

N° Ordre : 2895

THÈSE
Présentée
DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**
Mention : **CHIMIE**

PAR
Ronan LE TOQUIN

Équipes d'accueil :
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire. Université Rennes 1 UMR 6511
Laboratoire Léon Brillouin. CEA Saclay, Gif-sur-Yvette UMR 6502

École Doctorale : **Science de la matière**
UFR : **Structure et propriétés de la matière**

TITRE DE LA THÈSE :

RÉACTIVITÉ, STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE
SrCoO_{2.5+δ} ET La₂CoO_{4.0+δ}.
ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET DES
NEUTRONS *IN SITU*

Soutenue le 25 Novembre 2003 devant la commission d'examen

M. Werner PAULUS, Professeur de l'Université de Rennes 1
M. Alain COUSSON, Directeur de Recherche LLB Saclay
M. Alexandre REVCOLEVSCHI, Professeur de l'Université Paris XI Orsay
M. Gernot HEGER, Professeur de l'Université d'Aix la Chapelle (Allemagne)
M. Dominique GREBILLE, Professeur à l'ISMRA ENSI Caen
M. Louis Pierre REGNAULT, Directeur du Laboratoire MDN, CEA Grenoble

Directeur de thèse
Directeur de thèse
Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur

Introduction générale _____ 1

Chapitre 1. $SrCoO_{2.5+\delta}$ et $La_2CoO_{4.0+\delta}$: dérivés de la perovskite. __ 3

I	La phase brownmillerite	3
I.A.	De la perovskite ABO_3 à la brownmillerite $ABO_{2.5}$	3
I.A.1	ABO_3 : la structure perovskite	3
I.A.2	$A_2B_2O_5$: phase obtenue par réduction de la perovskite ABO_3 .	5
I.B.	Diagramme de Phase du Système $SrCoO_{2.5+\delta}$	7
I.B.1	La brownmillerite, un composé métastable à température ambiante.	7
I.B.2	Existe-il des phases intermédiaires entre $SrCoO_{2.5}$ et $SrCoO_{3.0}$?	8
I.C.	La structure réelle de la brownmillerite $A_2B_2O_5$.	11
I.D.	Propriétés physiques des phases $AMO_{2.5}$ et $AMO_{3.0}$.	14
II	Le système La_2MO_4 avec $M=Cu, Ni$ et Co.	17
II.A.	La_2MO_4 , une phase quadratique à haute température.	17
II.A.1	La phase quadratique type T, notée HTT	17
II.A.2	Les contraintes structurales jouent un rôle primordial.	18
II.B.	Les transitions de phase en température	20
II.B.1	Une première transition conduit à la structure LTO.	20
II.B.2	Une seconde transition observée à basse température	21
II.C.	L'effet de l'intercalation d'oxygène sur la structure de $La_2MO_{4+\delta}$.	23
II.C.1	Pour les faibles valeurs de δ , l'intercalation induit du désordre	23
II.C.2	Pour les plus fortes valeurs de δ , retour de l'ordre.	26
II.D.	Des Propriétés physiques remarquables mais différentes selon M.	29
II.D.1	La_2MO_4 : quelques généralités.	29
II.D.2	Les composés stœchiométriques $La_2MO_{4.00}$	30
II.D.3	Les composés non-stœchiométriques $La_2MO_{4+\delta}$	32

Chapitre 2. Techniques expérimentales et maclage _____ 35

I	Synthèse et contrôle du taux d'oxygène	35
I.A.	Synthèse par chimie du solide	35
I.A.1	Généralités	35
I.A.1.(a)	Cycle en température pour $SrCoO_{2.5}$	35
I.A.1.(b)	Cycle en température pour $La_2CoO_{4+\delta}$	35
I.A.1.(a)	Les difficultés rencontrées lors des synthèses.	36
I.B.	Contrôle de la stœchiométrie cationique.	37
I.C.	Contrôle de la stœchiométrie anionique	38
I.D.	Modification du taux d'oxygène	38
I.D.1	L'oxydation et la réduction par méthode électrochimique	39
I.D.1.(a)	La méthode électrochimique	39
I.D.1.(b)	Le montage à trois électrodes	41
I.D.1.(c)	Le calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène	42
I.D.2	L'oxydation et la réduction par « chimie douce »	42
I.D.3	La réduction par Zr : un getter d'oxygène.	43
II	L'apport des méthodes in situ	44
II.A.	Généralités et difficultés	44
II.A.1	Généralités	44
II.A.2	Les difficultés liées à l'optimisation des cellules	45
II.A.3	Les difficultés rencontrées pour le traitement des données.	47

II.B.	L'oxydation suivie par diffraction in situ	47
II.B.1	Expériences de diffraction des neutrons <i>in situ</i>	47
II.B.1.(a)	Diffraction haut flux D20 (ILL, Grenoble)	47
II.B.1.(b)	Diffraction G6.1 (LLB, Saclay), $\lambda=4.74 \text{ \AA}$.	48
II.B.2	Expérience de diffraction des rayons X in situ	48
II.C.	L'oxydation suivie in situ par méthode EXAFS	48
III	Le maillage dans les monocristaux de $\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$.	49
III.A.	Les structures maillées et leur classification.	49
III.A.1	Généralités	49
III.A.2	La classification du maillage	50
III.B.	Le maillage dans les phases $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$.	51
III.B.1	Description et loi de maillage	51
III.B.2	Paramètre des mesures de diffraction	53
III.C.	Le maillage plus complexe dans les phases $\text{SrCoO}_{2.5}$.	53
III.C.1	Description et loi de maillage	53
III.C.2	La mesure et le traitement des données	55
III.C.2.(a)	La mesure sur les différents appareils	55
III.C.2.(b)	La phase d'intégration.	58
III.C.3	La correction d'absorption sphérique	59
III.C.4	L'affinement de la structure	61
IV	La_2MO_4 : une structure partiellement désordonnée	62
IV.A.	Le désordre dans $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$	62
IV.A.1	Au niveau des octaèdres MO_6	62
IV.A.2	La position et l'ordre des oxygènes interstitiels	62
IV.B.	Méthodes pour décrire la structure réelle	63
IV.B.1	La diffraction des neutrons	63
IV.B.2	La Méthode du Maximum d'Entropie (MEM)	63
IV.B.2.(a)	Apports de cette technique	63
IV.B.2.(b)	Principe de la MEM	64
IV.B.2.(c)	Validité de cette technique de calcul	64
V	La croissance cristalline dans un four à image	65
V.A.	Généralité sur le four à image	65
V.B.	La croissance de monocristaux de $\text{SrCoO}_{2.5}$.	66
V.C.	La croissance d'un barreau de la phase $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$.	66
VI	Mesure des propriétés physiques	68
VI.A.	La mesure de la résistivité absolue	68
VI.B.	Les mesures magnétiques	68
VI.B.1	Généralités sur le magnétisme.	68
VI.B.2	La diffraction des neutrons sur poudre	70
VI.B.3	Les mesures par susceptométrie (SQUID)	70
Chapitre 3. Le Système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$		71
I	Etude par diffraction des neutrons sur poudre	72
I.A.	La phase brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$	72
I.A.1	Structures	72
I.A.1.(a)	La structure nucléaire	75
I.A.1.(b)	L'affinement de la structure magnétique	76
I.A.2	Discussion	78

I.B.	La perovskite cubique $\text{SrCoO}_{3.0}$	79
II	$\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{3.0}$, magnétisme et résistivité électrique	82
I.A.	$\text{SrCoO}_{2.5}$, un semi-conducteur antiferromagnétique	82
II.A.1	Le magnétisme	82
II.A.2	Les mesures de résistivité électrique	84
II.B.	$\text{SrCoO}_{3.0}$, un métal ferromagnétique	84
II.B.1	Les mesures de résistivité électrique	84
II.B.2	Les mesures magnétiques	85
II.B.3	La conductivité ionique	87
III	L'oxydation électrochimique <i>in situ</i> de $\text{SrCoO}_{2.5}$.	89
III.A.	Le but du suivi de la réaction <i>in situ</i> :	89
III.B.	Par diffraction des neutrons sur poudre	89
III.B.1	Avec une grande λ pour suivre l'évolution du magnétisme.	89
III.B.2	Avec une grande λ pour suivre l'évolution structurale.	93
III.B.2.(a)	De la brownmillerite à la perovskite	93
III.B.2.(b)	Phases intermédiaires entre $\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{3.0}$	98
III.B.3	Symétrie réelle de la phase $\text{SrCoO}_{2.75}$	102
III.B.4	Mesure de la résistivité de la phase $\text{SrCoO}_{2.87}$	104
III.C.	L' EXAFS <i>in situ</i> comme sonde locale du cobalt.	105
III.C.1	Evolution du XANES	106
III.C.2	Evolution de l'EXAFS	106
III.C.3	Evolution des phases	107
IV	La diffraction sur monocristal	109
IV.A.	L'intercalation électrochimique sur monocristal	110
IV.B.	Des cristaux <i>as grown</i> à ceux traités par électrochimie.	115
IV.B.1	Comparaison générale.	115
IV.B.2	Evolution structurale à chaque étape du cycle Red/Ox.	116
IV.B.2.(a)	Le monocristal <i>as grown</i>	116
IV.B.2.(b)	Après l'oxydation électrochimique	116
IV.B.2.(c)	Après la réduction électrochimique	117
IV.C.	Etude d'un monocristal six fois maclé.	118
IV.C.1	Diffraction des rayons X.	118
IV.C.2	La diffraction des neutrons (monocristal 6 fois maclé, AF)	121
Chapitre 4. Le Système $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$		125
I	Effets du taux d'oxygène δ sur la structure de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$.	125
I.A.	Structure de la phase stœchiométrique : $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$	125
I.B.	Evolution structurale de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ en fonction de δ	130
I.B.1	Mesure par diffraction des neutrons sur monocristal.	130
I.B.2	Stratégies d'affinement et discussion	133
I.B.3	Résultats des affinements pour chaque stœchiométrie	134
I.B.4	Evolution de la structure en fonction du taux d'oxygène	138
I.C.	Evolution structurale de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ en fonction de T	143
I.C.1	Transitions de phase à basse température dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$	143
I.C.2	$\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$: transitions de phase à haute T.	148
I.C.3	$\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$: une structure plus ordonnée à basse T.	151
II	Retour de l'ordre du tilt des octaèdres	154
II.A.	Mise en ordre incommensurable pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$	154

II.A.1	L'indexation des satellites et le rôle du maillage	154
II.A.2	Tentative d'affinement structural	157
II.A.2.(a)	L'affinement de la structure moyenne	158
II.A.2.(b)	L'affinement de la phase modulée	159
II.B.	Mise en ordre commensurable pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$.	159
II.B.1	Indexation de toutes les raies	160
II.B.1.(a)	La diffraction des rayons X	160
II.B.1.(b)	La diffraction des neutrons	162
II.B.2	Comparaison avec les modèles proposés dans la littérature	163
II.B.3	Modélisation de la structure de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$	164
II.B.4	Affinement de la structure moyenne	166
II.B.4.(a)	Diffraction des rayons X	166
II.B.4.(b)	Diffraction des neutrons	167
II.B.5	Affinement de la structure de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$: commensurable	167
II.C.	Ordre magnétique à basse température pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$	168
II.C.1	Etude du magnétisme sur spectromètre 3-axes neutrons.	168
II.C.1.(a)	Etude élastique	168
II.C.1.(b)	Etude inélastique	170
III	Influence de δ sur les propriétés physiques de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$	172
III.A.	Le magnétisme de la phase stœchiométrique $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$	173
III.B.	Influence du taux d'oxygène δ sur les propriétés électroniques	174
III.B.1	Les mesures de transport.	175
III.B.1.(a)	La conductivité électrique	175
III.B.1.(b)	La conductivité ionique	177
III.B.2	La diffusion mise en évidence par la RMN de ^{17}O	179
III.B.3	Les propriétés magnétiques	180
III.B.3.(a)	Evolution du magnétisme en fonction de δ	180
III.B.3.(b)	Deux comportements magnétiques en fonction de δ	182
Conclusion Générale		191
Annexe		195
Bibliographie:		207

Introduction générale

La réactivité chimique dans l'état solide est encore aujourd'hui assez mal connue. D'une manière générale, on ne s'intéresse pas aux mécanismes mis en jeu dans la réaction $A+B \rightarrow C$. On se contente de constater que le produit C a été formé sans savoir comment la réaction se déroule et quelles phases intermédiaires ont été nécessaires pour former le solide. Ceci est lié au fait que la caractérisation structurale de ces phases intermédiaires par méthode de diffraction implique la description, généralement complexe, du désordre local dans les réactifs. La compréhension de différents mécanismes réactionnels est par ailleurs très importante pour la conception de nouveaux matériaux appliqués dont les propriétés physiques et la réactivité chimique seraient optimisées. Jusqu'à présent, les progrès ont été limités du fait que les études ont été réalisées sur des échantillons polycristallins, pour des raisons de cinétique. Les différents types de désordre (lacunes, fautes d'empilement, désordre local, ...), souvent associés, rendent l'étude des modifications structurales complexe et requièrent des outils adaptés.

Parmi les composés applicables les plus recherchés, on trouve notamment les conducteurs d'oxygène à l'état solide. Ceux-ci sont déjà opérationnels à basse température (température ambiante). L'objectif à terme est de les intégrer comme membrane dans les batteries ou dans les « fuel cells ». C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à deux oxydes de cobalt qui montrent une forte mobilité de l'oxygène et dont la stœchiométrie peut être modifiée par méthode électrochimique. $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$ sont des dérivés de la perovskite. Ils présentent des valeurs très importantes de transfert de charge, jusqu'à 1 électron par unité formulaire. Ces composés font partie de la même famille que les matériaux à fortes corrélations électroniques qui comprennent, entre autres, les supraconducteurs haute température critique (HTSC) [1,2] ou ceux présentant de la magnéto-résistance géante (GMR) [3]. De plus, il semble que les cobaltates suscitent actuellement un intérêt grandissant. En effet, après les cuprates et les manganites, certains oxydes de cobalt comme NaCoO_2 hydraté [41] ou $\text{Sr}(\text{Co,Fe})\text{O}_{2.5}$ [41] ont montré respectivement des propriétés de HTSC et de GMR.

En contrôlant la non stœchiométrie anionique de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$ par méthode électrochimique [5,6], il est possible de modifier de façon réversible l'état de valence du cobalt. Le potentiel électrochimique appliqué permet alors d'atteindre des états de valence non conventionnels, comme le Co^{4+} , qui sont extrêmement difficiles à synthétiser même à T

élevée et sous haute $p(\text{O}_2)$. La réaction d'intercalation d'oxygène implique d'une manière générale la synthèse de phases métastables car le réseau de la matrice hôte ne peut pas relaxer à température ambiante. Par conséquent, le matériau subit des changements structuraux qui induisent un désordre au moins au niveau local autour des positions de l'oxygène intercalé. Nous nous sommes intéressés à la description du désordre dans $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$ ainsi qu'à son influence sur la réactivité et les propriétés physiques. Pour atteindre cet objectif, nous utiliserons des méthodes d'analyse structurale non conventionnelles puisque nous étudierons *in situ* l'intercalation électrochimique sur des échantillons polycristallins mais aussi sur des monocristaux. Nous utiliserons la diffraction des neutrons et des rayons X (conventionnels ou synchrotron) ainsi que la Méthode du Maximum d'Entropie pour décrire, en fonction du taux d'oxygène δ , la structure réelle et plus particulièrement le désordre dans $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$. Ce travail comporte quatre parties.

Le chapitre 1 récapitule l'état des connaissances actuelles sur les composés $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$ ainsi que les problématiques.

Le chapitre 2 présentera les techniques de synthèse et de caractérisation utilisées ainsi que certains types de défauts rencontrés dans ces systèmes comme le maclage ou le désordre.

Le chapitre 3 concerne le système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$. Nous caractériserons la structure et les propriétés physiques des phases extrêmes avant de nous intéresser aux mécanismes qui permettent le passage de $\text{SrCoO}_{2.5}$ à $\text{SrCoO}_{3.0}$ par méthode électrochimique sur des échantillons polycristallins et sur des monocristaux.

Le chapitre 4 traite du composé $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. Nous étudierons l'influence du taux d'oxygène interstitiel δ sur la structure réelle. La diffraction des neutrons sur monocristal associée à la Méthode du Maximum d'Entropie seront utilisées pour décrire le désordre. Nous montrerons également l'influence de cette faible quantité d'oxygène intercalé sur les propriétés de transport et le magnétisme.

Chapitre 1. $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$: dérivés de la perovskite.

I La phase brownmillerite

I.A. De la perovskite ABO_3 à la brownmillerite $\text{ABO}_{2.5}$

I.A.1 ABO_3 : la structure perovskite

La perovskite ABO_3 (Fig. 1.1) est une des structures de base en cristalochimie, elle est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 connectés par les sommets alors que le cation A se trouve en coordinence 12 d'atomes d'oxygène. Souvent cubique, groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, elle peut être de symétrie plus basse : quadratique ou orthorhombique (LaBO_3 avec $B=\text{Cr}$ ou Ti) voir même rhomboédrique comme dans LaBO_3 (avec $B=\text{Mn}$, Ni , Co ou Cu). De façon plus générale, la symétrie est imposée par la taille des cations A et B. Le facteur de tolérance de Goldschmidt [9], t , quantifie les contraintes dans la structure perovskite en fonction des rayons ioniques (r_A , r_O et r_B) ou des distances inter-atomiques entre les atomes A-O et A-B.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad t = \frac{d(A-O)}{\sqrt{2} * d(B-O)} \quad \text{équation 1.1}$$

Idéalement si le facteur t est proche de 1, les contraintes sont faibles et la symétrie est cubique. Au contraire plus t s'éloigne de 1, plus les contraintes sont importantes et plus la symétrie est basse. Pour $t > 1$, la liaison La-O est étirée et la symétrie est rhomboédrique alors que pour $0.84 < t < 0.9$, la liaison est comprimée et la structure est plutôt orthorhombique ou quadratique. Si la limite $t=0.84$ est dépassée, la structure 3D perovskite n'est plus stable et on atteint des phases en couche type LiNbO_3 . Le relâchement des contraintes impose des distorsions du réseau notamment des rotations des octaèdres BO_6 , que l'on nommera par la suite par le mot anglais « tilt ». Ceux-ci tournent autour des axes cristallographiques de plus haute symétrie afin de diminuer les contraintes. Des études structurales détaillées sur un très grand nombre de composés perovskite ont été réalisées d'abord par Glazer [10] puis par Woodward [11]. Ces auteurs ont notamment caractérisé et classifié les directions de tilt possibles selon une nomenclature tenant compte du nombre d'axes de rotation des octaèdres.

Les phases de structure perovskite sont bien connues notamment parce qu'elle subissent des transitions de phase en fonction de la température. On peut citer le cas d'école BaTiO_3 qui est cubique dans la forme haute température et qui devient successivement quadratique puis orthorhombique, et enfin rhomboédrique à basse température [12]. Il existe deux types de brisure de symétrie. Elle peut être soit induite par une modification des directions de *tilt* des BO_6 soit

provoquée par un déplacement des cations comme dans le cas des composés à transition ferroélectrique.

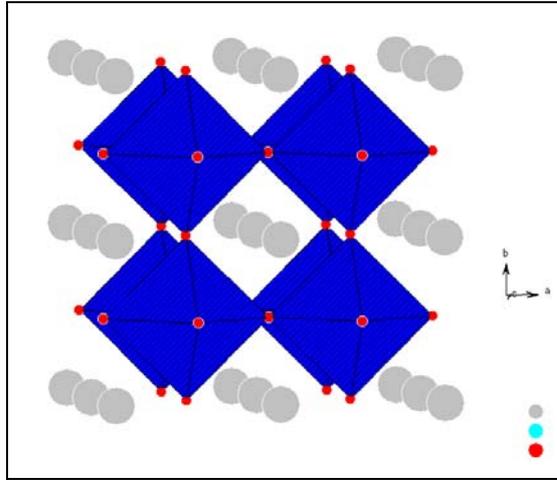


Fig. 1.1 : Structure de la perovskite ABO_3 : un enchaînement tri-dimensionnel d'octaèdres BO_6 .

L'ensemble des sujets de recherche et des applications industrielles basées sur des matériaux type perovskite démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés. On peut avoir des combinaisons I-V comme $KNbO_3$, II-IV comme $SrCoO_3$ ou bien III-III comme dans $LaCoO_3$. D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme le S ou le F. Bon nombre de ces phases ABO_3 acceptent des sous stœchiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationiques mais aussi sur le site anionique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixte qui confèrent aux phases perovskite des propriétés physiques ou chimiques remarquables. Si on regarde le bronze de tungstène WO_3 comme un composé « extrême » du point de vue des lacunes en cation, sa formule chimique peut s'écrire comme une perovskite $\square BO_3$. En jouant sur les combinaisons cationiques ou sur la non stœchiométrie, la richesse de cette structure permet de synthétiser à volonté de nouveaux matériaux montrant des propriétés physiques toujours plus intéressantes. La figure 1.2 montre les possibilités de modifier les stœchiométries à partir du composé central ABO_3 . Horizontalement, le schéma montre que $ABO_{3-\delta}$ admet des lacunes en oxygène et que l'on peut obtenir des phases intermédiaires dans lesquelles les lacunes sont ordonnées soit par réduction dans les systèmes $A_nB_nO_{3n-1}$, soit par oxydation dans $A_mB_mO_{3m+2}$. Verticalement, le schéma montre que des phases d'intercroissance peuvent exister entre des motifs (ABO_3) et des motifs (AO) ou (BO_2). Elles conduisent à une modification du rapport cationique. Par exemple, on peut citer les phases de Ruddlesden Popper [13] dont sont issus les composés $La_2MO_{4+\delta}$ qui feront l'objet de la seconde partie de ce travail.

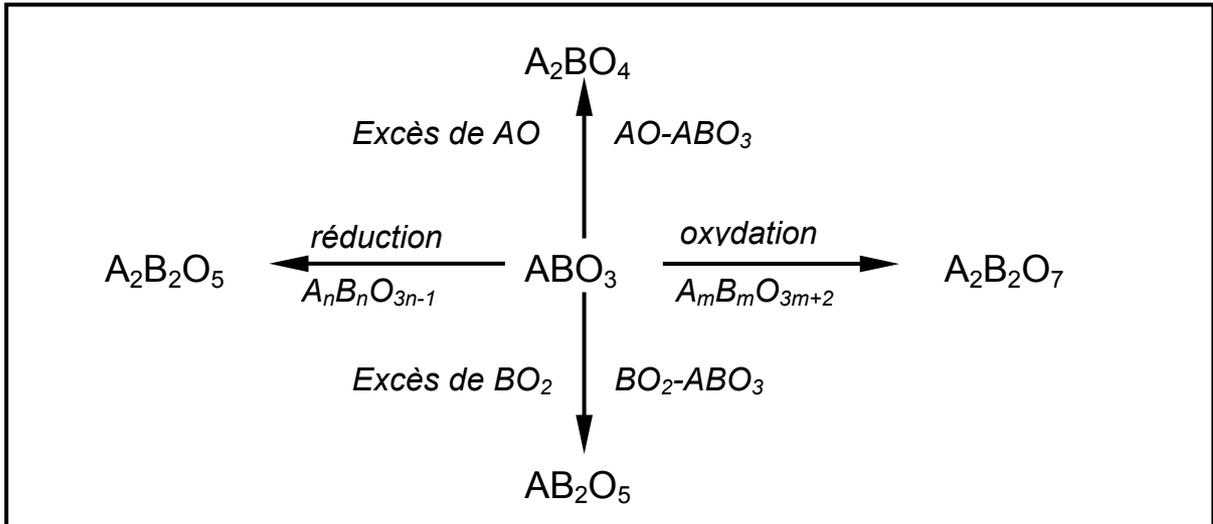


Fig 1.2 : Les non stœchiométries cationique et anionique accessibles à partir du composé central de structure perovskite ABO_3 .

I.A.2 $A_2B_2O_5$: phase obtenue par réduction de la perovskite ABO_3 .

La phase $ABO_{2.5}$ se déduit de ABO_3 par l'introduction de lacunes d'oxygène dans la direction $[110]_{\text{cub}}$ (Fig. 1.3), en utilisant le fait que le métal de transition $B=M$ possède plusieurs états de valence proches en terme d'énergie. La diminution du degré d'oxydation de M s'accompagne d'une réduction du nombre de ligands oxygène. Par conséquent, on rencontre plusieurs types de structure $ABO_{2.5}$ qui découlent toutes de l'empilement tridimensionnel d'octaèdres mais qui diffèrent selon les polyèdres. La première structure est appelée brownmillerite (Fig. 1.3, 1.4-c); elle est constituée d'un enchaînement, le long de l'axe long b , de plans d'octaèdres MO_6 et de plans de tétraèdres MO_4 [14]. Les lacunes sont introduites en retirant les oxygènes dans la direction $[110]_{\text{cub}}$ en formant des canaux. C'est la structure qui nous intéressera plus particulièrement dans le premier chapitre. En remplaçant les tétraèdres par des carrés plans, on obtient la structure monoclinique de $LaNiO_{2.5}$ [16] (Fig. 1.4-a). Enfin, le remplacement des tétraèdres par des pyramides à base carrée, conduit à la structure orthorhombique de $CaMnO_{2.5+\delta}$ [17, 18] (Fig. 1.4-b). Des travaux ont montré que la structure de $CaMnO_{2.5}$ est constituée d'un assemblage 3D de pyramides à base carrée connectées par les sommets. Dans une étude du système $CaMnO_{3.0-\delta}$, Reller et al.[17] ont aussi montré que le passage de la structure perovskite $CaMnO_{3.0}$ vers $CaMnO_{2.5}$ se faisait en remplaçant les octaèdres MnO_6 par des pyramides à base carrée MnO_5 . La réduction du Mn^{4+} en Mn^{3+} implique un changement de coordinence de tous les atomes de Mn . Par des recuits de la phase perovskite sous atmosphère réductrice suivis d'études en microscopie électronique haute résolution, ils ont montré l'existence de phases intermédiaires dans lesquelles les lacunes

d'oxygène sont ordonnées de telle sorte que les deux types de polyèdres sont conservés et seule la répartition en nombre change avec le taux d'oxygène.

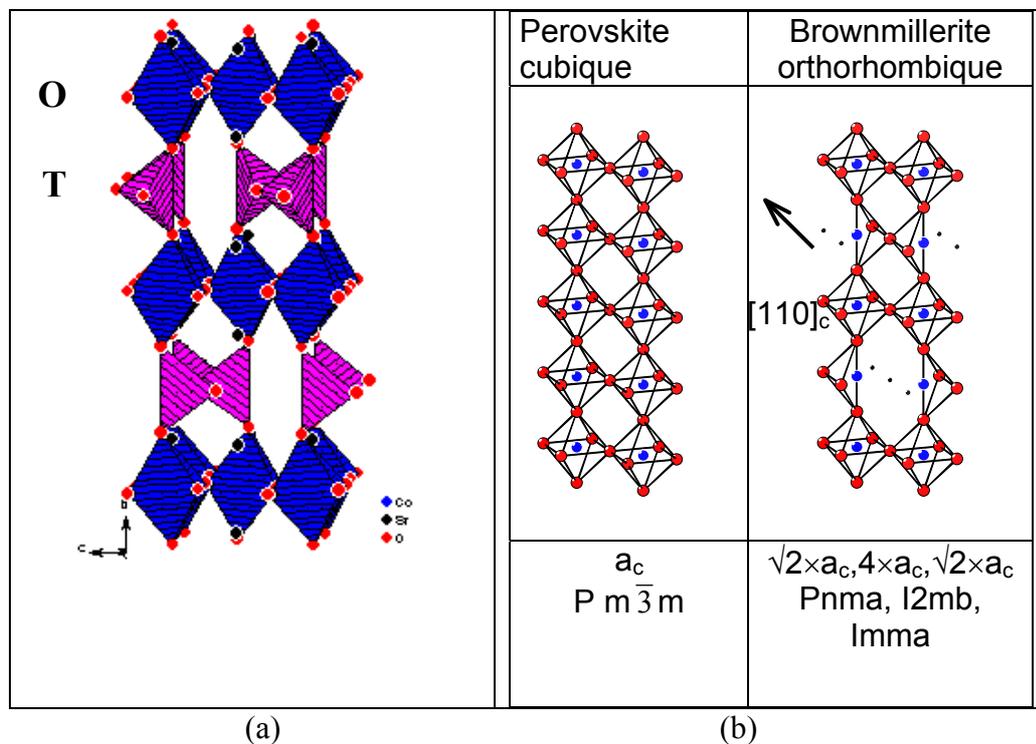


Fig. 1.3 : Structure de la brownmillerite $ABO_{2.5}$. Alternance selon b , de couches d'octaèdres O et de tétraèdres T (a). La représentation schématique (b) montre la mise en ordre des lacunes d'oxygènes selon $[110]_{cubique}$. Elles forment des canaux dans les plans T .

