorhombique.
- Figure 18 : Indexation d'un cliché de diffraction électronique dans le système triclinique relatif à la structure commensurable.
- Figure 19 : Représentation de l'ordre des atomes O_I dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$:
 a : Projection selon la direction $[\bar{1}10]_O$.
 b : Projection selon l'axe \bar{c}_O .
- Figure 20 : Structure idéalisée de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Fmmm) (Jorgensen et al. (8)).
- Figure 21 : Représentation de l'ordre des atomes O_I dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$:
 a : Projection selon la direction $[\bar{1}10]_O$
 b : Projection selon la direction $[110]_O$
 c : Projection selon l'axe \bar{c}_O .
- Figure 22 : Diagramme de diffraction électronique (a) pouvant correspondre au composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ (b) selon le modèle structural proposé.
- Figure 23 : Diagramme de diffraction électronique relatif à un composé dont la structure est incommensurable avec le réseau de base de symétrie orthorhombique.
- Figure 24 : Représentation des clichés de diffraction électronique correspondant à l'axe de zone $[\bar{2}1\bar{1}]$ et relatifs à la phase dont la structure est incommensurable et aux deux composés dont le taux δ d'oxygène additionnel est égal à 0.25 et 0.17.
- Figure 25 : Cliché de diffraction électronique pouvant s'interpréter comme la superposition de deux diagrammes relatifs d'une part à une phase dont la structure est incommensurable et d'autre part au composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$.
- Figure 26 : Cliché de diffraction électronique pouvant s'interpréter comme la superposition de plusieurs diagrammes correspondant au composé $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$.

Figure 27 : Cliché de diffraction électronique pouvant s'interpréter comme la superposition de plusieurs diagrammes correspondant aux composés $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$.

CHAPITRE V :

Figure 1 : Evolution thermique de la conductivité électrique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0.03, 0.11$ et 0.14) (a)
($\delta = 0.14, 0.18$ et 0.25) (b).

Figure 2 : Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0.03, 0.14, 0.18$ et 0.25).

Figure 3 : Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ_M^{-1} des matériaux de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0, 0.03, 0.14, 0.18$ et 0.25).

Figure 4 : Variation de l'aimantation M en fonction du champ appliqué H à $T = 4.2$ K relatif au matériau de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ (a) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ (b).

Figure 5 : Représentation de l'échange électronique entre les ions polyoxydes O_3^{5-} et les ions nickels dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ à $T = 9$ K.

Figure 6 : Représentation de l'échange électronique entre les ions polyoxydes O_3^{5-} et les ions nickels dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ à $T = 298$ K.

Figure 7 : Structure de bandes (a) et courbes de densité d'état (b) de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ calculée par la méthode de Hückel étendue ($T = 9$ K). Les bandes d'énergie relatives aux ions nickels sont numérotées de 1 à 6.

Figure 8 : Schéma de bande de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($T = 9$ K (a) et $T = 298$ K (b)) tenant compte d'une énergie de Hubbard U . Les bandes d'énergie relatives aux ions nickels sont numérotées de 1 à 6.

Figure 9 : Dipôle électrique $\text{Cu}^{3+}/\text{O}^{2-}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{O}^-$.

LEGENDE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

Tableau I : Calcul des facteurs de tolérance de Goldshmidt pour divers oxydes de structure perovskite.

Tableau II : Calcul des facteurs de tolérance de Goldshmidt pour divers oxydes de structure de type K_2NiF_4 .

Tableau III : Calcul des paramètres ioniques $\Delta V_M(V)$, $U_{ion}(eV)$ et $\Delta_{ion}(eV)$ pour divers oxydes de structure de type perovskite et de type K_2NiF_4 .

CHAPITRE II :

Tableau I : Variation du potentiel de repos E_{OCV} des électrodes de composition $SrFeO_{3-y}$ ($y = 0.47$, $y = 0.32$, $y = 0.25$) en fonction du taux τ de Fe^{4+} .

Tableau II : Propriétés structurales du matériau avant et après polarisation anodique.

Tableau III : Paramètres Mössbauer déterminés à $T = 298 K$ relatifs aux composés avant et après polarisation anodique.

Tableau IV : Données structurales et paramètres Mössbauer relatifs aux composés $SrFeO_{2.50}$ et $SrFeO_3$ préparés par voie solide

CHAPITRE III :

- Tableau I : Affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ d'après Jorgensen et al. (4).
- Tableau II : Analyses chimiques des phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Dosage iodométrique, Analyse par sel de Mohr, A.T.G.) préparées par voie solide(*) et par voie électrochimique (**).
- Tableau III : Paramètres cristallins (symétrie orthorhombique) caractérisant les phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$).
- Tableau IV : Affinement initial des paramètres structuraux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (Fmmm).
- Tableau V : Affinement final des paramètres structuraux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (Fmmm).
- Tableau VI : Distances interatomiques dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (Fmmm), $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ (4) (Fmmm) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (4) (Bmab) déduites des structures affinées sur la base des données de diffraction de neutrons.

CHAPITRE IV :

- Tableau I : Indexation du diagramme de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ dans les deux systèmes monoclinique et orthorhombique.
- Tableau II : Positions des atomes dans la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ décrite à partir des trois groupes d'espace C2, Cm et C2/m.
- Tableau III : Affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ dans le groupe d'espace C2.
- Tableau IV : Affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ dans le groupe d'espace Cm.
- Tableau V : Affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 9 \text{ K}$ et à $T = 298 \text{ K}$ dans le groupe d'espace C2/m.

Tableau VI : Facteurs de confiance (R_p , R_{wp} , R_I) obtenu lors de l'affinement de la structure de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ dans les groupes d'espace Fmmm, C2, Cm et C2/m.

Tableau VII : Intensités calculées et observées (diagramme de diffraction de neutrons de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ à $T = 9$ K) correspondant aux raies de faible intensité mentionnées d'une flèche à la figure 5 et caractéristiques de l'ordre de l'oxygène additionnel.

Tableau VIII : Valeurs de x_α fonction de α (formule de Pawley (4)).

Tableau IX : Calcul des potentiels de sites (Volts) et des énergies de Madelung (e.V.) relatifs aux phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (Bmab) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (C2 ou Cm) dans lequel les ions adoptent les charges classiques : La^{3+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} , O^{2-} .

Tableau X : Distances interatomiques (Å) dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (C2, $T = 9$ K et $T = 298$ K).
 a : Environnement du lanthane.
 b : Environnement du nickel.
 c : Environnement de l'oxygène O_I .

Tableau XI : Potentiel de Madelung (V_M) des sites O_{xy} , $\text{O}_z(i)$ et O_I dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($T = 9$ K).

Tableau XII : Position des atomes et taux d'occupation des sites dans $\text{UO}_{2.12}$ (5).

Tableau XIII : Comparaison des distances moyennes $d_{(\text{Ni}-\text{O})}$ dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ (4), $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ (4) et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ (Cf. Chapitre III).

Tableau XIV : Distances $d^{\parallel}_{\text{NiO}}$, d^{\perp}_{NiO} et \bar{d}_{NiO} relatives aux octaèdres NiO_6 . Le paramètre $\theta = d^{\parallel}_{\text{NiO}}/d^{\perp}_{\text{NiO}}$ a été mentionné.