Dans les composés $A_2B_2O_5$, on rencontre principalement des composés synthétisés à partir d'alcalino-terreux pour A comme Ca , Sr , Ba et de métaux de la couche 3d compris entre le Fe et le Ni inclus. Comme exception, on peut citer $LaNiO_{2.5}$ ou encore $Ba_2In_2O_5$. Ils se déduisent tous de la phase perovskite mais la réduction génère une très grande diversité de structures et de propriétés. Dans la phase complètement oxydée $ABO_{3.0}$, on rencontre des états de valence inhabituels pour des métaux 3d comme le Fe^{4+} ou le Co^{4+} . Les systèmes $ABO_{3.0-\delta}$, bien que ternaires (seulement 2 cations), montrent une très grande complexité avec de nombreuses phases et souvent des structures partiellement résolues. Cependant, tout l'intérêt de ces phases réside dans l'état de valence du métal de transition. En effet, lors de la réduction, le degré d'oxydation de l'alcalino-terreux reste égal à $+II$ alors que celui de M passe de $+IV$ à $+III$ en passant par des états de valence mixte. De plus de nombreuses phases $A_2M_2O_5$ possèdent, à T ambiante, une réactivité vis à vis de l'oxygène qui se manifeste par une conductivité anionique surprenante dans des structures aussi denses. Pour cette raison, nous nous attacherons à étudier la phase brownmillerite $SrCoO_{2.5}$ ainsi que les changements structuraux et électroniques induits par l'oxydation et qui conduisent à la perovskite

$\text{SrCoO}_{3,0}$. Cette réaction réversible montre bien la réactivité élevée dans ces systèmes à température ambiante.

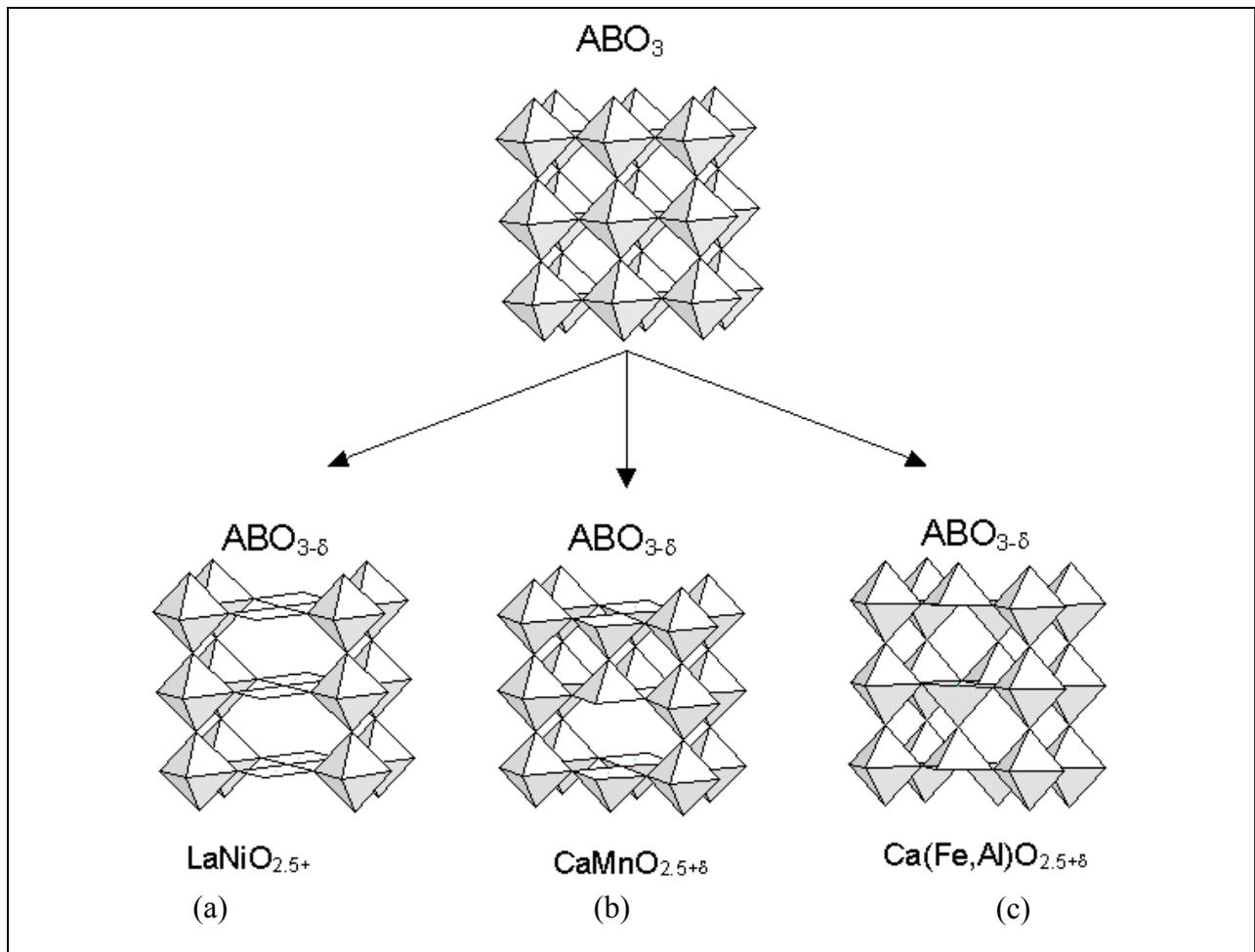


Fig. 1.4 : Les différentes structures $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ formées à partir de la perovskite ABO_3 . En (a), le type $\text{LaNiO}_{2.5}$ [16], en (b) le type $\text{CaMnO}_{2.5}$ [17] et en (c) le type brownmillerite [14,19].

I.B. Diagramme de Phase du Système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$

I.B.1 La brownmillerite, un composé métastable à température ambiante.

Dans le système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$, on peut dresser un diagramme de phase schématique (Fig. 1.5). La stœchiométrie en oxygène et la température sont les paramètres importants pour caractériser ces systèmes. $\text{SrCoO}_{2.5}$ qui est le terme $n=2$ dans la série $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$, est obtenu par réduction de SrCoO_3 . A haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$), la phase stable est une phase cubique déficitaire en oxygène $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. La stœchiométrie δ est fonction de la température et de l'atmosphère. En effet, à tout moment, la pression partielle $p(\text{O}_2)$ dans le matériau s'équilibre avec celle du milieu extérieur. Il est pratiquement impossible d'obtenir la phase complètement oxydée $\text{SrCoO}_{3,0}$ par ces

techniques mais il est possible de s'en approcher sous de fortes pressions partielles d'oxygène. L'agitation thermique étant très importante à ces températures, les oxygènes sont d'autant plus mobiles que le réseau anionique est lacunaire.

Vers les basses T, deux cas sont alors possibles. Soit le refroidissement est lent et alors une phase hexagonale type 2H-BaNiO₃ apparaît vers 800°C. Elle a été étudiée tout d'abord par diffraction des rayons X et par microscopie électronique haute résolution [20]. Les auteurs concluent sur la base de réflexions non indexables dans une maille hexagonale type 2H-BaNiO₃, que la structure est distordue et lacunaire en oxygène. Avec les résultats de spectroscopie Mössbauer [21] qui montrent une configuration intermédiaire entre bas spin (LS) et haut spin (HS), ils concluent que la présence de Co³⁺ en LS entraîne une diminution du rayon ionique donc un facteur de Goldschmidt >1 qui peut expliquer la structure hexagonale. Une étude par diffraction des neutrons sur poudre [22] a montré des transitions de phase au chauffage vers une autre phase rhomboédrique à 747°C puis vers la phase cubique à 882°C. Après avoir obtenu les premiers monocristaux de cette phase hexagonale, une équipe a montré par diffraction des rayons X sur monocristal que la structure de Sr_{14/11}CoO₃ est modulée [23]. Elle a été résolue dans un formalisme de superspace à 4 dimensions. Comme pour Sr_{1.2872}NiO₃ [23], cette phase peut se décrire comme un composite modulé. La structure est alors constituée de chaînes de [Sr] et de [CoO₃]. Cette dernière est formée de motifs CoO₆, à la fois des octaèdres et des prismes trigonaux, à faces communes.

En revanche, si on trempe le matériau dans N₂ liquide depuis T=1000°C, ce qui correspond à SrCoO_x x=2.5, on obtient alors la structure brownmillérite SrCoO_{2.5} qui nous intéresse plus particulièrement. Cette phase est donc métastable à l'ambiante et il a été montré [22] que par chauffage au delà de 530°C, une transition reconstructive donne la phase basse température décrite précédemment.

I.B.2 Existe-il des phases intermédiaires entre SrCoO_{2.5} et SrCoO_{3.0} ?

Dans la brownmillérite, les lacunes d'oxygène sont ordonnées de manière unidimensionnelle et forment ainsi des canaux (Fig. 1.3) qui peuvent faciliter la diffusion des atomes d'oxygène. En utilisant cette propriété, des études d'intercalation électrochimique réalisée à l'ICMCB de Bordeaux ont mis en évidence un transfert de charge très élevé (1 électron par unité formulaire) obtenu à température ambiante [6-7].



Cette réaction réversible (avec M=Co ou Fe) implique une conductivité anionique significative à l'ambiante dans une structure dense. Les mécanismes réactionnels à l'origine d'une telle diffusion

de l'oxygène restent encore inexpliqués, surtout à des températures largement inférieures à celles attendues pour des conducteurs anioniques comme la zircone. En effet, la phase de départ perovskite est une structure cubique compacte qui implique des coefficients de diffusion de l'oxygène très faibles (10^{-14} à 10^{-15} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K []). Malgré cela, l'oxydation est homogène et a lieu dans le volume des grains.

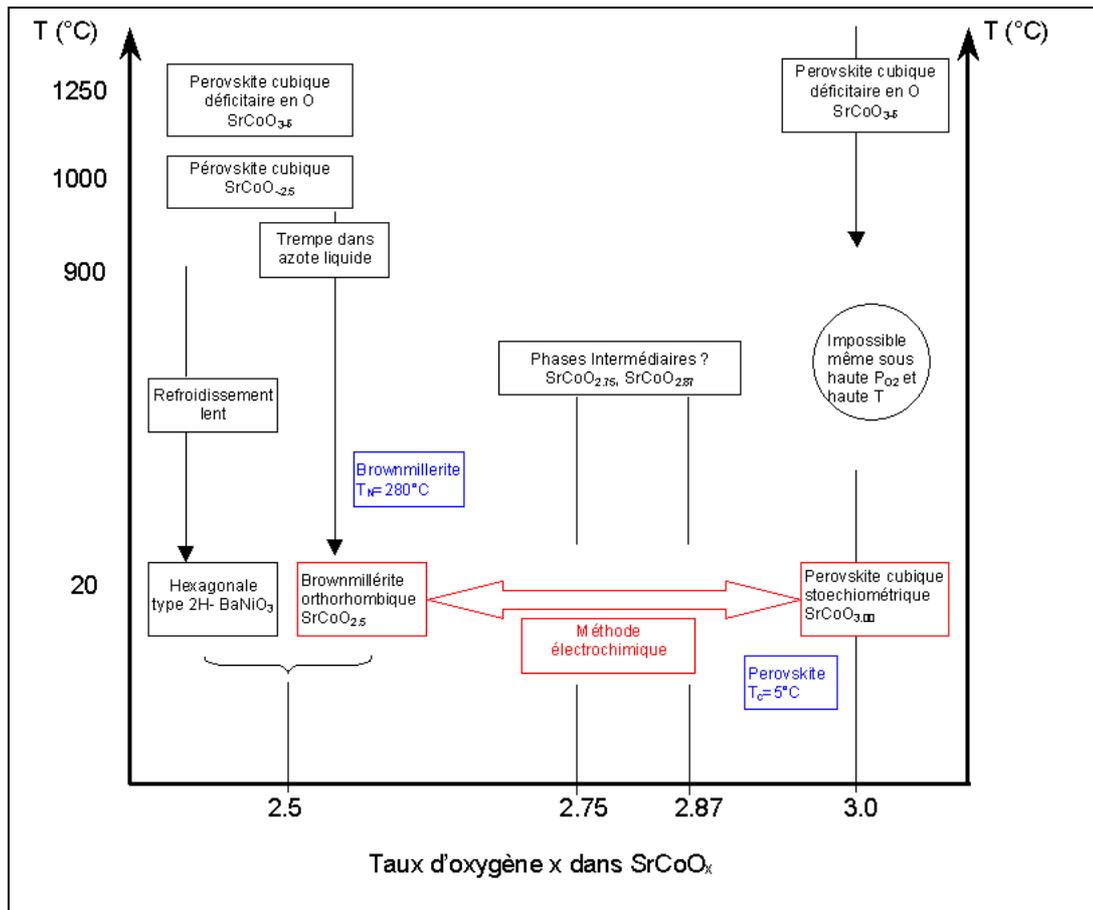


Fig. 1.5 : Diagramme de phase schématique du système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ en fonction de T .

Cette méthode électrochimique d'intercalation est l'unique moyen d'obtenir la valence +IV du cobalt et par conséquent le composé totalement stœchiométrique $\text{SrCoO}_{3.00}$. Ce résultat est à comparer à la stœchiométrie $\text{SrCoO}_{2.96}$ obtenue sous 1600 atm de O_2 à 400°C [40] pour comprendre la force appliquée par le potentiel électrochimique à T ambiante. Cette technique (Chapitre 2) permet aussi de synthétiser des stœchiométries en oxygène intermédiaires entre $\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{3.00}$.

Dans le système $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, les premières études de l'effet de δ sur la structure ont été réalisées par *Takeda et al.* [97]. Ils ont synthétisé plusieurs phases avec des stœchiométries intermédiaires entre $\text{SrCoO}_{2.29}$ et $\text{SrCoO}_{2.80}$. Ils rapportent que la phase perovskite cubique est la seule phase présente

jusqu'à $\delta=0.3$ c'est à dire $\text{SrCoO}_{2.7}$. De plus, la brownmillerite a un domaine d'existence pour des valeurs telles que $0.52 > \delta > 0.48$. Entre les deux, les auteurs observent un domaine biphasique. La réaction électrochimique entre la brownmillerite et la perovskite a été étudiée par diffraction des rayons X *in situ* à la fois en oxydation et en réduction [25]. Les auteurs montrent la croissance d'une phase cubique déficitaire de stœchiométrie $\text{SrCoO}_{2.75}$. De plus, l'observation d'un dédoublement de certaines raies de diffraction leur permet de proposer l'existence d'une phase intermédiaire quadratique $\text{SrCoO}_{2.87}$. Ce résultat rejoint l'observation d'une telle phase dans les travaux de Takeda et al. [97] pour une stœchiométrie $\text{SrCoO}_{2.80}$. L'indexation conduit à des paramètres de maille $a=2*\sqrt{2}*3.839=10.86 \text{ \AA}$, $c=2*3.3839 \text{ \AA}$. Après l'étude de l'intercalation électrochimique dans $\text{SrCoO}_{2.5}$, Nemudry et al. [24] ont réalisé la même expérience de diffraction des rayons X *in situ* pour le système $\text{SrFeO}_{2.5}$. De même que dans le système au cobalt, les auteurs ont observé une phase quadratique $\text{SrFeO}_{2.87}$. Par contre, ils déduisent d'après une forte largeur à mi-hauteur et malgré la non résolution du dédoublement de raies, que le composé $\text{SrFeO}_{2.75}$ est de symétrie orthorhombique. Les premiers modèles ont été proposés sur la base d'études de $\text{SrFeO}_{2.75}$ par diffraction des électrons et des rayons X [26,27]. Cependant, la diffraction des rayons X n'est pas la technique la plus adéquate pour étudier la mise en ordre des lacunes d'oxygène. C'est la raison pour laquelle, une étude de ce système a été réalisée récemment par diffraction des neutrons sur des poudres dont la stœchiométrie a été ajustée par analyse thermogravimétrique [28]. Les auteurs confirment la présence de ces phases intermédiaires. En utilisant la méthode de Rietveld, ils ont affiné les diffractogrammes de deux phase $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ dans des groupes d'espace Cmmm et I4/mmm respectivement. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Nemudry et al. et améliorent les modèles proposés par Takano et al [27]. Les auteurs ont pu extraire des modèles qui tiennent compte de l'ordre des atomes d'oxygène et étudier les différences de longueur de liaison Fe-O qui renseignent sur la valence du fer.

Notre but dans cette étude est de suivre *in situ* l'oxydation électrochimique de $\text{SrCoO}_{2.5}$ par des techniques complémentaires. En effet, nous utiliserons la diffraction des neutrons pour suivre l'évolution à la fois de la structure et des propriétés électroniques (magnétisme) avec une très bonne sensibilité pour observer les phases intermédiaires. De plus, nous suivrons l'évolution de l'état de valence et de la coordination du Co *in situ* avec une sonde locale EXAFS. L'observation et la caractérisation de phases intermédiaires présentant des états de valences mixtes est très importante pour comprendre les mécanismes qui régissent la réactivité.

I.C. La structure réelle de la brownmillerite $A_2B_2O_5$.

C'est en 1928 que Hansen et Brownmiller [14] ont étudié pour la première fois la ferrite bicalcique Fe_2O_3 , $2CaO$ et la brownmillerite Fe_2O_3 , Al_2O_3 , $4CaO$ du fait que ces composés sont des constituants du ciment Portland. Ils ont été les premiers à montrer que la structure est composée d'une alternance de plans tétraédriques BO_4 noté T et octaédriques BO_6 noté O selon l'axe long b. Des études cristallographiques ont assigné le groupe d'espace $Imma$ à ces composés [15]. Cependant, la première véritable étude cristallographique par diffraction des rayons X a été réalisée par Bertaut [19] sur un monocristal naturel. Ce travail montre déjà l'ambiguïté inhérente à la résolution structurale. En effet, une méthode statistique a été utilisée pour déterminer la structure et montrer que les raies $h+k+l=2n+1$, qualifiées de « toujours faibles » par l'auteur, sont présentes. Il a ainsi montré que le réseau de Bravais est de type P et que le groupe d'espace est $Pnma$.

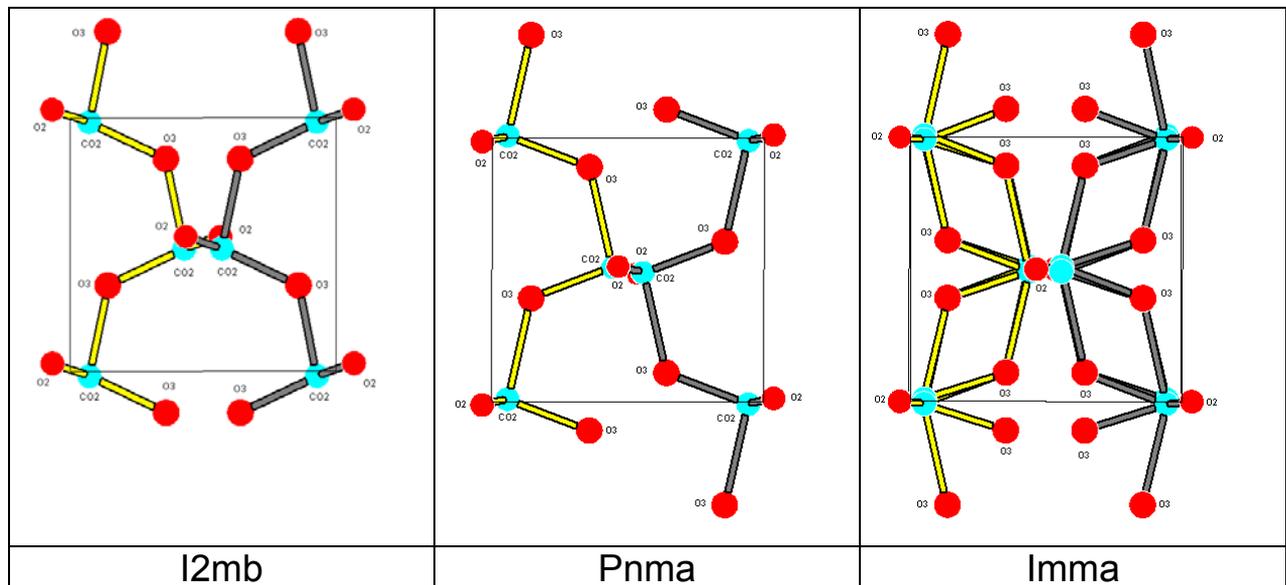


Fig. 1.6: Représentation de chaînes de tétraèdres « en zig zag », l'une dans le plan parallèle à (ac) à la cote $y=0.25$ (jaune) et l'autre à la cote $y=0.75$ (gris).

D'autres études structurales ont été réalisées depuis sur des composés analogues comme $SrFeO_{2.5}$ [28], $Sr(Fe,Co)O_{2.5}$ [29], $CaFeO_{2.5}$ [31], $SrMn_{0.5}Ga_{0.5}O_{2.5}$ [30] ou même $BaInO_{2.5}$ [32]. Le plus souvent, ces études s'appuient sur des expériences de diffraction des neutrons car c'est la technique la plus sensible aux atomes d'oxygène et donc la plus à même de donner la description de l'enchaînement réel des tétraèdres MO_4 . Dans tous ces travaux, il a été montré de façon contradictoire que les phases brownmillerite peuvent cristalliser dans trois groupes d'espace différents $Pnma$, $Imma$ et $I2mb$. Les positions atomiques sont données dans le tableau 1.1. L'origine de ces différences est liée aux problèmes de recouvrement et de résolution rencontrés en diffraction sur des échantillons polycristallins.

Il est nécessaire de regarder plus en détail les différences qui existent entre ces groupes et les conséquences que cela peut avoir sur les propriétés physiques et la réactivité. La différence majeure entre les groupes $Pnma$ et $I2mb$ (Fig. 1.6) réside dans la perte du centre d'inversion. Dans le cas du groupe centrosymétrique, la chaîne de tétraèdres que l'on qualifie de « zigzag » à la cote $y=0.75$ se déduit de celle en $y=0.25$ par l'élément de symétrie $\bar{1}$, alors que dans le cas non centrosymétrique, c'est par l'intermédiaire d'un plan miroir. Cette différence apparaît lorsque l'on regarde la direction dans laquelle pointent les tétraèdres. Dans une étude en microscopie haute résolution de $YSr_2CoCu_2O_7$ [35], les auteurs ont introduit la notation de chaîne droite R « Right hand chain » et de chaîne gauche L « Left hand chain » pour décrire ces chaînes de tétraèdres. On peut décrire l'alternance de ces plans en utilisant cette notation. En $Pnma$, les chaînes de tétraèdres en 0.25 et 0.75 sont l'une L et l'autre R. La différence implique que l'on note l'enchaînement selon l'axe b comme OTOT'. Au contraire, dans $I2mb$, les chaînes sont identiques soit L-L soit R-R donc l'alternance est notées OTOT. L'utilisation lors d'un affinement du groupe $Imma$ implique que l'on fixe l'occupation de l'O3 et de Co2 à la moitié de la valeur donnée pour ce groupe car les opérateurs de symétrie génèrent automatiquement un second atome d'oxygène (tableau 1.1). Ce groupe permet de calculer la structure avec les deux orientations des tétraèdres, celles des groupes $Pnma$ et $I2mb$. Comme le montre les figures 1.6 et 1.7, un désordre statistique de la position de l'oxygène O(3) donc de l'enchaînement des tétraèdres est généré. Bien souvent, les études structurales réalisées par diffraction sur poudre ne permettent pas de conclure car les changements structuraux sont faibles ainsi que les conséquences sur les facteurs d'accord. Pour caractériser ce désordre au niveau local, quelques études récentes se sont appuyées sur la microscopie électronique haute résolution (HRTEM). Elles ont permis d'analyser les détails de la structure avec une longueur de cohérence beaucoup plus faible (~10 à 100 Å contre quelques µm pour les méthodes de diffraction et comme les neutrons). Des travaux récents en HRTEM sur les composés Ca_2MnGaO_5 [34] ou Sr_2MnGaO_5 [31] ont montré des fautes d'empilement dans le cas du composé au Ca. Les deux phases $Pnma$ et $I2mb$, proches en terme d'énergie, coexistent soit dans des cristallites différents, soit dans des microdomaines au sein d'un même cristallite.

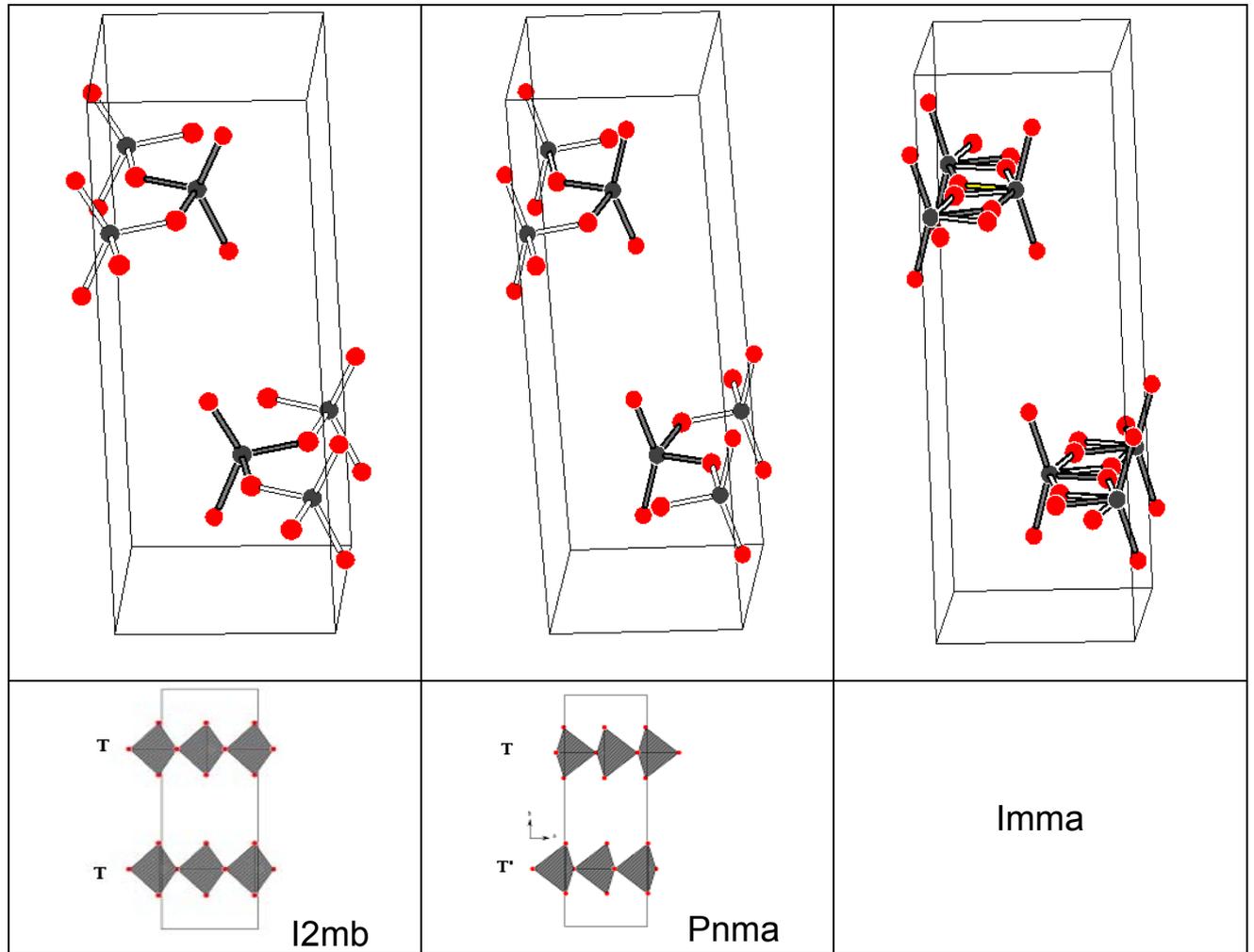


Fig. 1.7 : Différences observées entre les trois groupes rencontrés pour décrire la phase brownmillerite. Ne sont représentées que deux chaînes de tétraèdres, une dans le plan parallèle à (ac) à la cote $y=0.25$ et l'autre en $y=0.75$. Les atomes $Co2$ et $O3$ sont dans le plan alors que $O2$ se trouve au-dessus et en dessous.

Atome	I2mb				Pnma				Imma			
	X	Y	Z	Occ	X	Y	Z	Occ	X	Y	Z	Occ
Sr	0.49	0.11	0.01	1	0.49	0.1	0.01	1	0.5	0.1	0.01	0.5
Co1	0	0	0	0.5	0	0	0	0.5	0	0	0	0.25
Co2	0.98	0.25	0.93	0.5	0.99	0.25	0.95	0.5	0.91	0.25	0.95	0.25
O1	0.24	0.99	0.25	1	0.24	0.99	0.23	1	0.25	0.99	0.25	0.5
O2	0.03	0.14	0.06	1	0.01	0.15	0.04	1	0	0.14	0.03	0.5
O3	0.16	0.25	0.64	0.5	0.11	0.25	0.65	0.5	0.11	0.25	0.64	0.25

Tableau 1.1 : Positions des atomes dans le cas des trois groupes d'espace $Pnma$, $I2mb$, $Imma$. En bleu, sont marquées les positions avec une occupation moitié par rapport à l'occupation théorique dans ce groupe.

Les clichés de microscopie électronique sur les composés au Sr ont montré, au contraire, un ordre bien déterminé, $I2mb$. Il semble que la structure réelle puisse être dans certains cas une intercroissance de ces deux phases. Sur la base de ces résultats, les auteurs ont affiné des modèles structuraux sur des données de diffraction des neutrons sur des échantillons polycristallins. L'observation des deux phases dans le composé au Ca les a conduit à mener l'affinement avec deux phases reliées par un facteur d'échelle, l'une $Pnma$ et l'autre $I2mb$.

L'observation de défauts d'empilement ou de microdomaines est primordiale notamment pour la compréhension des mécanismes qui régissent la réactivité et les propriétés physiques dans ces matériaux [36]. En effet, la réactivité et donc la diffusion des oxygènes qui a lieu dans ces plans tétraédriques est fortement influencé par l'ordre ou le désordre. Dans le but de mieux comprendre la structure de la brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$, nous avons synthétisé des monocristaux. Ceux-ci nous permettront d'utiliser la diffraction des neutrons et des rayons X sur monocristal pour essayer de connaître la symétrie réelle dans les plans tétraédriques. De plus, nous mettrons en évidence l'existence de la réactivité sur monocristal et nous comparerons les structures des cristaux *as grown* avec ceux traités par méthode électrochimique.

I.D. Propriétés physiques des phases $\text{AMO}_{2.5}$ et $\text{AMO}_{3.0}$.

Tous les composés qui cristallisent dans la structure brownmillerite comme $\text{CaFeO}_{2.5}$, $\text{SrCoO}_{2.5}$, $\text{SrFeO}_{2.5}$ ont un comportement type semi-conducteur. De plus, ils montrent tous une mise en ordre antiferromagnétique des moments magnétiques en dessous de la température de Néel T_N . Leurs moments sont antiparallèles selon trois directions Co-Co non parallèles et forment donc une structure antiferromagnétique de type G. Leurs Températures de Néel sont très élevées 720 K, 570 K et 700 K respectivement pour $\text{CaFeO}_{2.5}$ [37], $\text{SrCoO}_{2.5}$ [38], $\text{SrFeO}_{2.5}$ [39]. Le recouvrement entre les orbitales du métal et des oxygènes est important et engendre des valeurs élevées pour les intégrales d'échange $O^{2-} - M^{3+} - O^{2-}$ (avec $M = \text{Co}$ ou Fe), ce qui explique les températures de transition élevées. L'empilement de couches T et O caractéristique de la structure brownmillerite a été confirmé par la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe dans $\text{SrMO}_{2.5}$ (avec $M = \text{Fe}$ et $\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}$) [20]. Les résultats ont montré que le Fe^{3+} et le Co^{3+} se trouvaient dans la configuration électronique haut spin et qu'ils étaient bien répartis entre les sites octaédriques et tétraédriques avec un moment magnétique identique sur les deux sites. De faibles composantes ferromagnétiques ont été observées dans les composés avec le Fe comme métal de transition. Il faut aussi noter que $\text{SrCoO}_{2.5}$ est un des rares composés au Co^{3+} ($3d^6$) qui soient magnétiques, qui plus est sur deux sites

cristallographiques différents. En effet, la configuration bas spin $S=0$ est généralement la plus stable mais dans $\text{SrCoO}_{2.5}$ l'intégrale d'échange J est parmi les plus fortes rencontrées dans les perovskites. Selon *Takeda et al.* [38], c'est la conséquence d'une maille cristalline plus grande que dans LaCoO_3 , par exemple, donc un effet plus faible du champ cristallin.

Le passage de la brownmillerite $\text{SrCo}^{\text{III}}\text{O}_{2.5}$ à la perovskite $\text{SrCo}^{\text{IV}}\text{O}_{3.0}$ est possible grâce à l'intercalation d'oxygène par méthode électrochimique à T ambiante. Les modifications structurales et électroniques impliquent des changements au niveau des propriétés physiques. Ainsi, on observe que les phases perovskite sont au contraire métalliques avec un ordre ferromagnétique dans le cas de $\text{SrCoO}_{3.0}$ [6] et antiferromagnétique dans le cas de $\text{SrFeO}_{3.0}$ [28]. On remarque ainsi l'effet de la nature du métal de transition sur les interactions d'échange. Dans le cas de $\text{SrCoO}_{3.0}$, il a été démontré que la température de Curie est de $T_c=280$ K et que le moment magnétique mesuré avec un magnétomètre SQUID est de $\sim 2\mu\text{B}$ [6]. Il faut insister sur la difficulté rencontrée pour atteindre la phase stœchiométrique avec le cobalt à l'état de valence +IV. En effet, le moindre excès ou défaut d'oxygène entraîne des variations très importantes au niveau des propriétés qu'elles soient de transport ou magnétique et elles peuvent expliquer les écarts importants relevés entre les valeurs rapportées dans la littérature. On peut citer des résultats de mesures magnétiques sur monocristal [40] dans lesquels il a été rapporté des températures de Curie de $T_c=191, 170, 150\text{K}$ et des valeurs de moment magnétique $1.53, 1.04, 0.59 \mu\text{B}$ respectivement pour SrCoO_{3-x} ($x=0.03, 0.16$ et 0.3).

Plus récemment d'autres propriétés ont été découvertes dans ces composés. En effet, la famille perovskite est d'une très grande richesse et donne aux chimistes la possibilité de changer les métaux de transition, de les substituer partiellement et de modifier à volonté la stœchiométrie. Le champ d'investigation pour trouver des nouveaux matériaux avec des propriétés intéressantes est alors très large. Ainsi, il a été démontré dans le système $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.0}$ la présence de magnéto-résistance [41]. Ce phénomène s'explique par un transfert de charge $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$. On peut encore citer les mesures de conductivité ionique par les ions oxygènes dans $\text{Ba}(\text{In,Zn})\text{O}_{2.5}$ [42]. Ces auteurs ont montré que la conductivité ionique devenait encore plus importante au dessus d'une transition ($T= 600^\circ\text{C}$) qui conduit à un désordre statistique des oxygènes dans les plans tétraédriques. Ils notent aussi que le composé $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ est déjà un meilleur conducteur d'ion oxygène que la zircone yttrée et que les possibilités sont multiples dans la famille perovskite pour augmenter la conductivité anionique et diminuer les températures de fonctionnement de ces électrolytes solides.

Ces composés sont des modèles aussi bien pour l'étude des mécanismes qui régissent la spectaculaire réactivité à T ambiante mais aussi pour l'étude des propriétés physiques comme le magnétisme et la conductivité électronique ou ionique. L'étude et la compréhension de ces systèmes passe par la connaissance de la structure réelle et de son évolution en fonction du taux d'oxygène.

II Le système La_2MO_4 avec $M=Cu, Ni$ et Co .

II.A. La_2MO_4 , une phase quadratique à haute température.

II.A.1 La phase quadratique type T, notée HTT

Les composés type La_2MO_4 appartiennent à la famille des phases de Ruddlesden Popper [13] $(LaO) \cdot (LaMO_3)_n$ avec $n=1$. Ils peuvent donc être décrits comme l'intercroissance d'un motif perovskite avec un motif (LaO) . Cette série homologique comprend trois composés isostructuraux avec comme métal de transition $M=Co, Ni, Cu$. Dans la phase haute température (tableau 1.3), les composés stœchiométriques $La_2MO_{4,0}$ ont tous la symétrie quadratique type K_2NiF_4 . Au dessus de $T=535$ K pour le composé au Cu [43] et 770 K pour celui au Ni [44], ils sont dans la phase « High Temperature Tetragonal » notée HTT avec un groupe d'espace $I4/mmm$. Les composés La_2MO_4 ont une structure fortement anisotrope, quasi bi-dimensionnelle. Elle se compose de couches d'octaèdres MO_6 séparées par un feuillet La_2O_2 type $NaCl$. Les octaèdres sont alors parfaitement alignés avec l'axe quadratique c (Fig. 1.8).

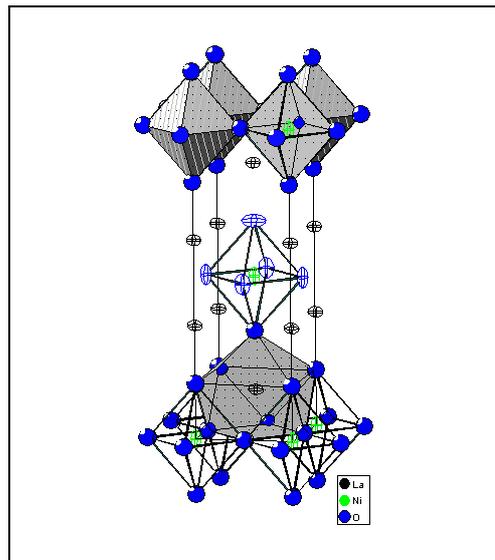


Fig. 1.8 : Structure de la phase quadratique type T haute température nommée HTT.

Le métal de transition M se trouve en coordination $4+2$ alors que le lanthane est en coordination $4+4+1$ d'oxygènes. Une des distances $La-O$, proche de 2.35 \AA , est très petite et génère de fortes contraintes dans le réseau. Les autres étant de 2.64 et 2.75 \AA . C'est dans le cas du cuivre que l'on trouve la plus grande différence de liaison $M-O$ dans l'octaèdre. En effet, un allongement de l'octaèdre CuO_6 parallèlement à l'axe c est induit par effet Jahn Teller. Cette structure n'est pas compacte même si elle est très dense. Le site interstitiel en $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$ peut accueillir de l'oxygène

excédentaire mais la courte distance entre les oxygènes apicaux O_{ap} et le site interstitiel, 2.1 Å, interdit l'intercalation dans la phase stœchiométrique HTT.

II.A.2 Les contraintes structurales jouent un rôle primordial.

On peut étendre, aux composés K_2NiF_4 , le critère de Goldschmidt t surtout utilisé dans le cas des structures perovskite. La même formule (équation 1.1) est utilisée mais avec des résultats différents. Pour $t=1$ dans le cas de La_2MO_4 , la symétrie est quadratique (« tetragonal » type T) et l'angle O-M-O est de 180° alors que pour $0,86 < t < 1$ elle peut être soit quadratique soit orthorhombique. Lorsque $t < 0,86$, la structure n'appartient plus au type T/O mais au type T' (tableau 1.2). La symétrie est alors quadratique (ex : structures de Nd_2CuO_4 ou Pr_2CuO_4), les feuillets NaCl sont remplacés par des feuillets type fluorine, la coordinence du métal M passe de 6 à 4 et le polyèdre de M se réduit à un carré plan d'oxygène. Goodenough [46, 47] a fait remarquer que pour $t < 1$ les plans de MO_2 sont en compression et que de très fortes contraintes existent dans la structure. Ce phénomène est amplifié à basse température par la différence de coefficients de dilatation thermique entre les liaisons La-O et M-O. Il existe alors quatre moyens permettant de diminuer les contraintes :

- i. Dans le cas du composé au cuivre, une distorsion de l'octaèdre MO_6 permet une localisation des trous sur les orbitales. Le rayon r_M^{3+} de M^{3+} étant plus petit que celui du M^{2+} , la localisation diminue les forces de compression dans les couches MO_2 .
- ii. La seconde méthode est l'intercalation d'oxygène en position interstitielle dans les couches La_2O_2 avec le départ d'un électron du plan MO_2 . D'une part, l'insertion d'oxygène s'accompagne d'une inclinaison ou tilt des octaèdres donc d'un mouvement des oxygènes apicaux O_{ap} , troisième condition favorable (iii). De plus, l'addition d'un trou dans les plans MO_6 est aussi favorable selon le critère (i).
- iii. La diminution des contraintes est aussi possible grâce à un tilt coopératif des octaèdres selon [110] qui a pour conséquence de diminuer l'angle O-M-O $< 180^\circ$.
- iv. La dernière possibilité consiste à substituer la terre rare (TR) pour modifier le rayon moyen sur ce site. Le remplacement du lanthane par une TR plus petite comme le Pr ou le Nd provoque le déplacement de l'oxygène apical vers le site interstitiel, la structure devient alors quadratique T' avec le Cu en coordinence 4 (carré plan). La substitution du La par un ion alcalino-terreux de rayons plus élevé comme le Sr ou le Ba augmente le critère t et stabilise la structure quadratique type T. De plus ce dopage crée des trous dans MO_2 ce qui est aussi une raison favorable selon (i).

Type O/T	$La_2CuO_{4.0}$	$La_2NiO_{4.0}$	$La_2CoO_{4.0}$	$LaSrNiO_4$	$LaSrCoO_4$
t critère de Goldschmidt	0,869	0,886	0,863	0,942	0,968

Type T'	$Nd_2CuO_{4.0}$	$Pr_2CuO_{4.0}$	$Sm_2CuO_{4.0}$
t critère de Goldschmidt	0,851	0,856	0,841

Tableau 1.2: Critère de stabilité de Goldschmidt pour différentes structures type O/T et T'.

Si on compare de façon assez générale ces 3 composés isostructuraux, on remarque que La_2CoO_4 et La_2NiO_4 sont très proches en terme de paramètre de maille. Selon la stœchiométrie, l'axe c perpendiculaire aux couches et donc directement sensible à la quantité d'oxygène est, compris pour les deux composés entre $12,55 \text{ \AA} < c < 12,7$ [43, 49]. Au contraire, le paramètre de maille dans La_2CuO_4 est plus grand $c = 13,13$ à $13,20 \text{ \AA}$ [48], à cause de l'effet Jahn Teller. Par contre au niveau de la symétrie cristalline, les phases au Cu et au Co semblent les plus proches du fait qu'elles restent toutes deux orthorhombiques, alors que l'intercalation d'une très faible quantité d'oxygène dans La_2NiO_4 stabilise une phase quadratique. De même, lorsque l'on remplace le La par le Sr plus petit, on voit que dans tous les cas les structures sont quadratiques. Ainsi, pour tous métaux 3d, $La_{2-x}Sr_xMO_4$ cristallise, à T ambiante, dans la phase quadratique nommée HTT.

Alors que les phases au Ni et surtout au Cu, ont été très largement étudiées, le cobaltate n'a pas encore fait l'objet d'une étude approfondie. Cependant, le système $La_2CoO_{4.0+\delta}$ est un bon système de référence pour mieux comprendre l'évolution de la structure et des propriétés physiques en fonction de la température et de la stœchiométrie en oxygène dans cette série homologue.

Les contraintes jouent un rôle majeur dans tous ces systèmes. Pour décrire les contraintes dans la phase orthorhombique O/T « Low Température Orthorhombic » notée LTO par la suite, il existe deux paramètres. Premièrement, la contrainte orthorhombique [50] qui s'exprime comme une différence entre les paramètres de maille telle que $s_0 = 2(b-a)/(a+b)$. On trouve aussi l'orthorhombicité Δ , qui s'écrit $\Delta = \arctan(b/a) - \arctan(a/b)$ et qui représente l'écart angulaire en ω scan entre les raies de Bragg (chap 2 § III.B) et résulte de la différence de paramètre de maille [51]. Dans le chapitre 2, nous verrons combien ce paramètre Δ peut s'avérer utile pour suivre les transitions de phase.

II.B. Les transitions de phase en température

II.B.1 Une première transition conduit à la structure LTO.

Dans la phase HTT, les octaèdres sont alignés avec l'axe c et la structure est déjà sous contrainte. Lorsque la température diminue, elles sont amplifiées par la différence de coefficient de dilatation thermique des liaisons La-O et M-O. Cette différence va dans le sens d'une diminution du critère de Goldschmidt. Pour diminuer les tensions, les composés La_2MO_4 , subissent une première transition [52] de phase structurale vers une phase orthorhombique type O/T appelée « Low Temperature Orthorhombic » et notée LTO (Fig. 1.9). Cette transition du second ordre est induite par un tilt des octaèdres MO_6 dans la direction $[110]_{HTT}$ (ou $[100]_{LTO}$) pour diminuer les contraintes (critère (iii) de Goodenough). Elle implique un doublement de la maille selon la relation $(a\sqrt{2}, a\sqrt{2}, c)$ et la formation de raies de surstructure dont l'intensité est proportionnelle au carré de l'angle de tilt. Le groupe d'espace devient alors $Bmab$. A température ambiante, les phases stoechiométriques des trois systèmes au Cu, au Ni et au Co sont dans la phase LTO.

Haute Température HT	$T_{HTT-LTO}$	Température ambiante RT	$T_{LTO-Phase BT}$	Basse Température BT
$La_2CuO_{4.00}$	535 K	$La_2CuO_{4.00}$	-	$\Rightarrow La_2CuO_{4.00}$ Orthorhombique $Bmab$ LTO
Quadratique $I4/mmm$ HTT		Orthorhombique $Bmab$ (LTO)		$\Rightarrow La_2NiO_{4.00}$ Orthorhombique $Pccn$ LTLO Ou Quadratique $P4_2/ncm$ LTT
$La_2NiO_{4.00}$	770 K	$La_2NiO_{4.00}$	75 K	

Tableau 1.3 : Tableau récapitulatif des transitions de phase observées dans $La_2MO_{4.00}$ pour $M=Cu$ et Ni . Résultats tirés de la littérature.

Les composés stoechiométriques sont caractérisés par la valence +II du métal de transition. Ils sont donc plus ou moins stables vis à vis de l'oxydation par l'air selon la stabilité de ce degré d'oxydation pour le métal M. Dans la phase LTO, les octaèdres sont inclinés de manière coopérative et forment un angle avec l'axe c de 2 et 3° respectivement dans les systèmes au Cu et au Ni. La coordinence de M passe à 2+2+1 et le lanthane se trouve en coordinence 9 d'atomes d'oxygène. On observe aussi un allongement de la distance moyenne La-O qui montre la réduction des tensions provoquée par la transition. Généralement, la diminution de symétrie provoque le maclage des monocristaux. Celui-ci sera détaillé dans le chapitre 2.

II.B.2 Une seconde transition observée à basse température

A la différence de $La_2CuO_{4.00}$ qui reste dans la phase LTO à très basse température (tableau 1.3), le composé au Ni subit une seconde transition de phase vers 70 K. Longtemps controversée, cette phase basse température a été largement étudiée car elle apparaît comme une différence importante pour la comparaison avec La_2CuO_4 , seul composé supraconducteur de la série homologue. Il a été montré par diffraction des neutrons sur poudre [50] ou sur monocristal [52,54] que la transition conduit à une phase quadratique, symétrie $P4_2/nm$, nommée « Low Temperature Tetragonal » (LTT). Elle permet de diminuer davantage les contraintes dans le cristal. Cette relaxation est induite par une rotation de la direction de tilt des octaèdres d'un angle de 45° . En effet, d'une direction $[110]_{HTT}$ dans la phase LTO, on passe à $[100]_{HTT}$ dans la phase LTT (Fig. 1.9). La connaissance du mode d'inclinaison des octaèdres est très importante puisque l'on en déduit le déplacement des oxygènes apicaux. Leur position proche du site interstitiel $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})_{LTO}$ leur confère une importance cruciale du point de vue stéréochimique. Nous verrons par la suite l'importance de cette information lors de l'intercalation d'oxygène interstitiel. Plus récemment, Paulus et al. [51] ont montré que la transition se faisait non pas vers une phase quadratique mais vers une phase moins orthorhombique, $Pccn$, nommée « Low Temperature Less Orthorhombic » (LTLO). Cette étude portait sur un monocristal une seule fois maclé de très haute qualité et présentant une mosaïcité faible de $0,25^\circ$ par individu. La faible mosaïcité associée à la présence de seulement deux individus de maillage (voir chapitre 2) contre quatre généralement, fait de ce cristal un outil unique pour suivre les transitions de phase.

Comme nous le verrons dans le chapitre 2, l'étude du maillage et plus particulièrement de l'orthorhombicité Δ définie précédemment peut aider dans ce type d'étude. Les résultats contradictoires rapportés dans la littérature peuvent s'expliquer par l'augmentation brutale des largeurs de raies à la transition qui induit des recouvrements de raie en diffraction sur poudre.

Pour ces deux composés, on observe une transition vers un état antiferromagnétique (AF) avec des températures de Néel de $T_N=220$ K pour le composé au Cu [53] et 329 K pour celui au Ni [55].

Dans le cas du composé au cobalt, l'obtention de la phase réduite est encore plus problématique. Cela s'explique par l'état de valence +II du cobalt qui n'est pas stable sous air. Contrairement aux phases du cuivre et du nickel, La_2CoO_4 n'a pratiquement pas été étudié notamment à cause des difficultés rencontrées lors de la synthèse de cet oxyde (voir chapitre 2). Cependant, une étude a été menée par Yamada et al. [56] sur un monocristal de $La_2CoO_{4.00}$ par diffusion inélastique des neutrons sur diffractomètre 3 axes pour suivre les différentes transitions magnétiques et comparer ces résultats à ceux obtenus pour $La_2CuO_{4.00}$ et $La_2NiO_{4.00}$.

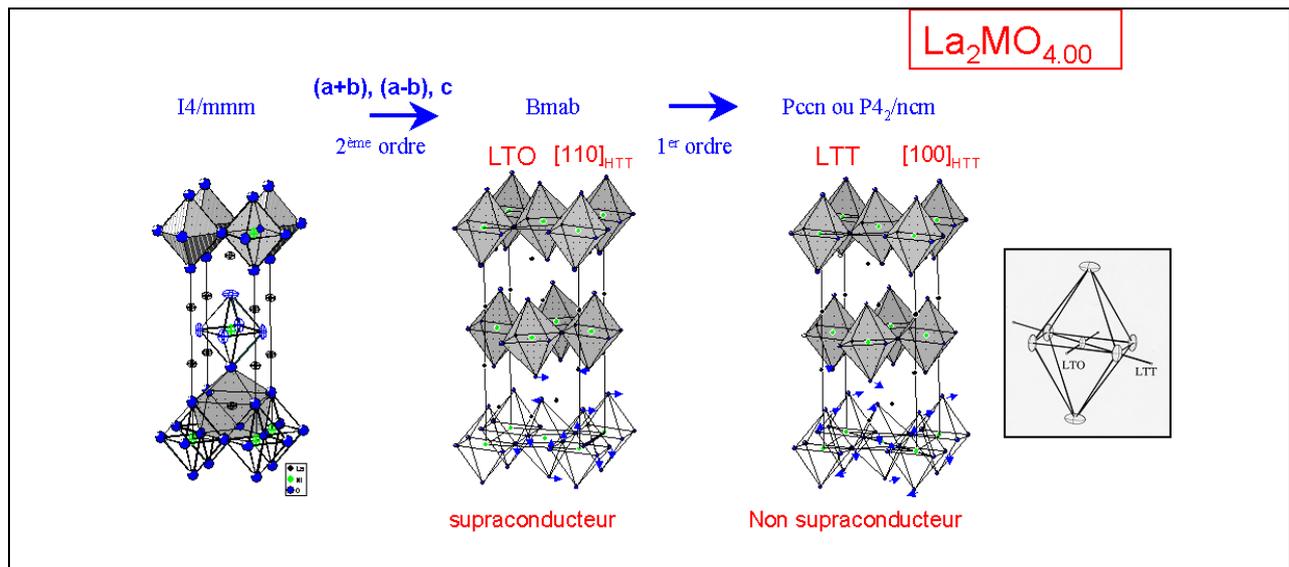


Fig. 1.9 : Les différentes transitions de phase dans le système $La_2MO_{4.00}$ ($M=Cu$ et Ni) du point de vue du tilt des octaèdres MO_6 . En encadré, les deux axes LTO et LTT de rotation de l'octaèdre MO_6 .

Ils ont ainsi pu montrer avec la haute résolution caractéristique de cette technique, que la transition à $T=135$ K conduit à la phase quadratique LTT. Comme pour le composé au Ni, l'augmentation des contraintes au refroidissement engendre une seconde transition. A la différence du composé au Ni qui reste orthorhombique LTLO, il semble que la symétrie de $La_2CoO_{4.00}$ devienne quadratique, phase LTT. Cette seconde transition dans les phases au Ni et au Co permet donc de diminuer les contraintes dans le cristal. Les auteurs ont aussi pu montrer, dans $La_2CoO_{4.00}$, la mise en ordre AF des moments magnétiques du Co^{2+} en dessous de $T_N=270$ K ainsi qu'une rotation ou « spin flip » de ces moments dans le plan CoO_2 , corrélée à la transition structurale à 135 K. A la différence des composés au Cu et au Ni, aucune caractérisation structurale n'a été réalisée sur le composé $La_2CoO_{4.00}$. Un des objectifs de cette thèse est justement de suivre l'évolution structurale de cette phase en fonction de la température pour comparer avec les résultats obtenus dans $La_2CuO_{4.00}$ et $La_2NiO_{4.00}$. En effet, la compréhension des propriétés physiques passe par une connaissance précise de la structure de la phase stoechiométrique et de son évolution en fonction de T mais aussi du taux d'oxygène intercalé δ . Nous discuterons plus en détails des propriétés électroniques de ces phases dans le paragraphe II.D mais il faut noter l'influence de la structure fortement anisotrope des phases La_2MO_4 sur les propriétés physiques. En effet, cette seconde transition semble être nécessaire à la stabilité de la structure seulement dans les phases qui ne présentent pas la propriété de supraconductivité. De plus, elle est corrélée à une modification de la structure magnétique pour $M=Co$ et Ni .

II.C. L'effet de l'intercalation d'oxygène sur la structure de $La_2MO_{4+\delta}$.

II.C.1 Pour les faibles valeurs de δ , l'intercalation induit du désordre

Une des propriétés les plus remarquables de cette famille, c'est la réactivité. En effet, il est possible d'insérer de l'oxygène O_{int} dans le réseau, à température ambiante, en tirant profit de la conductivité par ion oxygène. Une autre possibilité consiste à insérer l'oxygène interstitiel sous pression d'oxygène à haute température. L'oxygène interstitiel se place dans un site tétraédrique formé par quatre atomes d'oxygène apicaux au niveau de la couche La_2O_2 . La distance entre l' O_{ap} et le site interstitiel (2.1 Å) dans la phase stœchiométrique est trop petite si l'on compare au rayon $r_{O^{2-}}=1,4$ Å [90] de l'oxygène. Par conséquent, l'intercalation de O_{int} implique de nouvelles contraintes et l'écartement des O apicaux pour ouvrir le site tétraédrique. En effet, lors de l'intercalation dans la phase LTO, il se produit un renversement du déplacement de deux O_{ap} sur quatre pour ouvrir le site (Fig. 1.10). On comprend aisément que pour des taux d'oxygène δ faible, une modulation tri-dimensionnelle (3D) des tilts ne puisse se propager. C'est pourquoi, la principale conséquence de l'intercalation d'oxygène interstitiel dans La_2MO_4 réside dans la perte de l'ordre 3D des octaèdres MO_6 . Pour des valeurs très faibles de l'ordre de $\delta \approx 0.02$, les raies présentes $k+l=2n+1$ dans la phase LTO, de groupe d'espace $Bmab$: (et réciproquement pour le second individu de maillage, $Abma$: $h+l=2n+1$) disparaissent [51], la structure devient partiellement désordonnée et les extinctions qui restent sont identiques à celles d'un réseau de Bravais centré F. Il ne reste que les raies de base de la phase HTT. La structure peut ainsi être décrite dans la phase moyenne dont le groupe d'espace est $F4/mmm$. La description des structures oxydées est toujours sujette à controverse à cause de la combinaison du désordre et du maillage (Chapitre 2). Dans la littérature, on trouve à la fois la description en $F4/mmm$ ou $Fmmm$.

L'observation de la supraconductivité à haute température critique (SCHT) dans $La_2CuO_{4+\delta}$ a révélé l'effet d'une faible quantité d'oxygène intercalé. Par la suite, il a été montré que cette intercalation était possible à l'ambiante par méthode électrochimique [5]. Considérant le rôle énorme joué par cet O_{int} , la position de ce dernier dans la maille a donc été un enjeu très important. Plusieurs positions ont été rapportées dans la littérature par des mesures de diffraction des neutrons sur poudre [51,57-60] soit $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ soit $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$ avec $z \sim \frac{1}{4}$ dans les groupes $F4/mmm$ ou $Fmmm$. Ces différences sont notamment dues à la faible quantité d'oxygène intercalé, $\delta_{max}=0.07$ et 0.16 pour les composés au Cu et au Ni respectivement (soit 0,3 et 0,6% massique). Avec cette ambiguïté sur la position donc sur les distances, une controverse est née sur la formation ou non de liaison type peroxyde $(O_2)^{2-}$ voir même superoxyde $(O_2)^{1-}$ [57] et par conséquent la charge de O_{int} . Il semble maintenant acquis que l'observation notamment par méthode spectroscopique de liaison O-O soit

dûe à une forte concentration d'oxygène de surface [61-62]. De plus les structures résolues depuis sur monocristal[51,60] ont montré que les distances $O_{int}-O_{ap}$ étaient trop grandes (~ 2.7 Å) pour impliquer quelque liaison que ce soit. Ces mesures de diffraction des neutrons sur des monocristaux permettent d'accéder à plus d'informations par rapport à la diffraction sur poudre qui est limitée par les largeurs de raies et les recouvrements.

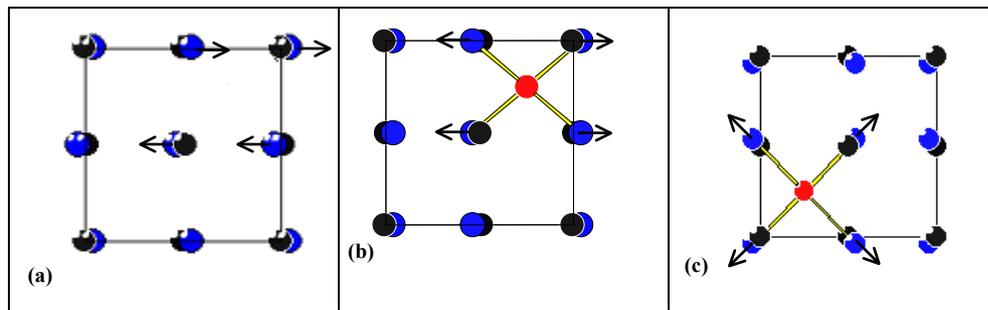


Fig. 1.10: Projection selon l'axe c (description LTO) montrant le site tétraédrique des oxygènes apicaux et leurs déplacements dans les cas : (a) Phase type LTO, non intercalée, (b) Phase LTO intercalée et (c) Phase LTT intercalée. En noir, sont représentées les positions dans la phase HTT $(0, 0, 0.17)$ et en bleu ces mêmes oxygènes déplacés.

De plus, l'enregistrement de l'ensemble des raies de Bragg de l'espace réciproque et non d'une projection uni-dimensionnelle permet d'utiliser au mieux des techniques comme la Méthode du Maximum d'Entropie (MEM) [51]. Paradoxalement, on ne trouve que peu de résultats sur les propriétés de cet oxygène intercalé malgré son rôle important dans les mécanismes de la conductivité ionique ou dans les interactions magnétiques.

Les comportements en fonction du taux d'oxygène intercalé δ de $La_2CuO_{4+\delta}$ et $La_2NiO_{4+\delta}$ diffèrent fortement. En effet, comme le montrent les diagrammes $T-\delta$ (Fig. 1.11), le composé au Ni devient quadratique, LTT à T ambiante, pour des valeurs de δ très faibles et le demeure quelque soit δ . Le retour à une phase $Fmmm$ pour $\delta > 0,15$ est encore sujet à question. En effet, il a été montré par Paulus et al [60]. que la symétrie est quadratique même aux plus hautes valeurs de δ . Au contraire, $La_2CuO_{4+\delta}$ reste toujours orthorhombique. L'autre caractéristique importante observée sur ces diagrammes de phase réside dans la tendance à la ségrégation de phase de différentes stœchiométries (une riche et une pauvre en oxygène). Cette hypothèse est actuellement à la base de la compréhension des mécanismes de la supraconductivité à haute température critique. Les diagrammes de phase montrent à la fois la complexité mais aussi la richesse de ces systèmes. En effet, de nombreuses stœchiométries peuvent être obtenues avec souvent des séparations de phase et les comportements physiques intéressants apparaissent à la frontière de ces régions hétérogènes.

Il est désormais reconnu que ces résultats sont très sensibles aux méthodes de synthèse et d'intercalation de l'oxygène. Les phases en question sont énergétiquement très proches puisqu'elles ne diffèrent que dans les directions d'inclinaison des octaèdres et par la valeur du dopage. Cependant, on sait que seuls les composés au Cu présentent une transition vers l'état supraconducteur et pourtant la séparation de phase est aussi rapportée dans les nickelates. Ce problème revient à une question d'échelle, en effet, doit-on comprendre la ségrégation comme des phases désordonnées localement ou bien des phases séparées à un niveau macroscopique ? Des travaux théoriques ont montré que ces matériaux isolants AF fortement bi-dimensionnel et dopés en trous sont stabilisés par la ségrégation de phase [63]. Dans cette étude du système $La_2CoO_{4+\delta}$, c'est la méthode électrochimique que nous avons choisie pour modifier le contenu en oxygène. Par opposition aux conditions mises en œuvre lors du chauffage sous atmosphère oxydante, nous travaillons hors équilibre thermodynamique. Cela implique que l'on va créer des contraintes dans le matériau et que l'on peut obtenir des phases métastables à température ambiante. Cette remarque est importante lorsque l'on envisage le problème du désordre local au niveau des octaèdres MO_6 et de la séparation de phases dans ces composés.

Contrairement aux systèmes au Cu et au Ni, $La_2CoO_{4+\delta}$ n'a pratiquement pas été étudié, on ne trouve qu'à peine une dizaine de revues dans la littérature [49,56,66,79] contre plusieurs centaines pour les cuprates et les nickelates. Ces travaux ont porté principalement soit sur la synthèse de phases, la diffraction des rayons X sur poudre et quelques mesures physiques sur des poudres dont la stœchiométrie n'a pas été étudiée. Lors d'une étude de l'intercalation d'oxygène suivie *in situ* par diffraction des rayons X sur poudre, Nemudry et al.[49] ont montré que ce composé permet d'intercaler plus d'oxygène, $\delta_{max}=0.25$ pour le Co contre 0.07 et 0.18 pour le Cu et le Ni respectivement. Ceci est associé au fait que la valence +III du Co est plus stable que pour les autres métaux 3d concernés. Ils ont donc étudié la réaction :



En plus d'informations sur la décroissance du paramètre de maille c lors de l'oxydation, leurs travaux ont mis en évidence deux régions caractérisées par une séparation de phase avec la présence d'une phase intermédiaire $La_2CoO_{4.06}$, quadratique type LTT et une phase orthorhombique nommée LTO_1 qui présente un domaine de solubilité en oxygène pour $0.13 < \delta < 0.25$. C'est l'unique expérience qui montre cette phase quadratique et la séparation de phase. Cette observation est encore soumise à discussion puisqu'il semble au contraire que le composé au cobalt se comporte plus comme le Cu que comme le Ni. Par conséquent, un des buts

de cette thèse est d'étudier précisément sur des monocristaux l'influence du taux d'oxygène δ sur la structure et notamment sur le désordre engendré dans les couches octaédriques par les oxygènes interstitiels. Avec la possibilité d'intercaler plus d'oxygène ($\delta_{\max}=0,25$) dans le système au cobalt, nous pourrions modifier δ sensiblement. Comme on le verra dans le chapitre 2, la diffraction sur monocristal, l'utilisation des neutrons et de la MEM, nous permettent de décrire la structure avec précision en tenant compte du désordre. Toutes ces informations sont nécessaires à toute interprétation des propriétés physiques telles que le magnétisme, la conductivité ionique ou électronique.

II.C.2 Pour les plus fortes valeurs de δ , retour de l'ordre.

Comme il a été expliqué précédemment, l'intercalation d'une très faible quantité d'oxygène interstitiel δ , dans $La_2MO_{4+\delta}$, entraîne un désordre d'orientation des octaèdres MO_6 . On comprend aisément que l'on ne puisse pas accommoder un ordre 3D quand il s'agit d'un atome d'oxygène pour 5 ou 10 mailles. Mais qu'en est-il pour les fortes valeurs de δ , lorsque l'on approche 1 O_{int} par maille ?

Les mécanismes de mise en ordre des oxygènes et aussi les arrangements des tilts des octaèdres dans les structures perovskite ont fait l'objet de nombreuses études [10-11,46]. En ce qui concerne les dérivés de perovskite, la première observation de cet ordre a été rapportée dans le système Bi-Sr-Ca-Cu-O avec une localisation des O_{int} dans les plans BiO [67]. Dans le système $La_2MO_{4+\delta}$, la première observation de la mise en ordre de l'excès d'oxygène a été faite par microscopie électronique sur différents échantillons de $La_2NiO_{4+\delta}$ pour $0.04 < \delta < 0.20$ [68]. Les auteurs montrent que plusieurs types d'ordre existent et qu'ils sont dans tous les cas tridimensionnels et décrits avec des mailles multiples selon a, b et c. Les auteurs précisent que certaines surstructures disparaissent assez rapidement sous le faisceau d'électrons. Des raies commensurables ou des satellites ont aussi été observés par Demourgues et al. [69,70] dans $La_2NiO_{4.26}$ par diffraction électronique (ED). Ces phases commensurables et incommensurables ont pu être indexées et les auteurs proposent un modèle de mise en ordre des O_{int} dans la direction $[111]_{\text{HTT}}$. Comme dans les travaux de Hiroi et al. [68], ils rapportent de fortes interactions entre l'ordre des atomes d'oxygène observés et le faisceau d'électrons qui conduisent à la disparition de certaines raies. En effet, un faisceau d'électrons de plusieurs 100 keV est très réducteur et les sur-stœchiométries en oxygène dans $La_2MO_{4+\delta}$ sont probablement peu stables en énergie. De plus, différents mécanismes de mise en ordre très proches en terme d'énergie peuvent être envisagés.

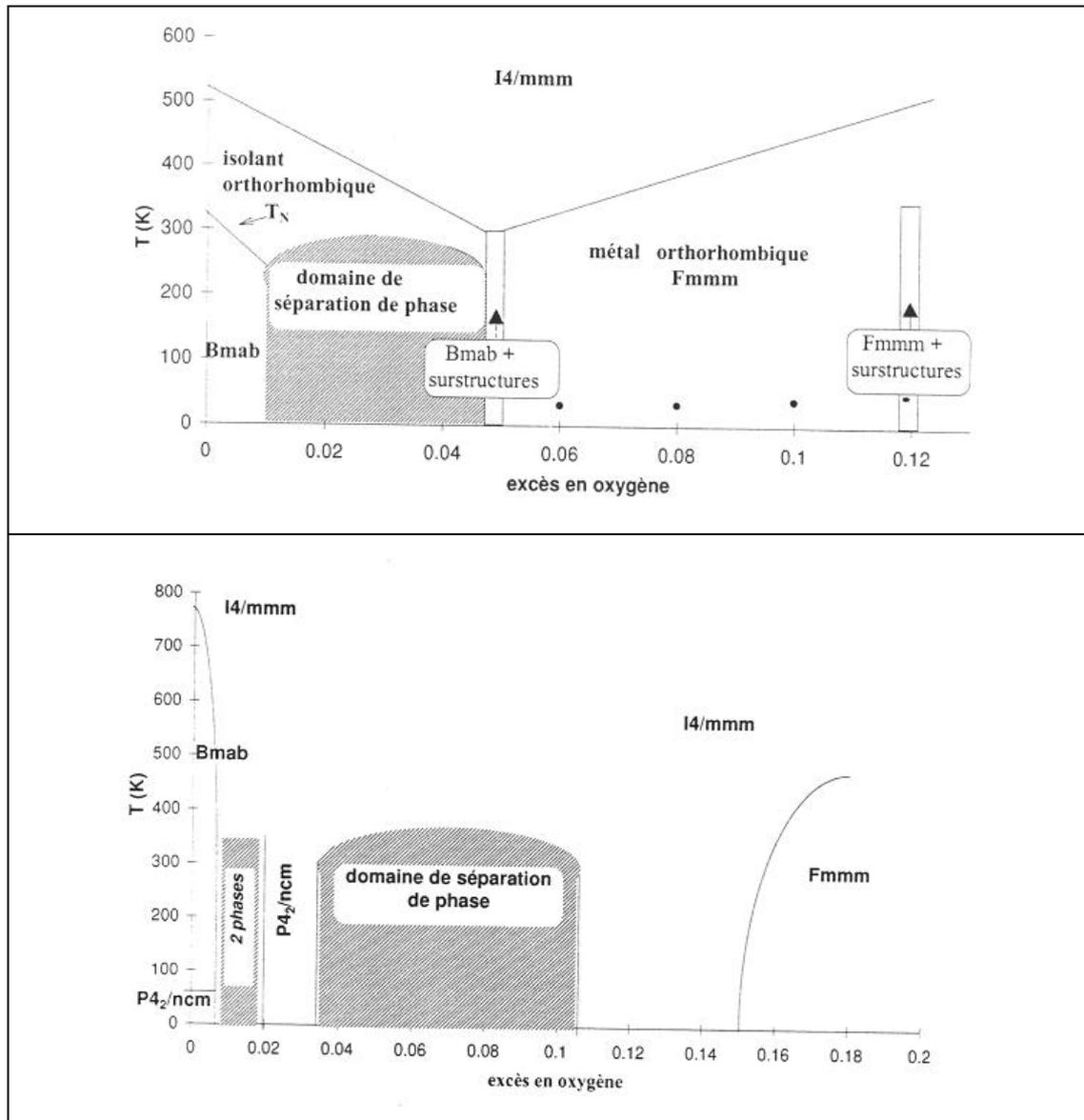


Fig. 1.11 : Diagramme de phases schématisés tirés de la littérature pour les composés $La_2CuO_{4+\delta}$ [65] en haut et $La_2NiO_{4+\delta}$ [64] en bas.

Dans le cas du composé le plus oxydé $\delta=0.26$, Demourgues et al. [69] ont trouvé une autre maille monoclinique par ED et ils ont pu, grâce à ce modèle, indexer des taches de surstructure observées par diffraction des neutrons sur un échantillon polycristallin de $La_2NiO_{4.26}$ obtenu par oxydation électrochimique. Ils proposent pour ce dernier une maille monoclinique $C2$ avec des paramètres de maille $a=13.832 \text{ \AA}$, $b=10.930 \text{ \AA}$, $c=10.912 \text{ \AA}$, $\beta=113.31^\circ$ et discutent sur la possibilité d'un état de valence mixte de l'atome de Ni. A ce jour, la seule observation d'une telle mise en ordre dans le système $La_2CuO_{4+\delta}$ ($\delta \sim 0.1$) a été rapportée par Radaelli et al [71]. Dans le cas de cette étude par diffraction des neutrons sur monocristal, ils indexent les raies dans une grande maille (10a, 10b, 6c par rapport à LTO) qu'ils associent à la mise en ordre des oxygènes. Cependant, c'est le travail de

Tranquada et al. [72-74] sur $La_2NiO_{4+\delta}$ qui va avoir le plus de conséquences puisque leurs observations vont conduire aux mécanismes d'ordre de spins et de charges. Ces derniers sont actuellement étudiés comme mécanismes liés à l'apparition de la supraconductivité dans les cuprates. En utilisant la diffraction des neutrons sur monocristal sur diffractomètre 3 axes (sources thermiques ou froides), les auteurs tirent profit de la très haute résolution donnée par l'analyseur et du faible rapport signal sur bruit. Ils ont ainsi pu mettre en évidence différents groupes de raies de surstructure induites soit par la mise en ordre des O_{int} , des O apicaux (i. e. des octaèdres), des charges ou des spins. Ils ont étudié plusieurs stœchiométries telle que $0.05 < \delta < 0.125$ et ajustées sous différentes pression d'oxygène. Ils ont tout d'abord mis en évidence, pour les faibles valeurs de δ , des raies satellites $(0, k, l \pm \Delta)$ avec $\frac{1}{4} < \Delta < \frac{1}{2}$ qui sont associées à la mise en ordre unidimensionnelle des oxygènes vers 290 K à la manière du « staging » observé dans les composés de graphite intercalés [75]. Tous ces cristaux appartiennent aux domaines de séparation de phase du diagramme (Fig. 1.11). Selon Tranquada et al., l'ordre des oxygènes est 3D, pour $\delta=0.125$, il apparaît vers 310 K et l'indexation de toutes les taches requiert une maille $3a, 5b, 5c$. Alors que les raies de base indiquent toujours une symétrie quadratique, les taches de surstructures supposent une symétrie plus basse, c'est à dire orthorhombique. Vers 110 K, de nouvelles raies apparaissent (tableau 1.4) et sont expliquées comme provenant de la mise en ordre des spins ($F(\varepsilon)$ et $F(3\varepsilon)$) et des charges ($F(2\varepsilon)$). Ils montrent que l'intensité des facteurs de structure $F(\varepsilon)$ et $F(3\varepsilon)$ décroît comme le facteur de forme magnétique du Ni en fonction de q (\AA^{-1}) alors que ce n'est pas le cas de $F(2\varepsilon)$. Les températures de transition observées dépendent fortement de la vitesse de refroidissement du fait de la mobilité des charges et de l'oxygène interstitiel. Cependant, il faut remarquer que toutes ces observations sont rapportées soit par microscopie électronique avec une interaction forte avec le faisceau d'électron soit par diffraction sur de très gros monocristaux dont la structure n'a pas été caractérisée. Dans cette étude, nous nous proposons de synthétiser par méthode électrochimique des monocristaux présentant des stœchiométries $La_2CoO_{4+\delta}$ telle que $0.0 < \delta < 0.25$. Après une étude structurale détaillée par diffraction des neutrons, nous regarderons si la mise en ordre des oxygènes interstitiels, des octaèdres et des moments magnétiques existent et comment l'ordre se propage. Nous utiliserons pour la première fois des techniques de diffraction à la fois des rayons X mais aussi des neutrons pour caractériser la mise en ordre. Le système $La_2CoO_{4+\delta}$ peut nous permettre d'atteindre les plus hautes valeurs de δ jamais observées. Il est par conséquent un système référence pour étudier ces mécanismes de mise en ordre.

Type d'ordre	Indices de Miller
Oxygène interstitiels	$(h \pm 1/3, 0, l)$
	$(h \pm 1/3, k, 0)$
	$(h \pm 2/3, k, 0)$
	$(0, k \pm n*2/5, l \pm n*2/5) \quad n=1, 2$
Spins	$(h \pm n\varepsilon, k, l) \quad n=1, 3$
F(ε) et F(3 ε)	$(h \pm n\varepsilon, k, 0) \quad n=1, 3$
Charge (trous)	$(h \pm 2\varepsilon, k, l)$
F(2 ε)	$(h \pm 2\varepsilon, k, 0)$

Tableau 1.4 : Différentes raies de surstructure observées dans $La_2NiO_{4+\delta}$ pour $\delta=0.125$ [73] classées selon leur origine. Les coordonnées de ces raies sont données dans le repère de la phase LTO.

II.D. Des Propriétés physiques remarquables mais différentes selon M.

II.D.1 La_2MO_4 : quelques généralités.

La découverte de la supraconductivité à haute température critique dans les cuprates $La_2CuO_{4+\delta}$ et $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [1] a été à l'encontre des prédictions théoriques et a révolutionné la façon de penser les oxydes de métaux de transition. En effet, les théories conventionnelles comme la théorie des bandes ne permettent pas d'interpréter tous les phénomènes (supraconductivité ou magnéto-résistance). Dans une vision simplifiée, cette dernière permet de prédire que si le métal de transition d'un composé a un nombre impair d'électrons, il est métallique ; alors que si le nombre d'électrons est pair, il est au contraire isolant. Cependant, une étude a montré que parmi 36 oxydes avec un nombre impair d'électrons, 22 sont isolants et que parmi 40 avec un nombre pair d'électrons, 14 sont métalliques [76]. Les études menées actuellement montrent que les propriétés physiques de certains composés sont induites par de fortes corrélations électroniques. Dans le modèle ZSA introduit par Zaanen, Sawatsky et Allen [77,78], ces auteurs ont ajouté un paramètre Δ en complément de U et W définis dans le modèle de Mott-Hubbard [25]. En effet, outre les distorsions structurales qui apparaissent dans le terme largeur de bande W et l'énergie de transfert d'un électron Métal-Métal $U (d_i^n d_j^n \leftrightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1})$, il faut tenir compte de l'énergie de transfert de charge Δ métal anion décrit par $d_i^n \leftrightarrow d_i^{n+1} + L$ dans lequel L est un trou dans la bande de valence anionique. Quatre classes de matériaux peuvent ainsi être définies, deux types d'isolant soit de Mott soit à transfert de charge ainsi que deux types de métaux à faible U ou à faible Δ (Fig. 1.12).

Dans ce travail, nous étudions l'effet du taux d'oxygène δ sur la structure et les propriétés. Le phénomène de transfert de charge M-O est donc particulièrement important dans ce cas. Beaucoup de questions restent en suspens quant au comportement de l'oxygène intercalé, à sa charge électrique, à sa mobilité ou bien à sa localisation. Outre leurs propriétés électroniques remarquables, les composés $La_2MO_{4+\delta}$ comme les phases perovskites déficitaires sont des conducteurs mixtes. Ils sont d'ailleurs potentiellement applicables comme matériaux électrodes ou comme membranes. De plus, ces composés sont très réactifs vis à vis de l'oxygène soit par électrochimie soit directement à l'air pour $La_2NiO_{4.00}$ et $La_2CoO_{4.00}$. L'intercalation d'oxygène en site interstitiel change la structure comme dans le cas du Ni par exemple, mais surtout modifie la valence du métal M et les propriétés électroniques

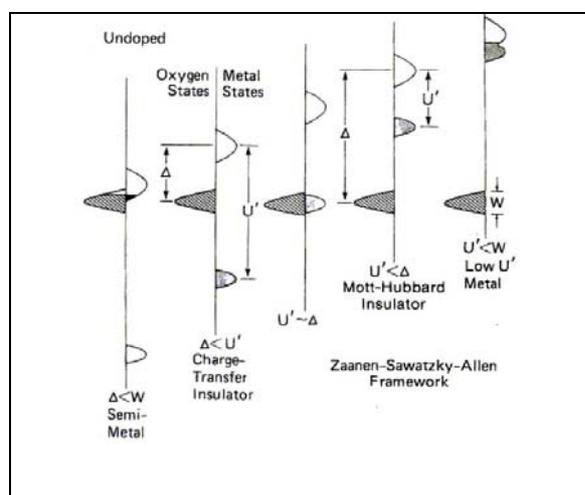


Fig. 1.12 : Classement des oxydes de métaux de transition dans le modèle ZSA (Zaanen-Sawatzky-Allen) [77,78]. Sur la gauche de l'axe, sont représentés les niveaux 2p occupés de l'oxygène (fixes à la même énergie). Alors que sur la droite figurent les orbitales de conduction inoccupées du métal (en blanc) et occupées (en gris)

II.D.2 Les composés stœchiométriques $La_2MO_{4.00}$

Selon le modèle ZSA, les phases $La_2MO_{4.00}$ sont toutes isolantes. Elles sont classées dans la catégorie isolant de Mott du fait que $\Delta > U'$. Si on se déplace dans le tableau périodique du Co au Cu, la différence $|\Delta - U'|$ décroît sensiblement car le transfert d'un électron du Co à l'oxygène est moins favorable en terme d'énergie. Quel que soit le métal M, les composés $La_2MO_{4.00}$ sont caractérisés par un ordre antiferromagnétique 3D de moments en dessous de la température de Néel T_N (voir tableau 1.5). Le mécanisme à la base des interactions est du type superéchange par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Précédemment, nous avons vu que les composés stœchiométriques subissent une ou deux transitions de phase en température. La première est commune aux 3 composés iso-structuraux et la seconde n'est présente que dans le nickelate et le

cobaltate. Cette dernière conduit à une symétrie plus haute par réduction complète ou partielle de l'orthorhombicité. Elle est dans les deux cas associée à un changement de la direction de tilt des octaèdres et provoque une transition magnétique.

M dans $La_2MO_{4.00}$	Cu [53,81]	Ni [54,80]	Co [56]
Température de Néel	240 K	325 K	270 K
Moment magnétique/M	0,4 μB	1,48 μB	3 μB
Moment magnétique pour M^{2+} en HS	1.73 μB	3.46 μB	3.9 μB

Tableau 1.5: Variation de la température d'apparition de l'ordre antiferromagnétique, T_N et du moment magnétique en fonction de M dans $La_2MO_{4.00}$. La valeur du moment magnétique de spin dans une configuration haut spin de M^{2+} est donnée à titre de comparaison.

Dans le cas du cobalt, la transition LTO-LTT est accompagnée d'un spin flip de 90° des moments magnétiques dans le plan CoO_2 [56]. Pour le nickel qui reste orthorhombique (phase LTLO), elle induit un « *spin canting* » qui induit une faible composante ferromagnétique [50-51]. Le composé $La_2CuO_{4.00}$ ne présente pas de transition de phase à basse température. Les structures magnétiques des composés au Ni et au Cu sont représentées sur la figure 1.13 d'après la référence [80]. Dans le cas du Ni, la direction du moment magnétique est parallèle à $[100]$ c'est à dire à 90° de ce qui est observé pour $La_2CuO_{4.00}$ (spin // $[010]$) On comprend aisément l'effet de la direction de tilt des octaèdres sur les interactions magnétiques. En effet, dans le cuprate les moments sont perpendiculaires à l'axe de rotation de l'octaèdre MO_6 . Dans ce cas, la rotation du moment avec l'octaèdre se traduit par l'addition d'un terme D_{ij} d'échange antisymétrique dans l'hamiltonien d'interaction. Ce terme traduit l'interaction Dyaloshinski-Moriya et intervient lorsque les spins ne sont plus rigoureusement antiparallèles. Pour le cobaltate, la symétrie quadratique en dessous de la transition à basse température ne permet pas de déterminer avec certitude la direction des moments [56]. Les auteurs suggèrent que la structure est soit simplement colinéaire et du type de $La_2CuO_{4.00}$ soit plus probablement non colinéaire du fait du groupe d'espace $P4_2/nm$ qui autorise une rotation de 90° des moments d'une couche à l'autre. Dans ce cas, la structure reste toujours basée sur celle du cuprate mais avec rotation du moment de 90° entre les couches CoO_2 . Il n'existe donc que peu de différences au niveau des propriétés physiques entre les phases stœchiométriques $La_2MO_{4.00}$. Seule la transition à basse température et son influence sur les interactions magnétiques diffèrent selon M .

II.D.3 Les composés non-stœchiométriques $La_2MO_{4+\delta}$

Contrairement aux phases stœchiométriques, le dopage soit par substitution du La soit par intercalation d'oxygène dans La_2MO_4 affecte différemment les propriétés physiques selon le métal M. La modification du taux d'oxygène notamment par méthode électrochimique permet de modifier de façon contrôlée la valence du métal de transition. Cette particularité unique est très importante dans La_2MO_4 puisqu'elle confère à cette famille des propriétés très intéressantes comme la supraconductivité, la conductivité ionique, la catalyse. Une très faible modification de δ a des conséquences énormes sur les propriétés physiques. L'exemple de $La_2CuO_{4.00}$ isolant qui devient supraconducteur ($T_c \sim 40$ K) pour 0,06 oxygène inséré par unité formulaire, est le plus spectaculaire. Contrairement aux cuprates, des études ont montré que $La_2NiO_{4.16}$ [64] et $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ ($x \sim 0,5$) [82] ne deviennent pas métalliques et encore moins supraconducteurs. La résistivité diminue avec le dopage en Sr pour $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ [82-83] et avec l'augmentation du taux d'oxygène dans $La_2NiO_{4+\delta}$. Une faible conductivité a tout de même été observée dans $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ pour $x > 1$ [83]. Dans ces composés qui possèdent une structure avec des feuillettes d'octaèdres, la conductivité est fortement anisotrope. Bien qu'il n'existe que peu de résultats de conductivité selon les directions cristallographiques, il est admis que la résistivité est plus faible dans les plans octaédriques. Ce phénomène est renforcé lors du dopage car les trous sont insérés dans les plans MO_2 .

En ce qui concerne le magnétisme, les modifications induites par l'intercalation d'oxygène sont encore plus importantes. En effet, l'insertion d'une très faible quantité d'oxygène provoque la disparition des raies magnétiques types [101] ou [100] observées en dessous de T_N dans $La_2NiO_{4.00}$ et $La_2CuO_{4.00}$ respectivement. On comprend aisément que les interactions magnétiques du type superéchange soient modifiées par le désordre induit dans les plans MO_6 (Fig. 1.10). Par conséquent, les influences de δ dans $La_2NiO_{4+\delta}$ et de x dans $La_{2-x}Sr_xMO_4$ sur les propriétés magnétiques sont cruciales [82,87, 84-86]. Les mesures de susceptibilités χ en fonction de T dans les phases dopées ne montrent alors plus un caractère antiferromagnétique 3D classique, mais plutôt des petits décrochements qui sont induits par les corrélations magnétiques probablement 2D qui subsistent. Dans le cas du composé au Cu, les dopages en Sr ou en oxygène conduisent beaucoup plus rapidement à la disparition de l'ordre magnétique laissant place à des fluctuations magnétiques. Au contraire, dans le cas de $La_2NiO_{4+\delta}$, plusieurs auteurs montrent que ces interactions donnent toujours un ordre antiferromagnétique 3D mais que la température de Néel décroît très rapidement avec l'insertion d'oxygène [84-86]. Dans une étude très précise de

l'influence de δ sur le magnétisme et sur la séparation de phase, Hosoya et al. ont pu montrer trois nouvelles phases avec $T_N=210$ K, 180 K, 80 K et plusieurs régions biphasiques pour $0,02 < \delta < 0,06$ [86]. Selon Yamada et al. [84-85], pour $\delta < 0,1$, l'insertion d'oxygène détruit les corrélations magnétiques, alors que pour $\delta > 0,1$, de nouvelles raies magnétiques incommensurables apparaissent en dessous de $T_N=110$ K. Elles sont expliquées par une structure magnétique hélicoïdale. Du fait de la séparation de phases et de la très forte dépendance avec δ , l'étude du magnétisme dans ces systèmes s'avère être très complexe et nécessite de travailler sur des échantillons très bien caractérisés. Pour le cobaltate, une étude du système $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ [82] sur des monocristaux quadratiques, dont le dopage varie entre $x=0,4$ et 1, montre que le moment effectif du cobalt décroît très rapidement, de même que la résistivité avec l'augmentation de x . Les auteurs ont observé une transition type verre de spin vers 20 K pour $x=0,4$ qui disparaît à plus haut dopage.

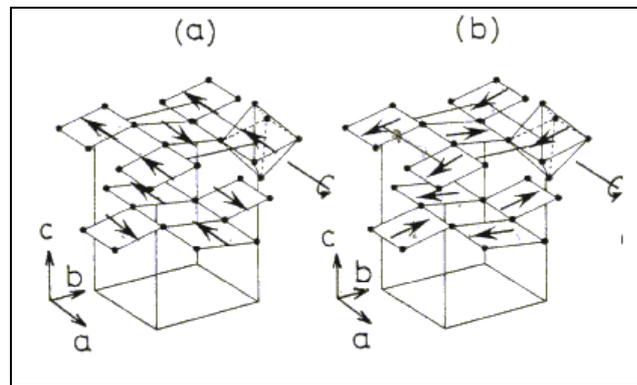


Fig. 1.13 : Représentation schématique, tirée de la littérature [80], des modèles d'ordre magnétique observés dans les composés $La_2CuO_{4,0}$ (à droite) et $La_2NiO_{4,00}$ (à gauche). Les axes de rotation de octaèdres sont représentés pour montrer leur influence sur la présence d'une faible composante ferromagnétique.

Depuis l'observation de la mise en ordre des oxygènes interstitiels dans $La_2NiO_{4+\delta}$ [72], des modèles ont été élaborés pour prendre en compte les nouvelles raies observées (tableau 1.4). La séparation de phases et la mise en ordre des charges proposées [73-74] corroborent les études théoriques réalisées sur le dopage en trous des composés antiferromagnétiques quasi 2D. En effet, des études théoriques [63,88] ont montré qu'il existe une compétition entre la répulsion coulombienne entre trous et la tendance des charges à former une alternance de bandes riches et de bandes pauvres en trous, nommée « stripe phase ». Les modèles font état d'une ségrégation des trous pour former des parois de domaines d'antiphase séparant des régions dopées (supraconductrice dans le cas des cuprates) et des régions peu dopées antiferromagnétiques. Les

raies de surstructure induites par cette mise en ordre particulière des charges ont été observées dans les cuprates comme La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO₄ et dans les nickelates riches en oxygène interstitiel.

Pour les cobaltates, les seuls travaux sur ces phénomènes ont été réalisés sur des monocristaux de La_{2-x}Sr_xCoO₄. En complément de l'étude des propriétés physiques, Zaliznyak et al. ont mis en évidence l'ordre des charges Co²⁺/Co³⁺ dans La_{1,5}Sr_{0,5}CoO₄ ainsi qu'une transition magnétique observée sur les courbes de susceptibilité $\chi(T)$ pour T < 30 K [87]. Ils rapportent l'existence de pics d'ordre de charge commensurables et ils montrent que la mise en ordre se fait selon un arrangement en damier des Co²⁺/Co³⁺ pour T < 750 K.

Nous avons entrepris l'étude des propriétés magnétiques et de transport du composé La₂CoO_{4+δ} dans le but de le comparer aux systèmes au Cu et au Ni, déjà étudiés. De plus, le système au Co offre la possibilité d'intercaler plus d'oxygène. Ainsi, l'étude structurale des monocristaux orientés stœchiométriques et oxydés permettra de mettre en évidence le rôle de l'oxygène interstitiel en fonction des différentes valeurs de δ .

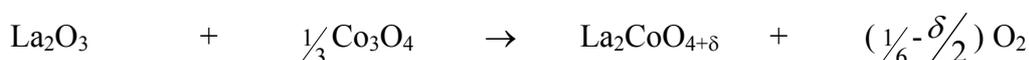
Chapitre 2. Techniques expérimentales et maillage

I Synthèse et contrôle du taux d'oxygène

I.A. Synthèse par chimie du solide

I.A.1 Généralités

De façon générale, les poudres des systèmes $\text{SrCoO}_{2.5}$ et La_2CoO_4 ont été synthétisées par la technique conventionnelle en chimie du solide. Les constituants de départ sont les oxydes ou carbonates commerciaux SrCO_3 (Aldrich, 99.9), La_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99), Co_3O_4 (Alfa Aesar, 99.7). Les phases ont été synthétisées suivant les réactions chimiques décrites ci dessous.



Les poudres ont été mélangées en quantités stœchiométrique, finement broyées dans un mortier puis pastillées (\varnothing 13 mm et 15 Tonnes) et enfin chauffées dans des creusets en alumine dans un four horizontal.

I.A.1.(a) Cycle en température pour $\text{SrCoO}_{2.5}$

Après avoir calciné le mélange pendant 12 heures, la poudre est chauffée sous air à 1250°C pendant 48 heures afin de former une phase cubique déficitaire en oxygène $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. La stœchiométrie en oxygène $\text{SrCoO}_{2.5}$ est obtenue en abaissant la température à 1000°C conformément à la courbe du taux d'oxygène δ en fonction de la température et de l'atmosphère (Fig. 2.1) [97]. L'étape de stabilisation de la phase cubique déficitaire $\text{SrCoO}_{2.5}$ dure 6 heures. Les pastilles sont alors trempées depuis cette température dans l'azote liquide pour obtenir la phase brownmillerite métastable à l'ambiante.

I.A.1.(b) Cycle en température pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Selon les équations précédentes, cette phase peut être synthétisée à partir de l'oxyde Co_3O_4 . Ce matériau est particulièrement difficile à synthétiser du fait de la faible stabilité de l'état de valence +II du cobalt contrairement à l'état +III notamment à haute température. Ainsi, la moindre trace d'oxygène va stabiliser la phase perovskite LaCoO_3 . Cette synthèse a été effectuée sous atmosphère d'argon avec différents rapports La/Co mais aucune n'a permis d'obtenir la phase $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ parfaitement pure. D'autres synthèses ont été effectuées par le Dr. Guy Dahlenne au LPCES de l'Université d'Orsay pour synthétiser des monocristaux.

Plusieurs tentatives ont été réalisées mais une seule s'est avérée fructueuse et des essais dans les mêmes conditions ont montré une non reproductibilité.

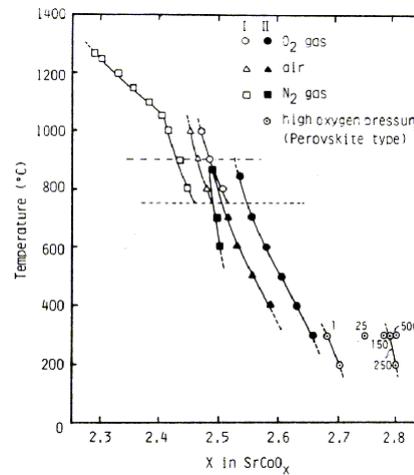


Fig. 2.1 : Evolution de la stœchiométrie x en fonction de T et de l'atmosphère dans $SrCoO_x$ d'après [97].

I.A.1.(a) Les difficultés rencontrées lors des synthèses.

Trois difficultés majeures ont été rencontrées. Premièrement, l'utilisation de CoO comme composé de départ est problématique puisque sa stœchiométrie en oxygène est souvent mal définie et la présence d'oxygène transforme immédiatement CoO en Co_3O_4 . Contrairement à NiO ou CuO, la synthèse à partir de CoO est plutôt difficile lorsque l'on veut obtenir le cobalt sous forme réduite. En effet, dans le cas de La_2CoO_4 si l'atmosphère contient un peu d'oxygène on obtient immédiatement la phase parasite $LaCoO_3$. Le second problème du cobalt est lié au fait qu'il est volatile à haute température. Les nacelles en alumine utilisées pour la synthèse et qui sont complètement bleues (spinelle $CoAl_2O_4$) le montrent. Ce problème a des conséquences néfastes sur les rapports cationiques Sr/Co ou La/Co. La dernière difficulté est liée à l'utilisation de l'oxyde La_2O_3 qui a fortement tendance à s'hydrolyser pour former $La(OH)_3$ avec une augmentation de volume. Ce problème est aussi lié au caractère volatile du Co puisque si le rapport La/Co est supérieur à 2 alors il y a un reste d'oxyde de lanthane. Ces conséquences sont dramatiques notamment pour la synthèse de monocristaux puisque la présence de La_2O_3 entraîne la pulvérisation du barreau monocristallin. C'est exactement la raison pour laquelle le monocristal obtenu par fusion de zone par le Dr Guy Dahlenne est unique. Lors des synthèses avec l'oxyde de lanthane, il est impératif de chauffer La_2O_3 une nuit à $1000^\circ C$ avant de peser la masse de produit pour la synthèse.

Un autre problème intervient lorsque la synthèse est faite à partir de carbonates. En effet, la flexibilité de la structure octaédrique type perovskite autorise le remplacement d'un MO_6 par un groupement carbonate et même borate [98-101]. Il a été montré qu'une partie du sous réseau Cu/O peut être remplacée par des molécules planes, tétraédriques ou triangulaires comme CO_3^{2-} en laissant des polyèdres CuO_{6-x} dans la structure. Il y a alors formation de phases d'intercroissance comme dans $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ [98] ou $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$ [99, 100]. Il a même été montré que le métal de transition peut être complètement remplacé par des groupes carbonates comme dans LaKOCO_3 [101]. La présence de groupement CO_3^{2-} entraîne des conséquences importantes sur les propriétés physiques. Elles peuvent être positives ou négatives selon leur arrangement structural et leur nombre. L'affinement des facteurs d'occupation en diffraction des rayons X peut renseigner sur la présence d'impureté puisque le facteur de diffusion du métal M et du C sont vraiment différents. De même, des traces de C devrait être observées par analyse en dispersion d'énergie (EDS) encore appelée microsonde.

I.B. Contrôle de la stœchiométrie cationique.

Les poudres obtenues après synthèse ont toutes été caractérisées par diffraction des rayons X. Les rapports cationiques Sr/Co et La/Co peuvent être déterminés soit par le contraste du facteur de diffusion en diffraction des rayons X et des neutrons soit par EDS. La diffraction n'est sensible qu'à la partie cristallisée de l'échantillon alors que l'analyse EDS se fait sur toute la matière. L'analyse EDS de La_2CoO_4 sur une zone de $180 \times 140 \mu\text{m}^2$ d'un monocristal poli et placé dans une résine montre une composition homogène, aucune trace d'impureté (pas de carbone dans la limite de la sensibilité) et donne un rapport $\text{La/Co} = 2/0.97(2)$. De plus, chaque monocristal a fait l'objet d'une étude par diffraction des neutrons et/ou des rayons X et chaque fois les affinements ont fourni les taux d'occupation sur les sites cristallographiques (Tableau 2.1). Compte tenu du caractère unique de ces cristaux, nous avons évité les techniques destructrices comme les dosages (titration iodométrique) ou les analyses thermogravimétriques (ATD/ATG). Les rapports cationiques obtenus lors de l'affinement des données de diffraction rayons X sont plus précis compte tenu de la différence de facteur de diffusion du La et du Co par rapport à celui de l'oxygène. Tous ces résultats montrent que ces cristaux sont homogènes en composition et présentent un rapport $\text{La/Co} = 2$ dans la limite des incertitudes.

Pour les monocristaux de la phase brownmillerite le rapport cationique obtenu par diffraction des rayons X est de Sr/Co=1.03(4). Les analyses EDS ont montré sur des cristaux rendus sphériques puis mesurés par diffraction des rayons X un rapport Sr/Co=1.05(5). Il semble donc que les cristaux soient légèrement sous stœchiométriques en Co. Ceci est probablement la conséquence du caractère volatil du cobalt à haute température.

Echantillons	lacoredz	nlacoxc	flacos	glacos
Diffraction des neutrons	2.04(4)	2.02(3)	-	-
Diffraction des rayons X	-	-	2.00(1)	2.01(2)

Tableau 2.1 : Rapports cationiques obtenus par affinement du taux d'occupation du Co par rapport à celui du La en diffraction des neutrons et en diffraction des rayons X.

I.C. Contrôle de la stœchiométrie anionique

Pour contrôler la stœchiométrie en oxygène de la phase brownmillerite lors de la synthèse nous nous sommes basés sur les courbes $x=f(T)$ [97] (Fig. 2.1). De plus une étude par diffraction des rayons X *in situ* sur poudre couplée à des dosages par titration iodométrique a montré le lien entre la stœchiométrie en oxygène et la longueur de l'axe long b [24]. Par conséquent, l'affinement des paramètres de maille mesurés par diffraction des rayons X, nous a permis de remonter au taux d'oxygène. Dans le cas de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, la diffraction des neutrons sur des monocristaux nous a permis d'affiner le taux d'occupation de l'oxygène interstitiel avec une précision de l'ordre de 10%. La valeur obtenue a été comparée à la courbe qui donne la longueur de l'axe c en fonction du taux d'oxygène [49]. Pour tous les cristaux étudiés, ces deux valeurs sont concordantes. Nous avons évité d'utiliser des techniques d'analyse destructrices sur ces monocristaux

La titration électrochimique a été utile pour contrôler et modifier le taux d'oxygène dans les poudres de $\text{SrCoO}_{2.5}$ et notamment pendant les expériences *in situ*. Le courant constant appliqué lors de la réaction permet de compter le nombre d'électrons transférés donc la valence du cobalt et le taux d'oxygène.

I.D. Modification du taux d'oxygène

Les propriétés physiques des oxydes de métaux de transition dépendent fortement de leur état de valence. Souvent, elles sont liées à un état de valence mixte du métal. En effet, du Ti au Cu, ces éléments possèdent plusieurs états d'oxydation stables et relativement proches en énergie. La modification de la valence de M peut se faire soit par intercalation d'oxygène

comme dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ soit par dopage. Il y a tout d'abord le dopage cationique qui consiste à remplacer une partie du La par du Sr ou du Ce comme pour les cuprates mais aussi le dopage anionique par fluorination en remplaçant l'O chargé -2 par du fluor -3 . L'intercalation d'oxygène est la méthode qui nous intéressera plus particulièrement dans cette étude. Nous utiliserons la méthode électrochimique qui permet de changer le taux d'oxygène à température ambiante de façon réversible. La modification de la stœchiométrie anionique peut aussi être modifiée en fonction de T et de la pression partielle $p(\text{O}_2)$. Les paramètres expérimentaux concernant les monocristaux de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ (chapitre 4) dont le contenu en oxygène a été modifié sont présentés dans le tableau 2.2.

I.D.1 L'oxydation et la réduction par méthode électrochimique

I.D.1.(a) La méthode électrochimique

Les deux systèmes étudiés sont caractérisés par la possibilité de modifier le taux d'oxygène par méthode électrochimique à température ambiante. En effet, cette technique utilise le fait que les matériaux sont des conducteurs mixtes avec une conductivité ionique par ion oxygène déjà conséquente à l'ambiante et une conductivité électronique variable selon le matériau. Cette technique était connue et utilisée depuis longtemps notamment pour l'intercalation dans les composés en couches comme le graphite [102] ou les composés AB_2 avec $\text{A}=\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Mo}$ et $\text{B}=\text{S}, \text{Se}$ [103]. Elle a connu un essor remarquable depuis qu'une équipe de l'ICMCB de Bordeaux a montré qu'il était possible de modifier le taux d'oxygène δ dans une pastille de $\text{LaCuO}_{4+\delta}$ par oxydation électrochimique à température ambiante et de rendre ainsi le matériau supraconducteur [5]. Cette découverte a ouvert la voie à de nouvelles possibilités et des travaux ont montré que l'intercalation d'oxygène de manière réversible est possible dans $\text{SrMO}_{2.5}$ avec $\text{M}=\text{Fe}$ et Co ou dans $\text{La}_2\text{MO}_{4.00}$ avec $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$ et Co [5-6]. Jusqu'à présent, seuls ces composés présentent une telle réactivité vis à vis de l'oxygène à température ambiante. Ce phénomène semble tout à fait particulier et on ne comprend pas encore exactement pourquoi l'intercalation est possible dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et pas dans tous les autres cuprates par exemple. Le taux d'oxygène maximum intercalé dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ par cette technique est de $\delta=0.07$, ce qui entraîne un transfert de 0.14 électron. Cette faible quantité d'oxygène interstitiel ne représente que 1 % du nombre total d'atomes dans le cuprate et sera donc difficilement observable par diffraction même avec des neutrons. Au contraire dans le cas de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ pour lequel $\delta_{\text{max}}=0.25$ et plus encore pour $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ dont le $\delta_{\text{max}}=0.5$ représente $\sim 5\%$ de la masse atomique, l'observation des atomes O_{int} dans la maille cristalline

sera facilitée. Puisque la phase brownmillerite admet un transfert de charge très important, ce matériau est une phase clé pour comprendre l'évolution de la structure et des propriétés physiques pendant l'intercalation électrochimique.

Pour pouvoir utiliser la méthode électrochimique, le matériau doit se comporter comme une électrode. Il doit par conséquent être un conducteur mixte ionique et électronique. Leur comportement peut être décrit selon le concept de réaction redox topotactique réversible [104]. Les réactions avec un transfert de charge électron/cation sont plutôt bien connues contrairement à celles mettant en jeu un transfert électron/anion qui sont rares. Pendant la réaction, les électrons sont fournis ou consommés par une réaction chimique ou électrochimique concurrente. Par exemple, l'oxygène entrant dans le réseau de la brownmillerite est fourni par la décomposition électrochimique de l'eau en milieu basique. Selon Schöllhorn [104], quatre conditions sont requises pour l'intercalation d'une espèce « invitée » dans une matrice « hôte ». Il faut tout d'abord des sites suffisamment larges pour accueillir des ions ce qui implique un arrangement de lacunes 1D ou bien des composés en couches. Il faut aussi que la structure de bande soit susceptible de donner ou d'accepter des électrons de manière réversible. De plus, le métal de transition doit avoir plusieurs états d'oxydations proches en terme d'énergie. Enfin, le matériau doit être stable dans l'électrolyte.

Formule \ Méthode		REDUCTION		OXYDATION		
		Zr getter (feuille)		Méthode galvanostatic (i=cste)		
		temps	température	temps	courant	électrolyte
Lacored6	La ₂ CoO _{4.00}	120 heures	900 °C	-	-	-
Lacored4	La ₂ CoO _{4.09}	72 heures	800 °C	-	-	-
Lacored2	La ₂ CoO _{4.12}	48 heures	500 °C	-	-	-
nlaco4ox	La ₂ CoO _{4.15}	-	-	2 mois	50-100 µA	1N NaOH
nlacoxc	La ₂ CoO _{4.20}	-	-	5 mois	50-100 µA	1N NaOH
nlaco6ox	La ₂ CoO _{4.25}	-	-	12 mois	180 µA	1N NaOH

Tableau 2.2: Paramètres expérimentaux et stœchiométries des monocristaux as grown traités par oxydation électrochimique et par réduction avec le Zr. Les stœchiométries indiquées sont issues des affinements des données de diffraction des neutrons.

En ce qui concerne le système SrCoO_{2.5}, la méthode électrochimique permet l'oxydation ainsi que la réduction. Le potentiel électrochimique est suffisamment fort pour passer de façon réversible du degré +III au degré +IV du cobalt. En revanche, Nemudry et al. ont montré que la réduction électrochimique de La₂CoO_{4+δ} en milieu aqueux ne permet pas d'atteindre la

phase complètement réduite $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ [49]. Le potentiel électrochimique de réduction de l'eau $E^0 = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$ en milieu basique est plus bas que celui du couple $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ et il est plus favorable en terme d'énergie de réduire l'eau que le matériau. Une alternative consiste à réaliser la réduction électrochimique en milieux non aqueux (notamment en utilisant le DMSO). Ceci permet d'augmenter le potentiel de réduction de l'électrolyte. Cependant, cette technique est plus difficile à mettre en œuvre puisque la réaction doit être réalisée en boîte à gants.

I.D.1.(b) Le montage à trois électrodes

Le montage utilisé est un dispositif à trois électrodes classique en électrochimie (Fig. 2.2). Dans une cellule, on met notre matériau (électrode de travail) en contact avec un électrolyte. Cette technique permet de contrôler la cinétique de la réaction. En effet, le courant constant i appliqué entre l'électrode de travail et la contre électrode (Pt) impose la durée de la réaction. Si on applique un courant, on mesure en sortie les variations de tension V entre les électrodes de travail et de référence (Ag/AgCl), c'est le mode galvanostatique. Si on applique une tension V , on mesure une variation d'intensité i et c'est de la potentiostatique.

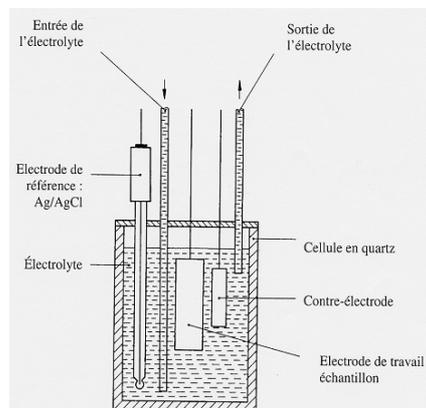


Fig. 2.2 : Représentation schématique du montage à 3 électrodes utilisé dans la méthode électrochimique pour imposer un courant (ou un potentiel) entre l'électrode de travail et la contre électrode et recueillir la variation de tension (ou de courant) entre les électrodes de travail et de référence.

Dans le premier cas, on représente alors la variation de la V de l'électrode de travail en fonction du transfert de charge δ comme sur la figure 2.3. Les régions I et II sont caractérisées par un potentiel $V = \text{constant}$. Or le potentiel $V = \frac{\Delta G}{nF} = \text{constant}$ implique que $G_2 - G_1$ ne varie pas. Le système est alors biphasique avec une phase pour laquelle G_1 diminue et l'autre pour laquelle G_2 augmente. Au contraire dans la région III, $V \neq \text{constant}$ par conséquent $G_2 - G_1$ représente la variation d'une phase unique et non stœchiométrique.

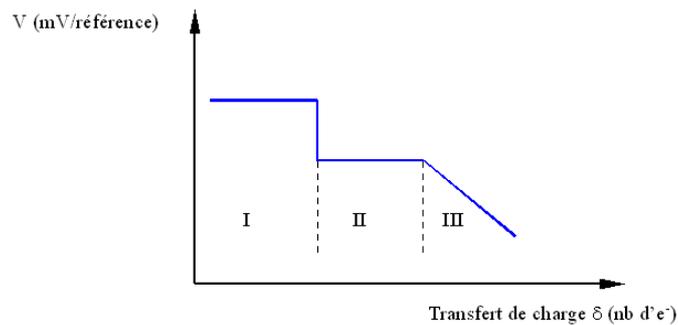


Fig. 2.3 : Représentation schématique d'une courbe $V=f(\delta)$ obtenue pendant une intercalation électrochimique en mode galvanostatique ($i=\text{constante}$).

I.D.1.(c) Le calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène

La méthode électrochimique utilise la diffusion anionique pour modifier le taux d'oxygène dans les oxydes de métaux de transition. Avec le même montage, on peut donc avoir une estimation du coefficient de diffusion des oxygènes [105]. Cette analyse appelée GITT pour « Galvanostatic Intermittent Current Titration Technique » est basée sur la réponse temporelle du système à un pulse de courant de l'ordre de quelques secondes. Cette réponse est composée d'une chute immédiate du potentiel suivie d'une décroissance exponentielle $\eta(t)$. Le coefficient de Diffusion est alors extrait de l'équation 2.1.

$$\eta(t) = \frac{RT}{zF} \times \ln \left(1 + \frac{2I\sqrt{t}}{c_1 F \sqrt{\pi D}} \right) \quad \text{équation 2.1}$$

Le tracé de la droite : $\exp\left(\frac{\eta(t)zF}{RT}\right) - 1 = \frac{2I}{c_1 F \sqrt{\pi D}} \times \sqrt{t}$ permet de calculer la pente qui est fonction de D, de la densité de courant j et de la concentration d'ion c_1 . Nous avons pu ainsi remonter à une valeur approchée du coefficient de diffusion de l'oxygène dans $\text{SrCoO}_{2.5}$.

I.D.2 L'oxydation et la réduction par « chimie douce »

Les critères énoncés par Schöllhorn [104] pour l'intercalation d'ion dans une matrice hôte sont aussi vérifiés dans le cas d'une intercalation chimique. Dans le cas de la brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$, l'oxydation est aussi possible dans un solvant oxydant tel que l'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-). En effet, l'ion ClO^- est réduit en solution avec libération d'oxygène pour oxyder le matériau. De même, la réduction de la perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$ est possible avec un réducteur comme H_2O_2 en utilisant son caractère amphotère. Une trentaine de minutes suffit pour oxyder toute la poudre de $\text{SrCoO}_{2.5}$. Cette réactivité est surprenante puisque, à température ambiante, on transforme un matériau antiferromagnétique et semi-conducteur en une phase métallique et ferromagnétique aussi simplement que cela (Fig. 2.4). De plus, la couleur noire de la poudre de $\text{SrCoO}_{2.5}$ devient bronze après réaction.

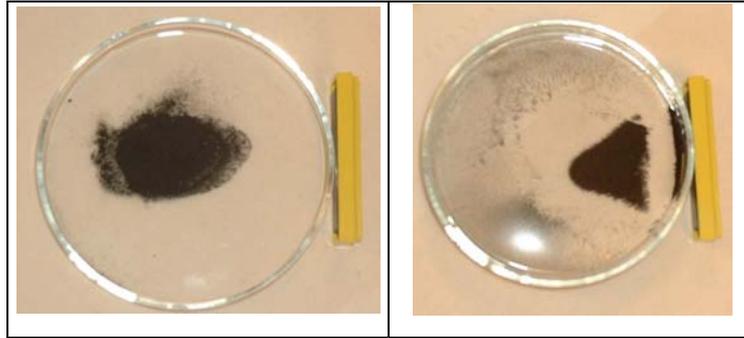


Fig. 2.4 : A gauche, poudre de $\text{SrCoO}_{2.5}$ avant la réaction. Un aimant jaune est posé contre le cristalliseur. A droite, la poudre après réaction avec $(\text{Na}^+, \text{ClO}^-)$, la couleur bronze et le comportement ferromagnétique montrent que la phase finale est $\text{SrCoO}_{3.0}$.

I.D.3 La réduction par Zr : un getter d'oxygène.

Précédemment nous avons cité l'exemple de la réduction électrochimique de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ qui est impossible au delà de $\delta=0.13$ en milieu aqueux [49]. Par conséquent, nous avons utilisé des feuilles de Zr pure (Goodfellow) connu comme *getter* d'oxygène pour la réduction. Le Zr réagit très fortement au contact de l'oxygène à haute température pour donner ZrO_2 dont la stabilité thermodynamique est très grande [106]. Le Zr induit une pression partielle d'oxygène très faible dans l'ampoule en fonction de la température de réaction. Celle ci doit être équilibrée par notre matériau qui par conséquent libère de l'oxygène. Cependant, cette réaction n'est pas un équilibre au sens propre puisque $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ ne peut pas réduire ZrO_2 pour former $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ dans ces conditions. Les réactions sur les monocristaux de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ ont été réalisées dans des ampoules scellées (Fig 2.5) sous vide primaire. Des variations de température relativement douces ont été appliquées pour préserver la qualité cristalline des monocristaux. Pour chaque monocristal réduit, les paramètres thermiques sont présentés dans le tableau 2.2.

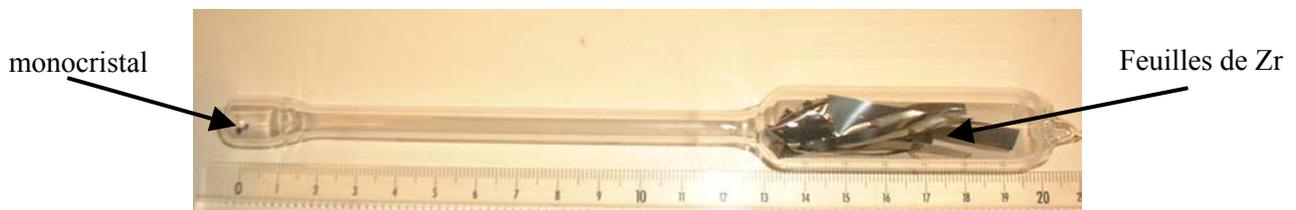


Fig. 2.5 : Photo d'une ampoule scellée sous vide contenant dans la partie gauche le monocristal à réduire et à droite les feuilles de Zr.

II L'apport des méthodes in situ

II.A. Généralités et difficultés

II.A.1 Généralités

Dans le chapitre I.B, nous avons montré l'intérêt de la méthode électrochimique pour le contrôle du taux d'oxygène dans les matériaux. Cette méthode est basée sur la conductivité à la fois électronique et ionique qui coexistent dans quelques matériaux, en l'occurrence des oxydes dans notre cas. Sous certaines conditions, la diffusion des ions au sein de la matrice hôte est possible. Dans le cas de cations de petite taille comme Li^+ , Na^+ , la diffusion est compréhensible. En revanche, la diffusion d'anions aussi gros et aussi chargés que O^{2-} ($r \sim 1.4 \text{ \AA}$) [90] dans des structures denses type perovskite paraît totalement impossible surtout à température ambiante. Cependant, les coefficients de diffusion expérimentaux mesurés à température ambiante dans SrCoO_x [97] ou $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [108] ($D \sim 10^{-11}$ à $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), sont d'ailleurs relativement grand comparés à $D \sim 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ obtenu par extrapolation à 300 K des données haute température du meilleur conducteur d'oxygène $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Lors de l'intercalation d'oxygène dans $\text{SrCoO}_{2.5}$, la structure et les propriétés sont considérablement modifiées du fait du transfert de charge record. Seule le suivi *in situ* de ces changements en fonction du transfert de charge permet d'atteindre les informations sur les mécanismes permettant une telle réaction. Celle ci peut se décrire formellement par :



Les expériences en temps réel nous permettent de suivre les changements, de voir les phases intermédiaires et de remonter aux mécanismes de réaction. A la différence des expériences *in situ* en température qui sont devenues routinières, le suivi de telles réactions demande un gros effort de développement pour optimiser les cellules de mesure. Des expériences similaires ont déjà été réalisées avec la diffraction des rayons X [24,25] et des neutrons [107] notamment pour comprendre la réactivité dans les oxydes ou même dans les piles. Dans ce dernier cas, le dispositif expérimental est tellement lourd qu'ils ne peuvent suivre en diffraction que l'évolution de deux ou trois raies. La diffraction des neutrons est idéale pour trois raisons :

- ✓ Contrairement aux rayons X qui ne pénètre que très peu dans la matière (10 à 100 μm selon l'énergie), les neutrons peuvent traverser plusieurs mm. Ils permettent donc de voir la réactivité du matériau massif sans être perturbé par les phénomènes de surface. Les mesures sont donc faites en transmission alors que l'utilisation des rayons X

impose un dispositif en réflexion (ce qui n'est pas vrai dans le cas des mesures d'absorption : EXAFS).

- ✓ Ensuite, la sensibilité des neutrons aux moments magnétiques est un outil unique pour suivre l'évolution des propriétés électroniques. La corrélation des modifications magnétiques et structurales est essentielle.
- ✓ Enfin, le poids de la longueur de diffusion de l'oxygène dans le facteur de structure est très favorable dans le cas des neutrons pour l'observation des modifications structurales induites par l'oxygène. La variation de contraste par rapport aux rayons X est favorable à la détection de l'O.

De telles expériences nécessitent l'utilisation d'un haut flux pour optimiser la statistique en dépit de l'environnement échantillon, du faible volume diffractant et du faible temps de comptage lié à la cinétique de la réaction.

Alors que la diffraction renseigne sur la périodicité de la structure et sur l'ordre dans l'unité asymétrique. Dans le cas de l'EXAFS (*Extended X-Rays Absorption Fine Structure*), comme pour toute méthode spectroscopique, l'information est sélective concernant l'atome excité. Nous nous sommes placés au seuil K du Co ($E=7.7$ keV) pour suivre l'évolution de sa valence et de son environnement en fonction du transfert de charge. La complémentarité des deux techniques est évidente. La réaction d'oxydation $\text{SrCoO}_{2.5}$ - $\text{SrCoO}_{3.0}$ est particulièrement intéressante à suivre par des expériences *in situ* du fait qu'elle engendre un fort transfert de charge donc des modifications structurales et électroniques conséquentes. Cependant, ces expériences sont uniques et demandent beaucoup de temps et d'essais pour optimiser des cellules en fonction de l'appareil utilisé.

II.A.2 Les difficultés liées à l'optimisation des cellules

Le dispositif expérimental utilisé est un dispositif à trois électrodes. Deux problèmes majeurs apparaissent lorsque l'on place le montage dans le faisceau du spectromètre ou du diffractomètre. Il faut adapter la cellule au rayonnement (pénétration dans l'échantillon, type d'interaction) et à la géométrie de l'appareil de mesure (transmission, réflexion, vertical ou horizontal). Par exemple, la cellule en silice représentée sur la figure 2.6-(a) a demandé de nombreux essais pour atteindre les bonnes dimensions.

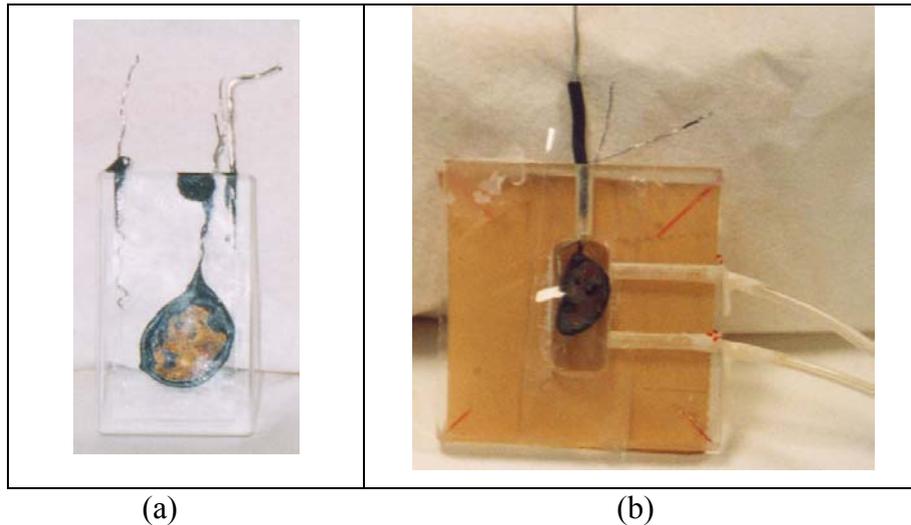


Fig.2.6 : Photographies des cellules utilisées pour les expériences *in situ* de diffraction des neutrons (a) et de diffraction des rayons X (plexiglas) (b).

Toutes les cellules utilisées sont présentées sur les figures 2.6 et 2.7. Sur les cellules, on repère nettement les trois électrodes (1 en Pt, l'électrode de travail et la référence en Ag). Sur la figure 2.6-(a), on voit que la pastille après réaction à la couleur bronze de la phase perovskite cubique $\text{SrCoO}_{3,0}$. Pour les expériences de diffraction, l'électrode de travail constituée d'une pastille du matériau fritté est facilement identifiable (Fig. 2.6). Au contraire l'échantillon utilisé pour l'EXAFS est très petit et apparaît en plus sombre dans la zone rouge (Fig. 2.7-(a)).

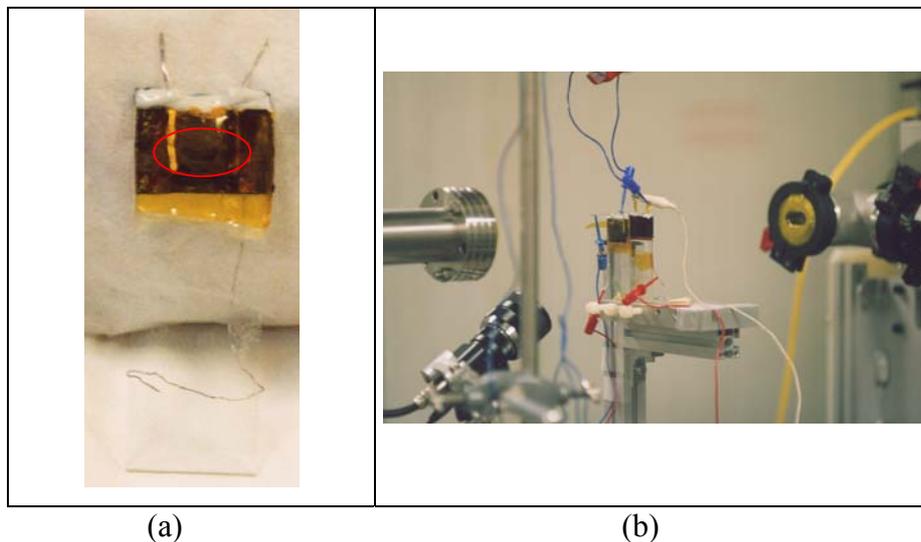


Fig.2.7 : Photographies de la cellule utilisée pour l'expérience *in situ* d'absorption (EXAFS) des rayons X au seuil du cobalt (a) et du montage en transmission avec deux cellules en parallèles sur la ligne BM29 (ESRF, Grenoble). Les photons arrivent par le cylindre de droite et pénètrent dans celui de gauche.(b).

II.A.3 Les difficultés rencontrées pour le traitement des données.

L'expérience EXAFS, n'a pas posé de problème particulier vis à vis de la correction des données. En revanche, tous les diffractogrammes neutrons ont du être corrigés de la contribution de la silice (cellule) et de l'électrolyte (KOD) (Fig. 2.8). Nous avons soustrait une courbe bruit de fond identique pour tous les diffractogrammes. Celle ci a été estimée à la fin de la réaction sur le diagramme de la phase perovskite cubique qui contient beaucoup moins de raie. Pour l'expérience réalisée sur le diffractomètre G6.1, deux collectes ont été nécessaires du fait que le détecteur ne couvre que 80° (2θ) (Fig. 2.8-a). La diffractogramme aux grands angles a été superposé à celui réalisé aux petits angles en respectant la zone de 10° qui leur est commune.

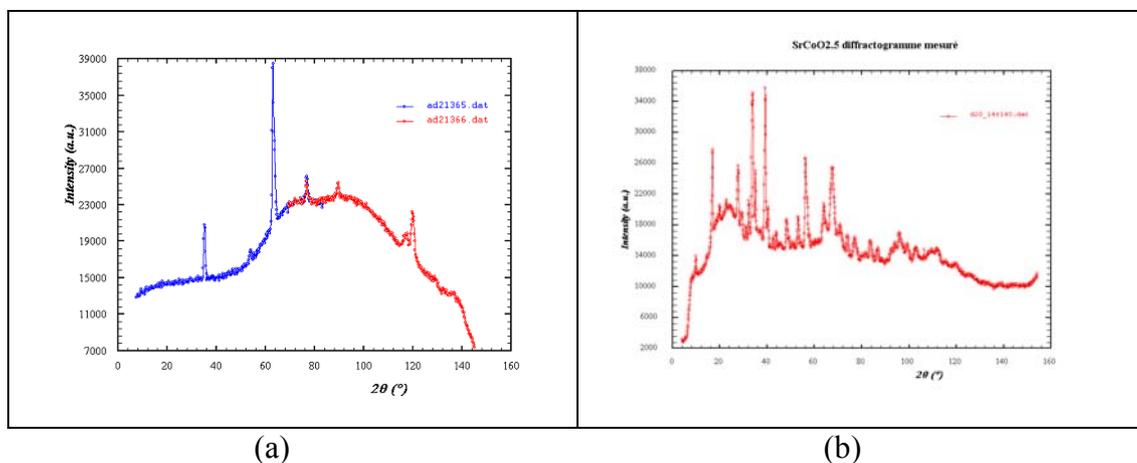


Fig. 2.8 : *Diffractogrammes mesurés sur G6.1 (LLB, Saclay) avec $\lambda=4.74 \text{ \AA}$ (a) et D20 (ILL, Grenoble) $\lambda=1.3 \text{ \AA}$ (b) montrant les contributions de la silice et de l'électrolyte KOD lors des expériences de diffraction des neutrons *in situ*.*

II.B. L'oxydation suivie par diffraction *in situ*

Les expériences de diffraction des neutrons sur poudre ont toutes été réalisées en transmission et l'intensité diffractée collectée dans un détecteur « banane » plus ou moins couvrant (D20, 140° 2θ et G6.1 80° 2θ). Les expériences utilisant les rayons X ont posés plus de problème du fait de la faible profondeur de pénétration des rayons X dans la matière.

II.B.1 Expériences de diffraction des neutrons *in situ*

II.B.1.(a) Diffractomètre haut flux D20 (ILL, Grenoble)

Cet appareil est dédié aux expériences en temps réel. Dans ce but, il est placé proche du réacteur sur un canal thermique et est équipé d'un détecteur banane (filament ^3He) de 1600 canaux qui permet de collecter l'intensité sur 160° avec un pas de 0.1° . La longueur d'onde $\lambda=1.3 \text{ \AA}$ utilisée est accessible grâce à un monochromateur de Cu(200). Le flux important

ajouté au grand détecteur permet d'acquérir des diffractogrammes de bonne qualité en un temps réduit. Nous avons réalisé les électrodes de travail en contactant des pastilles frittées de $\varnothing 13$ mm et d'épaisseur 2 mm à un fil de platine. Deux de ces électrodes ont alors été alignées dans la cellule pour augmenter le volume diffractant donc la statistique. L'oxydation a été réalisée en mode galvanostatique (courant constant). Le transfert des électrons est alors proportionnel au temps et la réponse est enregistrée sous la forme d'un potentiel V entre l'électrode de travail et une référence (Ag/AgCl).

II.B.1.(b) Diffractomètre G6.1(LLB, Saclay), $\lambda=4.74 \text{ \AA}$.

L'appareil G6.1 est un diffractomètre 2-axes installé sur un canal froid et équipé d'un multidétecteur de 400 cellules. La longueur d'onde utilisée $\lambda=4.74 \text{ \AA}$ est très grande pour faire de la diffraction mais elle est nécessaire pour séparer des raies magnétiques de la structure brownmillerite et comprendre ainsi l'évolution du magnétisme en fonction du transfert de charge. Un montage en transmission a été utilisé comme pour l'expérience précédente. On note que l'absorption commence à jouer un rôle à cette longueur d'onde puisque la valeur du coefficient d'absorption linéique (Tableau 2.3) est de $\mu=1.58 \text{ cm}^{-1}$ contre $\mu=0.44 \text{ cm}^{-1}$ pour l'expérience réalisée sur D20 à $\lambda=1.3 \text{ \AA}$. Ce phénomène est principalement lié à la forte absorption du cobalt.

II.B.2 Expérience de diffraction des rayons X *in situ*

La réaction a été suivie par diffraction des rayons X en utilisant la cellule présentée sur la figure 2.6-(b). La cellule a été montée sur le diffractomètre Advanced (Bruker Nonius) équipé avec une anticathode de Cu et un détecteur « Position Sensitive Detector » pour diminuer le temps d'acquisition du diffractogramme. La géométrie θ - θ utilisée permet de garder la cellule toujours horizontale. Du fait de la fluorescence du cobalt avec $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, le bruit de fond est très élevé et les études deviendront encore plus intéressantes dès lors que le détecteur SolX qui discrimine en énergie et donc élimine la fluorescence sera en fonctionnement. Cependant, nous avons construit la cellule électrochimique et montré que l'on peut suivre la réaction d'intercalation *in situ*.

II.C. L'oxydation suivie *in situ* par méthode EXAFS

Afin de suivre l'évolution de l'environnement et de la valence du cobalt au cours de l'intercalation d'oxygène, nous avons réalisé l'oxydation de la brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ dans le faisceau de la ligne BM29 (ESRF) au seuil K du Co. L'expérience a été réalisée en

transmission (Fig. 2.7-(b)) puisque les informations accessibles sont de meilleure qualité notamment pour l'analyse du signal EXAFS. Ce choix a nécessité la construction d'une cellule très fine avec une épaisseur d'électrolyte traversée par le faisceau $< 1\text{mm}$. De plus, le Sr et le Co sont des gros absorbeurs à cette énergie. Par conséquent, il a été impératif de réaliser des électrodes de $30\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La préparation d'électrodes fines et homogènes en épaisseur a été relativement difficile à obtenir. Sur la figure 2.7-(a), l'électrode est entourée de rouge, elle se distingue à travers le film de Kapton par une zone un peu plus sombre. Le montage électrochimique utilisé est un montage à trois électrodes. Le principe de la méthode EXAFS consiste à envoyer des photons sur l'échantillon. Le nombre de photons incidents I_0 et transmis I_1 est mesuré à l'aide d'une chambre d'ionisation (Fig. 2.9). Le logarithme $\log(I_1/I_0)$ correspond alors à l'absorption multipliée par l'épaisseur selon la loi de Beer Lambert (équation 2.7). On a ainsi la mesure de l'absorption de l'échantillon. L'absorption varie en fonction de la longueur d'onde λ de manière discontinue au seuil de l'élément sélectionné. Nous avons donc suivi le saut d'absorption au seuil K du cobalt ($E=7.7\ \text{keV}$) pendant l'intercalation d'oxygène. La durée de la réaction est de 3000 minutes et un spectre est collecté en $\sim 30\ \text{min}$. La résolution est donc de 0.01 électrons échangés par spectre.

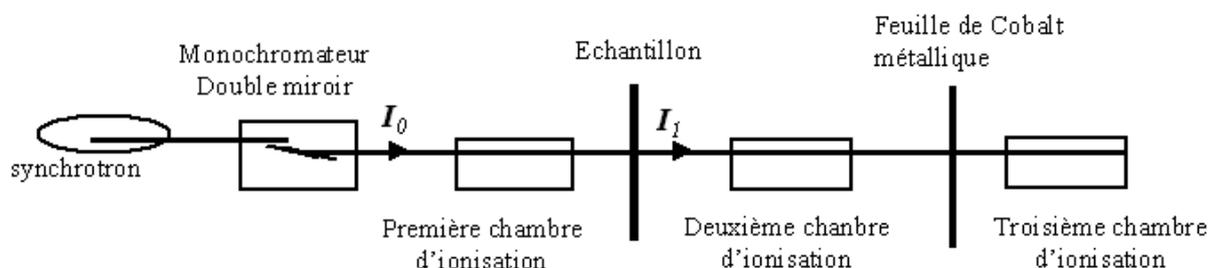


Fig. 2.9 : représentation schématique de la ligne BM29 (ESRF) dédiée aux études EXAFS

III Le maclage dans les monocristaux de $SrCoO_{2.5}$ et $La_2CoO_{4+\delta}$.

III.A. Les structures maclées et leur classification.

III.A.1 Généralités

Idéalement, la symétrie de la phase perovskite ABX_3 est cubique et elle cristallise dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Selon les rayons ioniques des cations A et B notamment dans les oxydes ABO_3 , la structure s'écarte plus ou moins de l'idéalité. Pour certains couples de cations, au delà d'une valeur limite du facteur de Goldschmidt t [9], les contraintes sont trop importantes pour que la structure reste cubique. On a donc une transition de phase avec un

abaissement de symétrie (quadratiques, orthorhombique ou rhomboédrique). De nombreuses phases présentent de telles transitions en fonction de la température. Deux types de transition sont possibles soit elles concernent un faible déplacement des cations comme dans BaTiO_3 , soit une rotation coopérative ou « tilt » des octaèdres [10-11]. Si on travaille avec des monocristaux, on a alors une forte probabilité de se trouver devant un problème de maclage. En effet, l'abaissement de symétrie se caractérise par la perte d'un ou de plusieurs éléments de symétrie. Ce type de maclage est appelé de transition par opposition au maclage de croissance. Selon le principe de Neumann [109], la perte de ces éléments de symétrie est compensée par le maclage puisque l'on passe d'une macle à une autre par l'élément de symétrie perdu (ou élément de maclage). La connaissance de ce dernier est primordiale pour déduire la loi de maclage qui permet de décrire l'orientation d'une macle par rapport aux autres. Le nombre de domaines ou de macles possibles est alors donné par le rapport entre le nombre d'opérateurs de symétrie de la phase haute T et dans la phase basse T.

Le maclage est dangereux puisqu'il provoque une pseudo symétrie qui peut induire en erreur lors de la résolution de structures cristallines. En effet, lorsque les raies des individus se superposent exactement seules les intensités relatives sont différentes de celles de la phase haute symétrie. Il est particulièrement important de résoudre ces structures maclées afin de connaître les différences (les déplacements atomiques ou les rotations de polyèdres) par rapport à la phase haute symétrie. Dans le cas de la phase brownmillerite, la description de la structure réelle, c'est à dire l'existence d'un ordre $Pnma$ ou $I2mb$, passe par la résolution du maclage.

III.A.2 La classification du maclage

La première classification des macles a été introduite avant l'apparition de la diffraction des rayons X. Elle repose sur l'observation des roches minérales et sur la façon dont les individus de maclage se sont développés. La première catégorie regroupe les macles de contact qui ont un plan en commun alors que les macles inter pénétrantes donnent l'impression que les individus ont eu une croissance simultanée l'un dans l'autre. Dans le cas des macles lamellaires, les individus s'empilent en feuillets alternés. Lorsque la taille des domaines est trop petite (100 à 1000 Å) pour qu'ils soient détectés optiquement, on parle de maclage microscopique. Désormais, la classification est basée sur l'observation des plans réciproques et comprend 5 catégories [110].

- **Le maillage non-merohédrique** : Dans ce cas, il n'y a pas de recouvrement totale (signification de mérohédrisme) des raies. On distingue plus ou moins nettement selon les écarts les différents individus. C'est le maillage le plus fréquemment rencontré et on peut parfois intégrer l'intensité des individus séparément.
- **Le maillage mérohédrisme partiel** : Il intervient lorsque il y a une relation fortuite entre des paramètres de maille des individus qui conduit à un recouvrement uniquement pour les second, troisième, ...ième plan.
- **Le maillage mérohédrisme** : L'élément de maillage appartient au système cristallin mais pas à la classe cristalline. Différentes orientations des réseaux directs et réciproques coïncident exactement.
- **Le maillage holohédrique** : L'élément de symétrie est dans ce cas un élément de la classe cristalline. Dans ce type de maillage, le calcul de la structure n'est pas affecté.
- **Le maillage pseudo-mérohédrisme** : C'est le cas assez rare de structures pour lesquelles les paramètres de maille sont très proches d'une symétrie plus haute.

III.B. Le maillage dans les phases $La_2MO_{4+\delta}$.

III.B.1 Description et loi de maillage

Les structures $La_2MO_{4+\delta}$ dérivent de la perovskite et sont quel que soit le métal de transition quadratiques (phase HTT) à haute température (Fig. 1.9). Elles subissent une transition de phase du premier ordre à basse température induite par une rotation coopérative des octaèdres MO_6 (Chapitre 1). La symétrie devient plus basse ; elle est alors orthorhombique. En effet, les paramètres de maille dans le plan (ab) se différencient $a < b$ du fait du tilt des octaèdres. Les monocristaux étant synthétisés à haute température, la symétrie est donc quadratique pendant la croissance. Durant le refroidissement, le cristal subit la transition de phase quadratique-orthorhombique et macle. L'élément de symétrie perdu, à la transition, est le miroir diagonal caractéristique de la phase haute température $I/4mmm$. Ce plan miroir est donc l'élément commun aux deux individus ou élément de maillage. Il n'appartient plus ni au groupe ponctuel ni au système cristallin, par conséquent ce maillage est de type non-merohédrique. On voit d'ailleurs nettement que les individus ne sont pas superposés. La Fig. 2.10 -(a) montre l'effet de la perte du miroir (110) tout en conservant celui parallèle $(1\bar{1}0)$, on dira que ce cristal est une fois maculé et comporte deux individus I et II. Sur le profil de diffraction de la raie (hh0) enregistré en ω scan avec le cristal orienté avec l'axe c vertical (parallèle à ω), on observe deux raies appartenant à I et II (Fig. 2.10-(b)) alors que celui de la raie $(h\bar{h}0)$ ne

contient qu'une seule raie. La perte du miroir ($1\bar{1}0$) lors de la transition entraîne un maillage double qui conduit à 4 individus (Fig. 2.10-(c)). Les profils de diffraction des raies $(hh0)$ et $(h\bar{h}0)$ comportent alors 3 raies (Fig. 2.10-(d)) dont l'intensité est répartie en 25%-50%-25% si les individus ont le même volume. Sur le profil du cristal deux fois maillé, les deux satellites (pas au sens incommensurable du terme) $(220)_I$ et $(220)_{II}$ sont décalés d'un angle $\omega=2\Delta$ (Δ étant l'orthorhombicité) alors que les raies $(2\bar{2}0)_{III}$ et $(2\bar{2}0)_{IV}$ sont superposées. L'orthorhombicité Δ est liée aux paramètres de maille a et b selon l'équation 2.2.

$$\Delta = \arctan\left(\frac{a}{b}\right) - \arctan\left(\frac{b}{a}\right) \quad \text{équation 2.2}$$

Ces monocristaux maclés présentent un intérêt particulier puisque l'écart angulaire 2Δ mesuré entre les raies satellites sur un ω scan de $(hh0)$ mesure qualitativement l'angle de tilt des octaédres MO_6 donc renseigne sur les contraintes présentes dans le cristal et sur le taux d'oxygène intercalé.

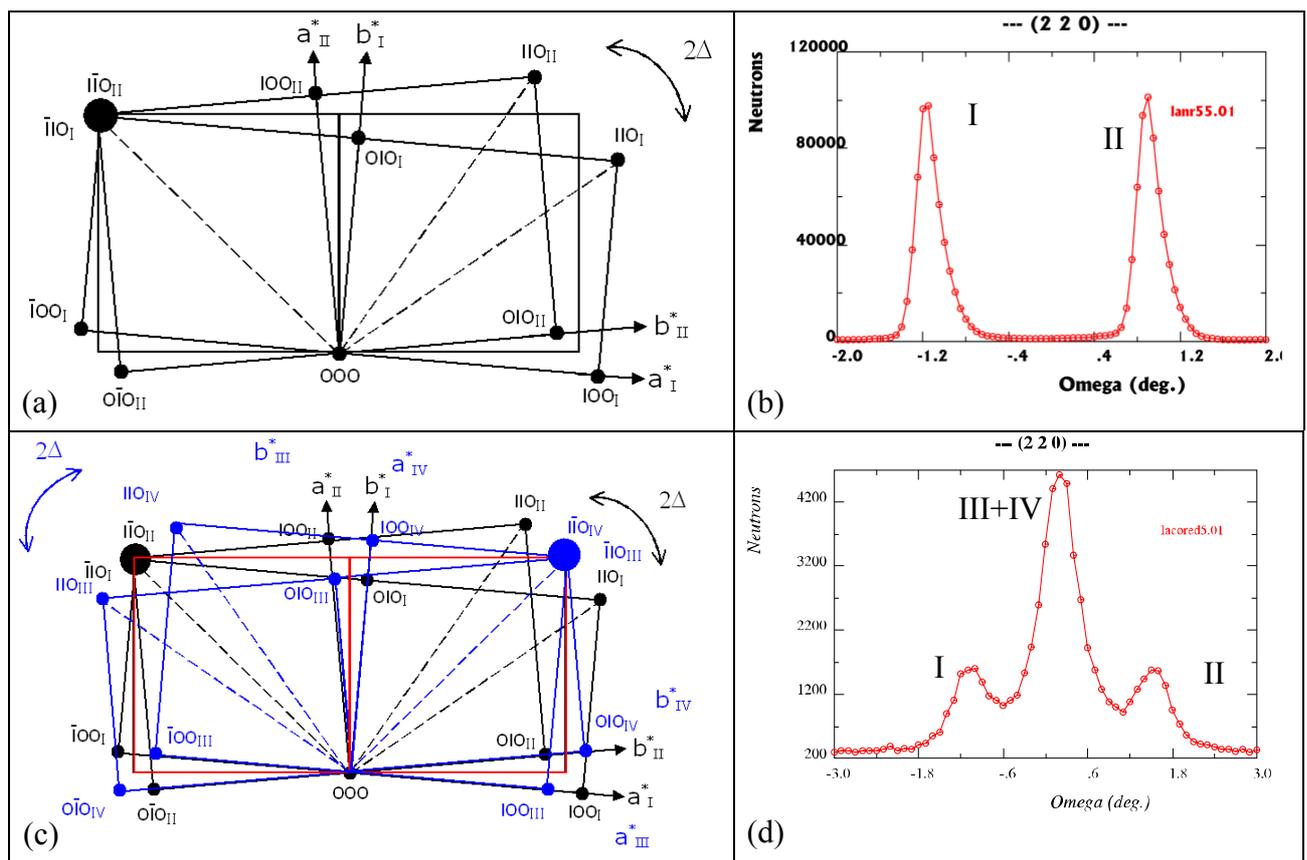


Fig. 2.10 : Schéma du maillage dans les phases La_2MO_4 montrant l'effet de la perte du plan miroir (110) (a) et des deux plans miroir (110) et $(1\bar{1}0)$ (c) sur la répartition des raies de Bragg dans le réseau réciproque. L'angle 2Δ est mesuré sur le profil des raies $(hh0)$. En (b), Profil d'une raie type $(hh0)$ (monocristal une fois maillé) correspondant au schéma (a). En (d) Profil d'une raie type $(hh0)$ (monocristal deux fois maillé) correspondant au schéma (c).

L'évolution de ce paramètre en fonction du taux d'oxygène et de la température va nous permettre de suivre de façon instantanée les transitions de phase. Le calcul du facteur de structure d'une raie générale (hkl) s'écrit comme suit compte tenu de la loi de maillage :

$$I_{tot} = a_I * I(h,k,l)_{BmabI} + a_{II} * I(h,k,l)_{AbmaII} + a_{III} * I(h,k,l)_{BmabIII} + a_{IV} * I(h,k,l)_{AbmaIV}$$

$$I_{tot} = a_I * I(hkl)_{BmabI} + a_{II} * I(hkl)_{BmabII} + a_{III} * I(khl)_{AbmaIII} + a_{IV} * I(khl)_{AbmaIV}$$

$$I_{tot} = (a_I + a_{II}) * I(hkl)_{BmabI} + (a_{III} + a_{IV}) * I(khl)_{AbmaII} \quad \text{équation. 2.4}$$

$$a_I + a_{II} + a_{III} + a_{IV} = 1 \quad \text{équation. 2.5}$$

les coefficients a_i représentent la fraction volumique de la macle i .

III.B.2 Paramètre des mesures de diffraction

Dans le cadre de la diffraction des neutrons sur les monocristaux de $La_2CoO_{4+\delta}$, nous avons étudié des cristaux deux fois maclés à une exception près. En effet, nous avons obtenu par chance un cristal non maclé après un traitement thermique. Pour tous les cristaux maclés les paramètres de maille ont été obtenues après centrage de 6 à 12 raies, typiquement des raies (hh0) (hhl) (00l). Ces raies présentent l'avantage d'avoir un fort maximum (Fig. 2.10-(d)) centré sur le paramètre de maille moyen $\frac{a+b}{2}$. Par conséquent, le centrage fournit les paramètres de maille moyens de la phase quadratique $F4/mmm$. Cependant, on peut recalculer les paramètres réels à l'aide de l'équation 2.2 et de la valeur de l'orthorhombicité Δ . Dans le cas d'un cristal non maclé, le centrage des raies uniques conduit automatiquement aux paramètres de la maille réelle. La mesure des cristaux maclés se fait toujours avec les paramètres a et b moyens pour que le scan de la raie soit centré sur le barycentre. Les raies étant trop larges et pas assez séparées pour intégrer distinctement les individus, il faut donc les intégrer en même temps donc se placer au milieu. Pour la mesure les paramètres importants sont l'ouverture du détecteur ponctuel et la largeur du scan. Si ces paramètres sont mal ajustés, l'intensité risque d'être coupée et elle manquera lors de l'affinement. Ces paramètres sont rassemblés dans l'annexe A.

III.C. Le maillage plus complexe dans les phases $SrCoO_{2.5}$.

III.C.1 Description et loi de maillage

Dans le système $SrCoO_{3.0-\delta}$, la phase cubique n'est stable qu'au dessus de 990°C. A cette température, correspond une pression partielle d'oxygène, telle que la stœchiométrie est proche de $SrCoO_{2.5}$ donc une phase cubique déficitaire en oxygène. L'agitation thermique très

élevée à cette température, permet aux atomes d'oxygène de se déplacer librement et de garder statistiquement une symétrie cubique. Lors de la trempe, on observe une transition de phase depuis la phase cubique déficitaire en oxygène vers la phase orthorhombique, les atomes d'oxygène sont figés de façon à former des plans d'octaèdres CoO_6 et des plans de tétraèdres CoO_4 . La symétrie passe de cubique à orthorhombique avec perte d'éléments de symétrie. Lorsque le premier monocristal de $\text{SrCoO}_{2.5}$ a été mesuré sur un diffractomètre 4 cercles équipé d'un détecteur CCD, l'observation des plans réciproques $(hk0)^*$, $(h0l)^*$ et $(0kl)^*$ a montré qu'ils apparaissent identiques du point de vue de la métrique. Au vue de la figure 2.11, la symétrie semble cubique avec un paramètre de maille $a_{\text{brown}}=a_{\text{perovs}}*4$. Cependant, les rapports entre les intensités ne correspondent pas du tout à une symétrie cubique et le facteur R_{int} qui traduit l'équivalence des raies équivalentes en $\text{Pm}\bar{3}m$ atteint une valeur proche de 20%. La disposition des raies reflète une symétrie cubique mais les intensités contredisent cette hypothèse, ce monocristal montre donc une pseudo-symétrie cubique. La maille $a_{\text{brown}}=a_{\text{perovs}}*4$, $b_{\text{brown}}=a_{\text{perovs}}*4$, $c_{\text{brown}}=a_{\text{perovs}}*4$ sera par conséquent la maille de mesure. On se trouve dans le cas d'un maillage de transformation par opposition au maillage de croissance cristalline.

D'après la diffraction sur poudre, on connaît la relation qui lit les paramètres de maille de la phase brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ à ceux de la phase perovskite SrCoO_3 . La transformation se fait selon les relations :

$$a_{\text{brown}}=a_{\text{perovs}}*\sqrt{2} \quad b_{\text{brown}}=4*a_{\text{perovs}} \quad c_{\text{brown}}=c_{\text{perovs}}*\sqrt{2} \quad \text{équation 2.6}$$

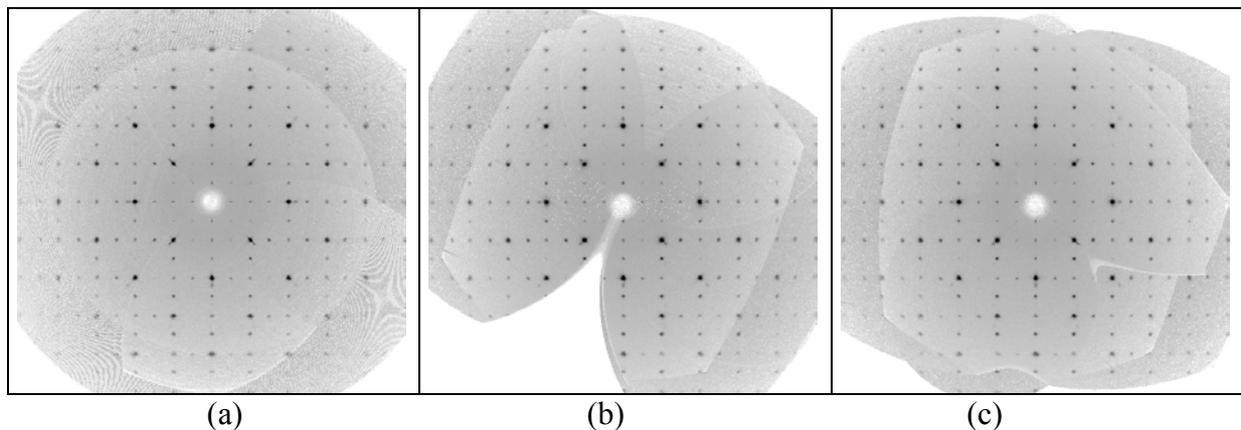


Fig. 2.11-(a) : reconstruction des plans réciproques $(hk0)^*$. (b) : $(h0l)^*$. (c) : $(0kl)^*$

Ayant perdu les axes 3 caractéristiques de la phase haute symétrie cubique, il est possible de placer l'axe $b_{\text{brown}}=4*a_{\text{perovs}}$ indifféremment selon les trois axes cubiques (Fig. 2.12). Ensuite, les paramètres a_{brown} et c_{brown} sont proches, il peuvent donc croître sans distinction à 45° par rapport à la maille perovskite dans le plan perpendiculaire à b_{ortho} . Comme dans le cas de La_2CoO_4 , les miroirs diagonaux (symétrie quadratique) ont disparu. Le groupe $Pm\bar{3}m$ de la phase haute température contient 48 opérateurs de symétrie alors que le groupe $Pnma$ n'en contient que 8. Dans le cas d'un maillage mérohédrrique, on aurait donc $\frac{48}{8}=6$ individus de maillage. Cependant, comme pour le cobaltate de lanthane, le maillage est non mérohédrrique à cause de la perte du miroir diagonale. Ce problème comprend donc $2 \times 6 = 12$ individus qui se réduisent à six pour le traitement du fait des superpositions. On note que, dans le cas d'un monocristal non centrosymétrique, le traitement doit être fait avec 24 individus. Ceux ci peuvent croître indépendamment et sont reliés cristallographiquement par les éléments de symétrie perdus lors de la transition cubique-orthorhombique. Les matrices données dans le figure 2.12 décrivent l'orientation des individus 2 à 5 par rapport à celle de l'individu 1.

III.C.2 La mesure et le traitement des données

III.C.2.(a) La mesure sur les différents appareils

La grande difficulté dans l'étude des cristaux maclés réside dans la collecte des intensités intégrées. D'une part le maillage non mérohédrrique implique une non superposition des raies qui disperse l'intensité en ω et en 2θ dans l'espace réciproque sur une zone angulaire plus large autour de la position de Bragg. Il est donc primordial de recueillir toute l'intensité diffractée en choisissant de façon adéquate les paramètres expérimentaux. D'autre part, la collecte de toutes les raies nécessite la mesure dans la maille moyenne souvent plus grande. Dans le cas de la brownmillerite (chapitre 3), la maille de mesure est 8 fois plus grande. L'obtention d'un jeu d'intensité complet et non contaminé nécessite un soin tout particulier lors de la mesure quel que soit le diffractomètre utilisé, qu'il soit équipé d'un détecteur ponctuel ou bi dimensionnel. Dans le cas du détecteur ponctuel, il est important d'orienter les cristaux sur le diffractomètre pour que tous les individus se trouvent dans le plan de diffusion pendant la mesure. De plus, le choix du diaphragme situé devant le détecteur est cruciale puisqu'il fixe l'ouverture angulaire. En effet, un rapide calcul à partir des paramètres de maille montre que pour $2\theta=60^\circ$ l'écart angulaire entre des raies (800) (maille $Pnma$) est supérieur à 1.2° . Un diaphragme trop petit peut donc couper une partie de l'intensité diffractée. C'est un compromis puisque un grand diaphragme implique un bruit de fond plus

important. Les nouveaux diffractomètres équipés de détecteur 2D permettent d'éviter ces problèmes puisque l'intensité est récoltée sur une image beaucoup plus large que les raies. Cependant, des problèmes majeurs interviennent pour l'intégration des intensités notamment dans le cas de la brownmillerite pour laquelle la maille est grande les raies sont inhomogènes. Nous avons donc mesuré un même cristal sphérique ($\varnothing 0.15$ mm) de $\text{SrCoO}_{2.5}$ sur 3 appareils.

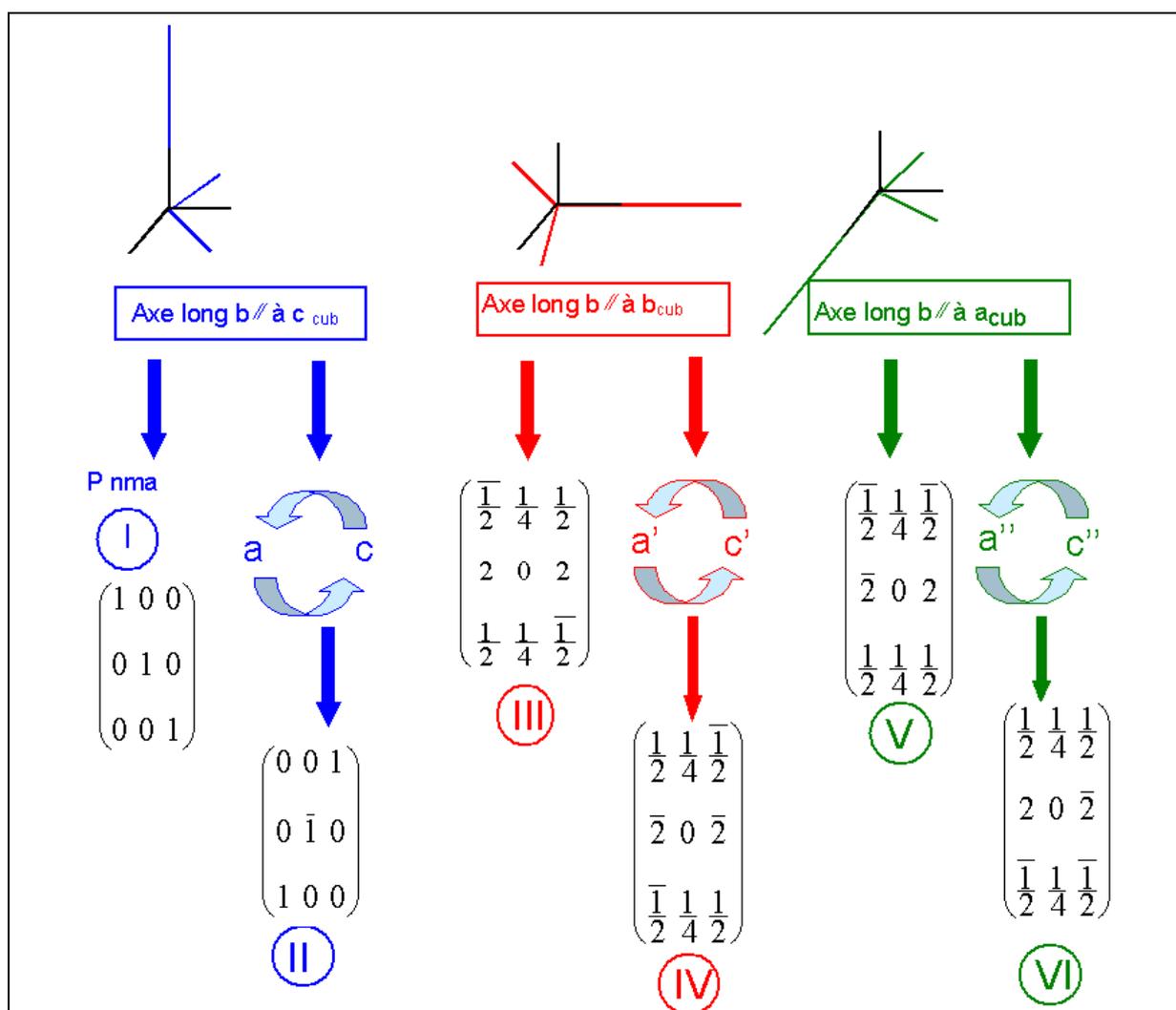


Fig. 2.12 : Schéma représentant les différents individus de maillage avec les matrices qui permettent de décrire le passage d'un individu à l'autre dans l'espace directe.

i L'utilisation du CAD4 (Nonius)

Le diffractomètre classique CAD4 (Nonius), équipé d'un détecteur ponctuel (scintillation) a été utilisé comme référence par rapport aux nouveaux appareils équipés de détecteur bidimensionnel. En effet, cet appareil est le seul qui permette d'enregistrer les profils de raie et de contrôler de bout en bout la mesure. L'enregistrement se fait en mode ω ou ω - 2θ scan. La collecte a été réalisée en ouvrant les fentes au maximum devant le détecteur (horizontal 6

mm et vertical 4 mm) pour enregistrer toute l'intensité diffractée dans le détecteur. Cette fente permet de collecter l'intensité sur un angle de 2° devant le détecteur. Les paramètres de maille ont été obtenus après l'affinement de la matrice d'orientation sur 25 raies. La mesure des raies a été réalisées dans la maille moyenne de symétrie pseudo cubique centrée P avec les paramètres de maille $4a_{\text{cub}} \times 4a_{\text{cub}} \times 4a_{\text{cub}}$. Compte tenu de la durée de la mesure, une stratégie de collecte est absolument nécessaire pour optimiser le temps. Il est donc conseillé de mesurer avec un temps de comptage modéré les taches fortes (celles du sous réseau de la perovskite de maille a_{cub}) et un temps plus long pour les raies de surstructure. L'intégration et les corrections Lorentz-polarisation ont été réalisées avec le logiciel xcad4 [112].

ii L'utilisation du Kappa CCD (Nonius)

Actuellement, la grande majorité des nouveaux diffractomètres monocristaux sont équipés d'un détecteur bidimensionnel. L'utilisation de ces détecteurs a permis de diminuer de façon considérable la durée de l'enregistrement et d'augmenter le flux. En effet, ces instruments permettent d'enregistrer en même temps plusieurs raies sur une seule image (jusqu'à une centaine pour les grandes mailles). Contrairement au CAD4 qui enregistre uniquement la raie qui traverse la sphère d'Ewald, le détecteur 2D collecte l'intensité de toutes les raies qui sont en position de réflexion lorsque le cristal tourne d'un angle de l'ordre de 1° . Le gain en temps est alors considérable. L'autre atout de cette technologie est un gain en intensité. En effet, le détecteur est placé à une distance plus faible du cristal ($dx_{\text{min}}=25$ mm contre 150 mm pour un détecteur ponctuel) et il bénéficie d'une meilleur collimation.

Le détecteur utilisé sur le diffractomètre Kappa CCD est une caméra CCD (*Charge Coupled Device*). Les rayons X arrivent sur un écran fluorescent qui émet avec des longueurs d'onde dans le domaine du visible. Ces photons sont alors transformés sous forme de paires électron-trou au niveau d'une puce. Cette dernière doit être refroidie en permanence pour garder un rapport signal sur bruit raisonnable. La taille de la puce ne dépassant pas 2.5 cm, un réseau de fibres optiques guident la lumière et permet aussi d'augmenter la surface sensible du détecteur.

iii L'utilisation de l'IPDS Image Plate (Stoe)

Toujours dans le but de comparer les diffractomètres au niveau de la mesure des cristaux maclés, un second diffractomètre équipé d'un détecteur bi-dimensionnel de type « Image Plate » (IPDS, Stoe) a été utilisé pour mesurer le monocristal de $\text{SrCoO}_{2.5}$.

Alors que la caméra CCD utilise un « chip », l'image plate est basée sur le principe des anciens films. L'écran est formé d'une couche de BaCIF dopé par des ions Eu^{2+} , ce matériau

garde l'information relative aux quanta de rayons X au niveau des centres colorés. Un laser désexcite ces centres qui émettent alors des quanta de lumière visible. Les écrans sont de taille tout à fait variable de 18 cm à 30 cm. Cette technologie engendre un faible niveau de bruit mais nécessite un temps d'exposition environ deux fois plus élevé que dans le cas des caméras CCD. Un écran aussi large dans le cas de l'IPDS est un avantage du point de vue de la collecte puisqu'il couvre environ 70° (2θ) sur une image par contre l'encombrement qu'il génère limite ses mouvements. Dans le cas de la caméra CCD, le détecteur qui est plus petit et plus rapide en terme d'acquisition, peut se déplacer aisément et bénéficie des mouvements du goniomètre 4-cercles pour couvrir tout l'espace réciproque.

III.C.2.(b) La phase d'intégration.

Dans le cas d'un cristal maillé, la mesure doit être faite de telle sorte que l'on collecte les raies de toutes les macles tout en connaissant les individus qui contribuent à une raie mesurée. Avec les diffractomètres actuels, la collecte des intensités ne pose plus de véritable problème. En revanche, la phase d'intégration pose beaucoup plus de difficultés sur les nouveaux diffractomètres. Dans la majorité des cas, cette phase se passe très bien mais dès que le cristal s'éloigne un peu de l'idéalité comme pour les cristaux maillés par exemple, des problèmes complexes surviennent. En effet, les raies sont inhomogènes et souvent élargies en ω et en 2θ . Dans le cas du diffractomètre IPDS, l'intégration des intensités n'a posé aucun problème puisque le logiciel découple la partie affinement des paramètres (forme et taille des boîtes d'intégration) (en rouge sur la Fig. 2.13-(b)) de l'intégration proprement dite. Une seule tentative aura suffi pour intégrer toutes les raies.

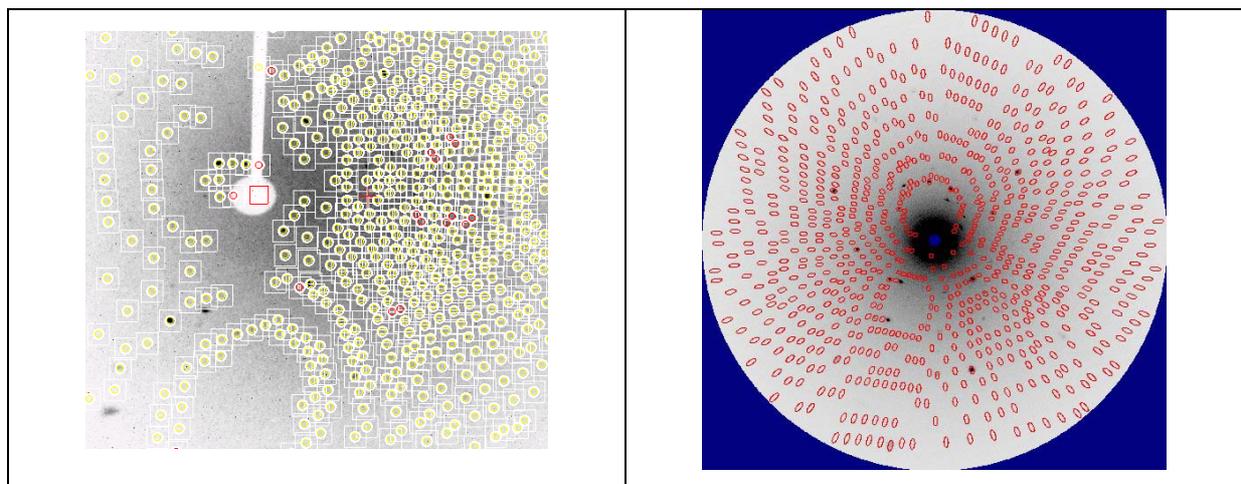


Fig. 2.13 : Images des boîtes d'intégration sur un diffractomètre à détecteur 2D pour le Kappa CCD (Nonius) en (a) et pour l'IPDS (Stoe) en (b).

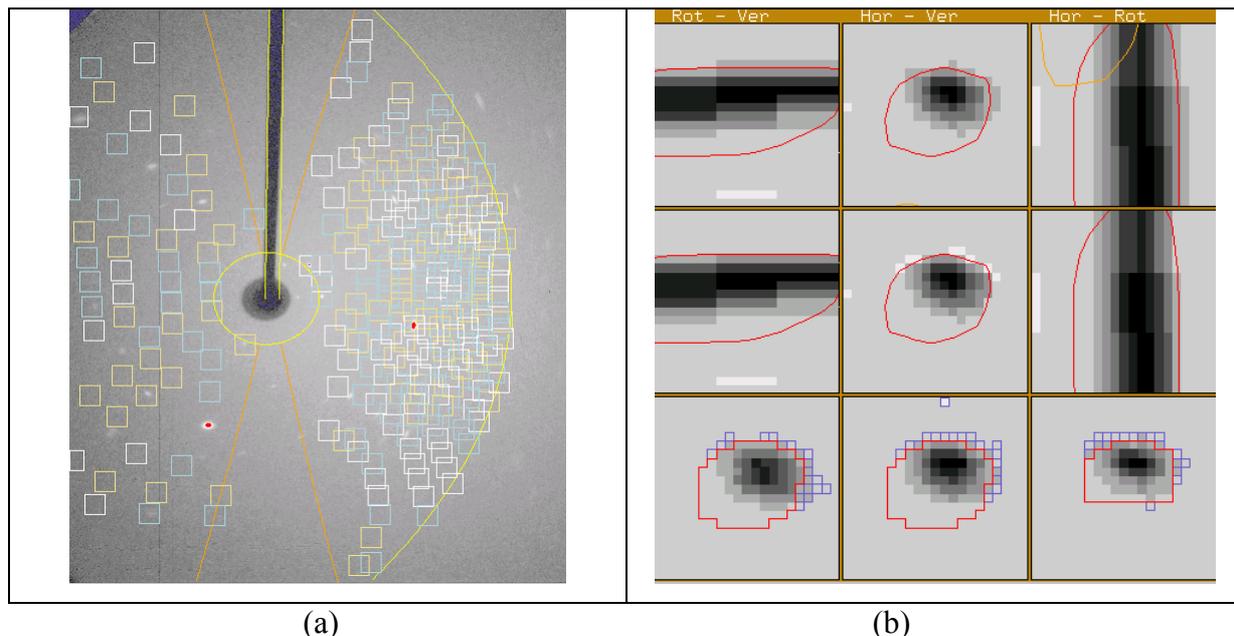


Fig. 2.14 : Images des boîtes d'intégration sur un diffractomètre à détecteur 2D Kappa CCD (Nonius) avec le logiciel EvalCCD qui permet de déformer les boîtes d'intégration. En (a) l'image avec la position des taches. En (b), l'ajustement de la forme et de la taille des boîtes.

Au contraire, le logiciel *Denzo* [113] commercialisé avec le Kappa CCD affine les paramètres de maille, la mosaïcité en même temps que l'intégration. De plus, le logiciel est écrit avec des critères de rejet qui élimine les boîtes d'intégration qui se touchent. Sur l'image prise lors de l'intégration (Fig. 2.13-(a)), on voit des taches en rouge qui vont être éliminées. Cette image n'a pu être obtenue qu'en diminuant ces critères de rejet. Sinon, vu la densité de boîtes on comprend que de très nombreuses taches seraient rejetées. Avec le diffractomètre Kappa CCD, il est possible d'utiliser un logiciel nommé *EvalCCD* [114], spécialement conçu pour les cas de structures maillées et modulées. Bien que certains paramètres pour modifier la forme et la taille des taches (Fig. 2.14-(b)) soient un peu mystérieux, l'intégration se passe aussi bien que pour le diffractomètre IPDS Stoe puisque la phase d'intégration est séparée de l'affinement des paramètres de maille et de la détermination de la forme des boîtes.

III.C.3 La correction d'absorption sphérique

L'interaction des neutrons et des rayons X avec la matière est très différente. Dans le cas des rayons X, elle est forte et basée sur l'interaction avec le nuage électronique des atomes. Au contraire, pour les neutrons, elle est faible mis à part pour certains éléments comme l'H, le B, ... Il en résulte, en première approximation, que l'absorption des neutrons est proportionnelle à la longueur d'onde alors que pour les rayons X, μ/ρ varie comme λ^3 . Dans le tableau 2.3,

nous avons récapitulé quelques valeurs de coefficient d'absorption linéique qui ont été calculées pour les expériences des chapitres 3 et 4.

Coefficients d'absorption linéique μ (cm^{-1})	Neutrons			Rayons X		
	$\lambda=0.83 \text{ \AA}$	$\lambda=1.30 \text{ \AA}$	$\lambda=4.74 \text{ \AA}$	$\lambda=0.33 \text{ \AA}$	$\lambda=0.79 \text{ \AA}$	$\lambda=1.00 \text{ \AA}$
$\text{La}_2\text{CoO}_{4.2}$	0.18	-	-	26	260	480
$\text{SrCoO}_{2.5}$	0.28	0.44	1.58	-	280	-

Tableau 2.3 : Coefficients d'absorption linéique de $\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.2}$ en diffraction des neutrons et des rayons X pour différentes longueurs d'onde utilisées dans les chapitres 3 et 4.

$$\text{Pour une } \lambda \text{ donnée, } I = I_0 \exp(-\mu \times x) \quad \text{équation 2.7}$$

En diffraction, il est parfois difficile de séparer les problèmes d'extinction et d'absorption. Afin de faire la meilleure correction d'absorption possible, nous avons utilisé des monocristaux sphériques de diamètre aussi réduit que possible. Cette sphérisation a été réalisée à l'aide d'un moulinet dans lequel on insuffle de l'air et dont les parois sont recouvertes de papier abrasif. Le diamètre maximal de la sphère est donné par la loi de Beer Lambert (équation 2.7). Dans notre cas, les cristaux de La_2CoO_4 ont un diamètre de 0.14 mm alors que pour $\text{SrCoO}_{2.5}$ le diamètre minimal est de 0.15 mm. En dessous de cette limite, les cristaux ont tendance à casser. Une mauvaise prise en compte de l'absorption peut entraîner des conséquences dramatiques. En effet, à l'occasion d'une expérience de diffraction des rayons X en utilisant le rayonnement synchrotron, nous avons observé pour un cristal de \varnothing 0.18 mm que des raies Friedel n'apparaissent déjà plus identiques avec une longueur d'onde $\lambda=1.0 \text{ \AA}$ alors que elles le sont pour la troisième harmonique $\lambda=1/3=0.33 \text{ \AA}$ (Fig. 2.15). Le tableau 2.3 montre l'augmentation très importante de μ en fonction de la longueur d'onde dans le cas des rayons X. De plus, l'absorption est différente selon le volume de l'individu. Par conséquent, on observe des profils non identiques entre des raies Friedel. Cette expérience n'est bien sûr accessible qu'en utilisant un synchrotron. L'utilisation de l'harmonique $\lambda/3$ a été particulièrement chanceuse. En effet, le seuil K du Lanthane se situe à $\lambda=0.318 \text{ \AA}$, c'est à dire à une énergie juste un peu plus forte que l'énergie des photons incidents. Ce phénomène aurait été beaucoup moins visible si la troisième harmonique nous avait conduit de l'autre côté du seuil (μ/ρ multiplié par 4).

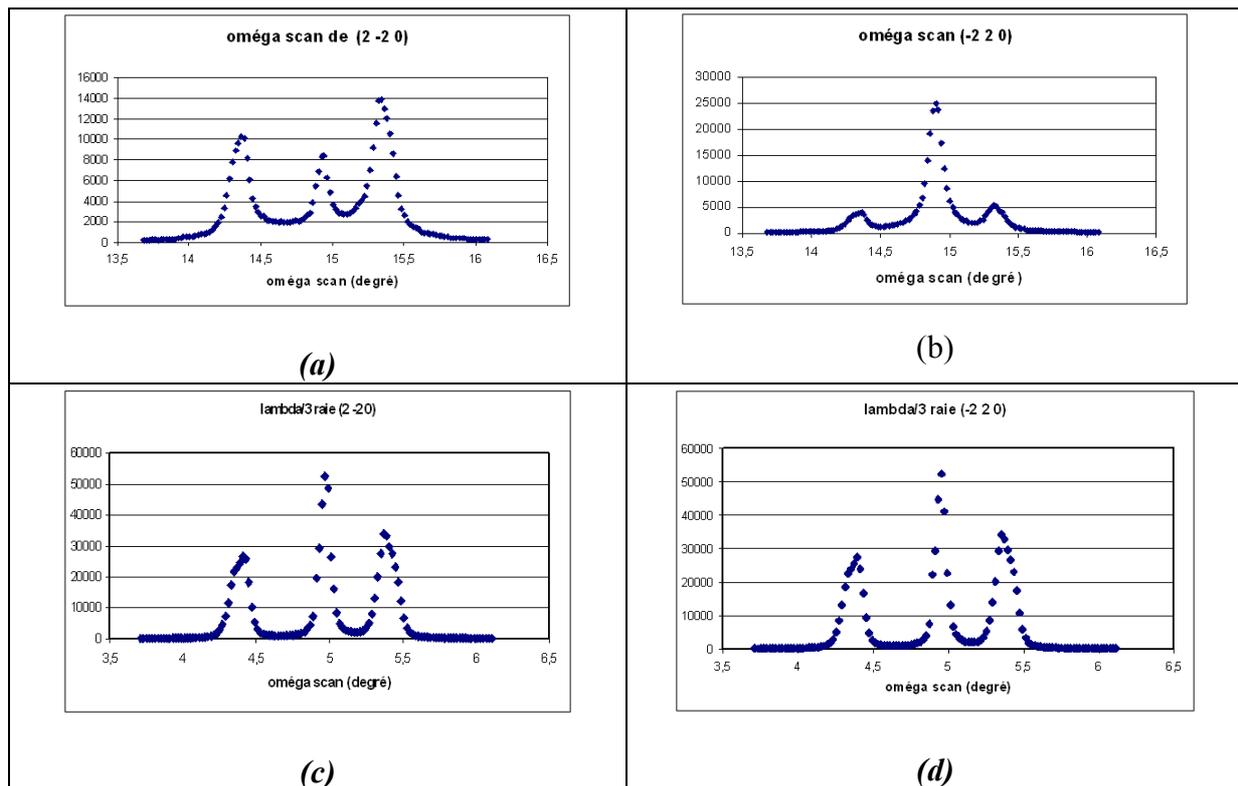


Fig. 2.15 : Effet cumulé du maillage et de l'absorption sur un monocristal sphérique de $La_2CoO_{4+\delta}$. Les profils mesurés par diffraction des rayons X au synchrotron LURE sur W22 montre que pour $\lambda=1.0 \text{ \AA}$ ($\mu=480 \text{ cm}^{-1}$), les raies Friedel ne sont plus identiques (a) et (b) alors que pour $\lambda=0.33 \text{ \AA}$ ($\mu=26 \text{ cm}^{-1}$), elles sont identiques (c) et (d)

III.C.4 L'affinement de la structure

Dans le cas de la brownmillerite, la connaissance des relations qui lient les six individus de maillage permet de calculer le facteur de structure $F(hkl)_i$ des différents individus contribuant à la raie mesurée. Les indices de Miller des six individus sont calculés à partir de ceux de la raie mesurée à l'aide des matrices (espace réciproque) suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Individu 1} &: \begin{pmatrix} -0.25 & 0 & 0.25 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0.25 & 0 & 0.25 \end{pmatrix} & \text{Individu 2} &: \begin{pmatrix} 0.25 & 0 & 0.25 \\ 0 & -1 & 0 \\ -0.25 & 0 & 0.25 \end{pmatrix} & \text{Individu 3} &: \begin{pmatrix} -0.25 & 0.25 & 0 \\ 0.25 & 0.25 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \text{Individu 4} &: \begin{pmatrix} 0.25 & 0.25 & 0 \\ -0.25 & 0.25 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \text{Individu 5} &: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.25 & 0.25 \\ 0 & -0.25 & 0.25 \end{pmatrix} & \text{Individu 6} &: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.25 & 0.25 \\ 0 & -0.25 & 0.25 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

L'intensité de la raie mesurée (hkl) sera alors la somme des contributions de chaque individu. On peut écrire le carré du facteur de structure F_{hkl}^2 qui est proportionnel à l'intensité intégrée de la raie (hkl) mesurée comme :

$$F_{\text{tot(hkl)}}^2 = a_I * F_{h1k1l1}^2 + a_{II} * F_{h2k2l2}^2 + a_{III} * F_{h3k3l3}^2 + a_{IV} * F_{h4k4l4}^2 + a_V * F_{h5k5l5}^2 + a_{VI} * F_{h6k6l6}^2$$

$$a_I + a_{II} + a_{III} + a_{IV} + a_V + a_{VI} = 1 \quad \text{équation 2.9}$$

Dans l'affinement structural, au facteur d'échelle général s'ajoute 6 facteurs d'échelles liés par la relation 2.9 et qui représentent la fraction volumique de chaque macle. L'affinement des coefficients a_i de chaque individu i nous renseigne sur la répartition volumique des individus. Cette information est directement corrélée à la répartition en domaines dans le monocristal qui est d'ailleurs particulièrement importante pour la compréhension de la réactivité dans ces composés.

IV La₂MO₄ : une structure partiellement désordonnée

IV.A. Le désordre dans La₂MO_{4+δ}

IV.A.1 Au niveau des octaèdres MO₆

A température ambiante, la symétrie des phases stœchiométriques La₂MO_{4.00} avec M=Cu, Ni, Co est orthorhombique et elles cristallisent dans le groupe d'espace *Bmab* et respectivement *Abma* à cause du maillage que nous avons expliqué dans le paragraphe précédent. La résolution des structures montre que les octaèdres sont tous inclinés dans la direction [110]_{HTT} par rapport à la phase haute température quadratique notée HTT. Il est possible d'intercaler dans ces structures en couche de l'oxygène sur un site interstitiel constitué par quatre oxygènes apicaux (Fig. 1.10). L'oxygène induit alors un écartement des oxygènes apicaux qui produit une distorsion locale du site par augmentation de l'inclinaison des MO₆. Cette distorsion apparaît pour des valeurs aussi faibles que $\delta=0.02$ et provoque la disparition des raies de surstructure de type non F ainsi que des raies magnétiques. La périodicité tri dimensionnelle (3D) des tilts des octaèdres MO₆ est donc détruite et la structure est partiellement désordonnée dans ces plans. Ce désordre s'ajoute au maillage qui implique la superposition des axes a et b. Par conséquent, la symétrie de ces structures est pseudo-quadratique *F4/mmm*. Les distances calculées reflètent donc cette effet de moyenne. Toutes les résolutions structurales dans le groupe *F4/mmm* donnent donc des distances moyennées selon a et b. Au contraire, nous montrerons par la suite que deux cristaux ont permis la résolution de la structure réelle puisque l'un est monodomaine et l'autre n'est pas désordonné.

IV.A.2 La position et l'ordre des oxygènes interstitiels

La position précise de l'oxygène interstitiel (O_{int}) dans cette structure a toujours été sujet à discussion notamment du fait de la faible quantité d'oxygène intercalé et parce que les

structures ont bien souvent été résolues par diffraction des neutrons sur poudre. Cette technique donne beaucoup d'informations mais les recouvrements ou bien la présence de phases non stœchiométriques ne permettent pas de donner avec précision la position de l' O_{int} . Cette information est néanmoins essentielle pour caractériser les distances $O_{ap}-O_{int}$ ou bien comprendre la diffusion des oxygènes dans cette structure à l'ambiante. L'étude des phases fortement dopées que seul le système au cobalt permet d'atteindre peut nous fournir des informations essentielles sur la localisation des O_{int} . Dans ce but, nous utiliserons à la fois les techniques d'affinement classiques mais aussi une méthode de calcul de la densité nucléaire dans la maille par la Méthode du Maximum d'Entropie (MEM).

IV.B. Méthodes pour décrire la structure réelle

IV.B.1 La diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons sur monocristal est la meilleure technique pour étudier ce type de désordre dans les solides. Contrairement au cas des rayons X, le facteur de diffusion [118] de l'oxygène $b_O=5.8$ fm est intermédiaire entre ceux du La ($b_{La}=8.24$ fm) et du cobalt ($b_{Co}=2.49$ fm) ce qui conduit à une très bonne sensibilité vis à vis de l'oxygène. De plus, la mesure sur le diffractomètre 5C2, installé sur un canal de neutrons chauds au réacteur ORPHEE à Saclay, permet d'atteindre une courte longueur d'onde $\lambda=0.830$ Å. Par conséquent, les mesures sur 5C2 permettent de recueillir l'intensité diffractée aux grandes valeurs de $\sin\theta/\lambda$ donc d'atteindre une très bonne résolution. En effet, le neutron interagit avec le noyau des atomes (quasiment ponctuel) et comme la transformée de Fourier d'un objet ponctuel est étendue dans l'espace réciproque, le facteur de diffusion b est constant et la diffusion des neutrons est encore importante aux grandes valeurs de $\sin\theta/\lambda$. C'est pour cette raison que les neutrons sont favorables pour l'étude des systèmes désordonnés. Les paramètres instrumentaux utilisés dans le chapitre 4 sont rassemblés dans l'annexe A. Du fait de l'orthorhombicité Δ , des ω scan assez large ($>3^\circ$) ont été réalisés.

IV.B.2 La Méthode du Maximum d'Entropie (MEM)

IV.B.2.(a) Apports de cette technique

Nous avons donc choisi d'étudier le système $La_2CoO_{4+\delta}$ par diffraction des neutrons sur monocristal en utilisant le diffractomètre 5C2 (Saclay). La diffraction sur monocristal permet d'éclater de manière 3D les raies de Bragg dans l'espace réciproque contrairement à une projection 1D en diffraction des poudres. Le non recouvrement des raies qui en découle et la très bonne résolution en $\sin \theta/\lambda$ sont des avantages pour l'utilisation de la Méthode du

Maximum d'Entropie (MEM). Des calculs avec la MEM ont alors été réalisés à partir des données issues des affinements classiques. Ces derniers ont été menés jusqu'à obtenir le meilleur modèle possible typiquement avec des valeurs de facteur d'accord $R-F^2 < 4\%$. L'intérêt majeur de la MEM réside sur le fait qu'elle ne requiert aucun modèle structural et qu'elle prend en compte les intensités nulles. Seules les données partiellement phasées, les erreurs et le pouvoir diffractant $F(000)$ sont entrés dans le programme. Le calcul indépendant de tout modèle atomique permet d'aller au delà de la description sphérique (harmonique) des atomes. Dans ce sens, elle se rapproche d'une description anharmonique des déplacements atomiques. Après les calculs, la MEM permet de reconstruire des plans de densité nucléaire avec un bruit de fond bien inférieur à celui observé dans les cartes de Fourier différence qui sont limitées par les effets de troncature dans l'espace réciproque. L'utilisation de cette méthode de calcul est donc certaine pour l'observation du désordre au niveau des oxygènes apicaux ainsi que pour la localisation précise des oxygènes interstitiels dans la maille.

IV.B.2.(b) Principe de la MEM

Cette technique de calcul est issue de la recherche en astronomie et est largement utilisée dans le milieu de la photographie. Son développement dans le milieu de la cristallographie date de années 1990 [115-116]. Elle est basée sur une théorie probabilistique qui est construite pour donner, dans une situation déterminée, la distribution de probabilité de densité électronique (en rayons X) et nucléaire (en neutrons) la plus probable et la plus partielle. La distribution la plus probable en accord avec les intensités observées est celle qui possède la plus forte valeur « d'entropie » H dont la définition est donnée par l'équation 2.10.

$$H = - \sum_{\text{pixels}} \rho \times \ln\left(\frac{\rho}{\tau}\right) \quad \text{équation 2.10}$$

La maille unitaire est divisée en pixels de même taille. ρ est la distribution de densité calculée alors que τ est une densité de distribution contenant les informations déjà connues comme le $F(000)$. Cette formule montre l'analogie avec celle de l'entropie thermodynamique S (équation 2.11).

$$S = k \bullet \ln(\Omega) \quad \text{équation 2.11}$$

IV.B.2.(c) Validité de cette technique de calcul

Pour valider l'emploi de ce calcul, nous avons comparé les résultats de différents affinements à ceux obtenus par MEM. La figure 2.16 montre la représentation de l'oxygène apical obtenue par affinement anisotrope (a) et anharmonique (b) avec le logiciel *Jana2000*[117] ainsi que les reconstructions par MEM du plan de densité nucléaire $z=0.17$ de l'oxygène apical dans le

plan (ab) à partir d'un modèle sans O_{ap} ($R-F^2 > 30\%$) (c) et à partir du modèle complètement résolu avec les deux positions de O_{ap} et $R-F < 4\%$ (d). On voit très nettement sur les figures b, c et d que la densité nucléaire existe dans la direction $[110]$ par rapport à la maille rouge. Par conséquent, la MEM ne nécessite pas un modèle complet et elle se rapproche d'une description anharmonique.

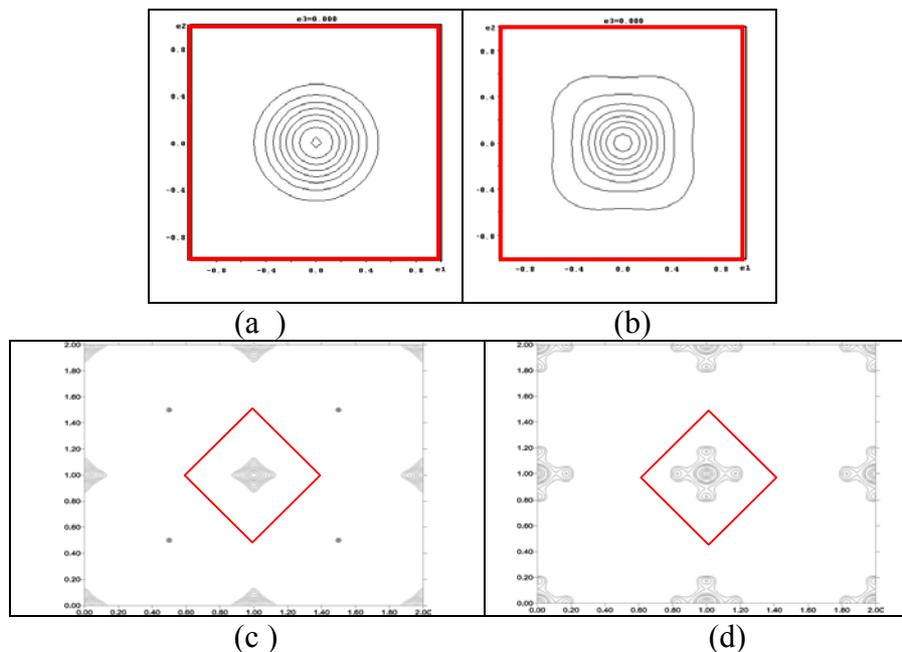


Fig. 2.16: Représentation de la forme de l'oxygène apical O_I dans le plan (ab) issue de l'affinement des paramètres thermiques anisotropes (a) ou anharmoniques (ordre 6) en (b) avec le logiciel Jana2000[117]. (c) et (d) sont issues de la Méthode du Maximum d'Entropie. (c) en partant d'un modèle sans oxygène apical avec un $RF^2 > 30\%$. (d) en partant du modèle affiné avec $R-F < 4\%$ Le rectangle rouge montre l'orientation des axes a et b dans la maille moyenne $F4/mmm$.

V La croissance cristalline dans un four à image

V.A. Généralités sur le four à image

Les monocristaux ont été synthétisés en utilisant la méthode de la zone fondue dans un four à image (Fig. 2.17-a). Ce type de four est basé sur la focalisation de l'énergie lumineuse sur une zone de quelques millimètres à l'aide de miroirs elliptiques. Les températures atteintes dans cette zone peuvent être supérieures à 2000°C . L'autre particularité provient du très fort gradient de température qui existe entre la zone de focalisation de la lumière et le reste de l'enceinte. Un barreau du matériau fritté (Fig. 2.17-b) est alors fondu dans la zone chaude. Les mouvements de translation verticaux permettent de déplacer lentement le barreau (de l'ordre du mm à l'heure) à travers la zone chaude (Fig. 2.17-c). Le matériau est alors fondu puis il

refroidit en cristallisant lorsqu'il s'éloigne de cette zone. Un autre avantage de cette technique réside dans l'absence de contamination.

V.B. La croissance de monocristaux de SrCoO_{2.5}.

Après avoir synthétisé la poudre de la phase brownmillerite (paragraphe I.A.1), nous avons essayé de faire croître des monocristaux de cette phase. Dans un premier temps, nous avons rempli un creuset en Pt (température de fusion ~1600°C) avec de la poudre de SrCoO_{2.5} que nous avons placé dans le four à image. La tension d'alimentation a été montée jusqu'à obtenir la fusion du composé (la température de fusion a été évaluée à 1400°C par ATG). Ensuite, le creuset a été sorti lentement de la zone chaude pour abaisser la température et ainsi faire croître des cristaux. Ensuite, l'ensemble a été trempé dans l'azote liquide. Nous avons pu extraire quelques monocristaux du creuset et broyer une partie pour l'analyser par diffraction des rayons X sur poudre. Le résultat a montré que la phase présente correspond à la brownmillerite.

La seconde étape a consisté à obtenir un barreau monocristallin. La poudre de SrCoO_{2.5} a été mise en forme sous forme d'un barreau fritté qui a été monté sur un tube d'alumine (Fig. 2.17-b). Cependant, il ne nous a pas été possible de faire croître de cristaux de taille supérieure à quelques millimètres du fait de la nécessité de tremper le cristal pour obtenir la phase brownmillerite conformément au diagramme de phase (Fig. 1.5). Deux monocristaux de taille 5×5×8 mm³ ont ainsi pu être cristallisés. Des morceaux ont alors été testés par diffraction des rayons X. Ils montrent des profils de raie satisfaisants compte tenu du maclage. Le profil de la raie (080) (par rapport à la maille de mesure) réalisé en ω scan montre plusieurs raies et une largeur à mi-hauteur de 0.7° par raie (Fig. 2.18).

V.C. La croissance d'un barreau de la phase La₂CoO_{4+δ}.

La poudre synthétisée par la méthode chimie du solide et développée dans le paragraphe I.A a été mise en forme sous la forme d'un barreau monocristallin par fusion dans un four à image par le Dr G. Dalhène au laboratoire LPCES de l'Université Paris Sud. De nombreuses tentatives ont montré que les cristaux sont réduits à l'état de poudre après une exposition prolongée à l'air probablement à cause de trace de La₂O₃. On souligne la difficulté rencontrée lors de cette synthèse et sa non reproductibilité surprenante.

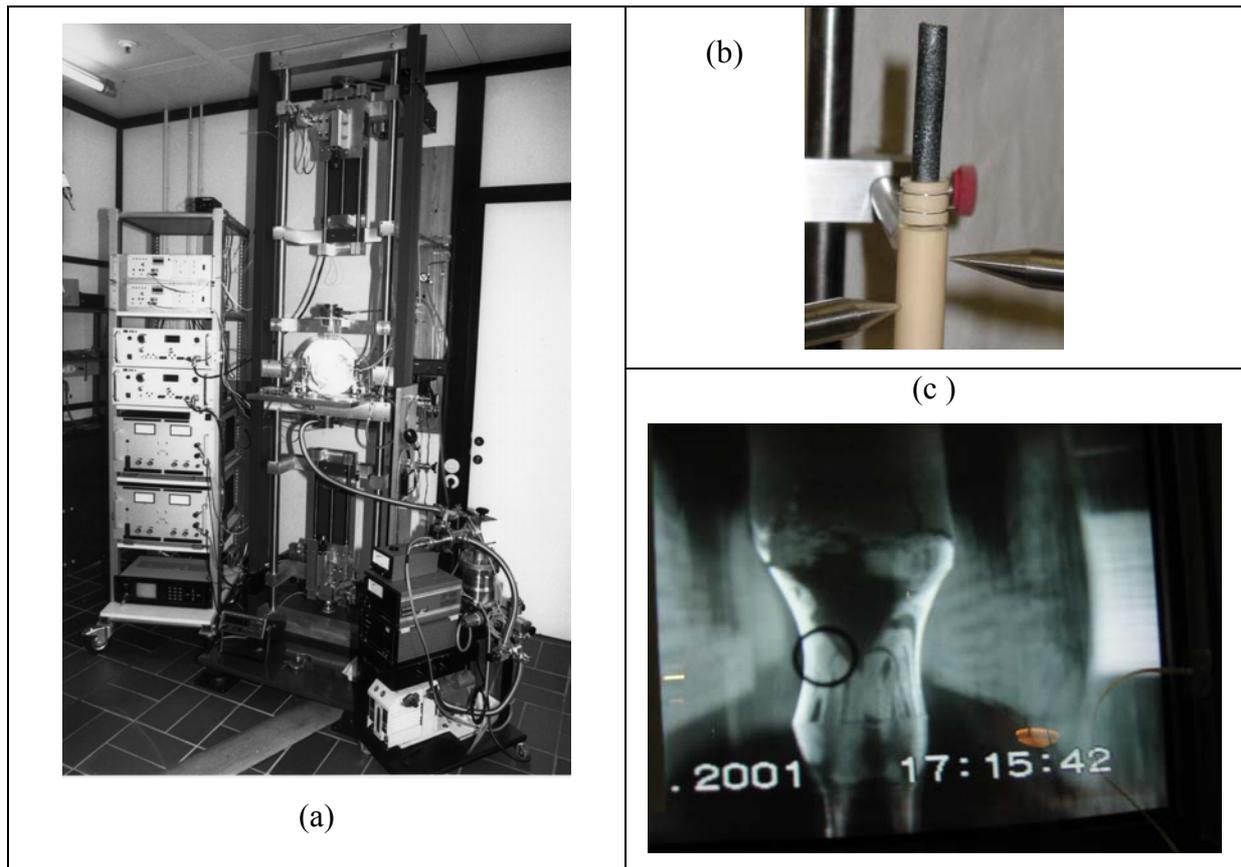


Fig. 2.17 : Photographies du four à image de l'Université de Marburg utilisé pour la synthèse du monocristal $\text{SrCoO}_{2.5}$ (a), du barreau fritté de $\text{SrCoO}_{2.5}$ avant la fonte (b) et de la zone fondue (c).

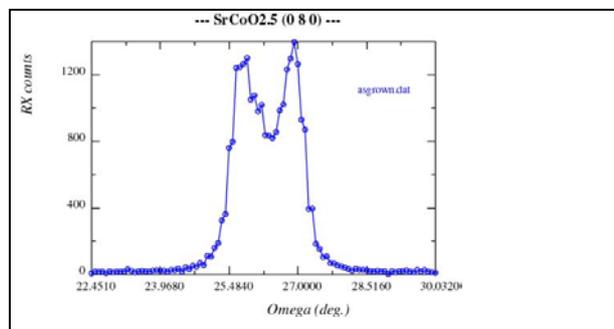


Fig. 2.18 : Profil de la raie (080) d'un monocristal $\text{SrCoO}_{2.5}$ sphérique $\varnothing.15$ mm mesuré par diffraction des rayons X sur le diffractomètre CAD4.

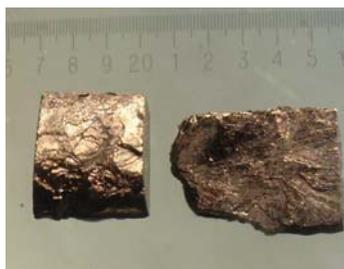


Fig. 2.19 : Image obtenue en microscopie optique des monocristaux $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ (à gauche) et d'une moitié de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ (à droite)

VI Mesure des propriétés physiques

VI.A. La mesure de la résistivité absolue

Les mesures de résistivité électrique dans les matériaux $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$ ont été réalisées soit sur des pastilles frittées soit sur des monocristaux. Ces derniers permettent d'accéder à l'anisotropie de la conductivité qui est une donnée importante dans les matériaux fortement bi-dimensionnels comme La_2CoO_4 . La méthode 4 point ou von der Pauw a été retenue pour s'affranchir des résistances de contact. L'appareillage est constitué d'un cryogénérateur (Fig. 2.20-b) qui permet d'atteindre une température de 8 K sans hélium liquide. Pour la mesure, les échantillons sont montés sur un porte échantillon (Fig. 2.20-a) et fixés à l'aide d'une pâte isolante électrique et conductrice thermique. Les contacts ont été réalisés à l'aide d'une laque d'argent. La modélisation des courbes $\rho=f(T)$ a été réalisée pour les plus

hautes température dans le modèle thermiquement activé tel que : $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$.



Fig. 2.20 : Photographies du porte échantillon avec un monocristal monté et prêt pour une mesure de $\rho=f(T)$ (à gauche) et de l'appareillage utilisé pour réaliser les mesures de résistivité en température (à droite).

VI.B. Les mesures magnétiques

VI.B.1 Généralités sur le magnétisme.

Les matériaux étudiés présentent tous des propriétés physiques remarquables (conductivité ionique, ...) et tout particulièrement le magnétisme. En effet, le cobalt présente plusieurs degrés d'oxydation de +II à +IV proches en terme d'énergie. Le cobalt existe dans plusieurs configurations électroniques données. La réponse magnétique de nos matériaux varie en fonction de T et du champs appliqué H mais surtout du taux d'oxygène δ intercalé. Les interactions dominantes sont généralement à courte portée et se limitent donc aux premiers

voisins. Cette interaction est décrite par l'hamiltonien de Heisenberg dans lequel J_{ij} représente l'intégrale d'échange et \vec{S}_i, \vec{S}_j les spins sur les sites i et j :

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

Lorsque $J_{ij} > 0$, les spins sont parallèles et on observe une mise en ordre ferromagnétique des spins en dessous de T_c alors que si $J_{ij} < 0$, la mise en ordre est antiferromagnétique et les spins antiparallèles. Au sein du matériau, il y a compétition entre l'interaction d'échange et l'anisotropie magnétique (normalement plus faible). Dans le cas d'un composé ferromagnétique, la mise en ordre parallèle des spins intervient en dessous de la température de Curie T_c . Au dessus de cette limite, le matériau a un comportement paramagnétique type Curie-Weiss qui peut être décrit par l'expression :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - T_c)}$$

Pour les composés antiferromagnétiques, la mise en ordre se fait de façon antiparallèle sur deux sous réseaux A et B pour T inférieur à la température de Néel T_N . L'expression de la susceptibilité pour $T > T_N$ est donnée par l'expression suivante. Θ_p (< 0) est la température de Curie paramagnétique.

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{2C}{(T + \Theta_p)}$$

La constante de Curie C permet de remonter au moment magnétique effectif dans la phase paramagnétique. Cette valeur renseigne sur la configuration électronique du cobalt. Généralement, les ions magnétiques sont séparés par des ions diamagnétiques comme les oxygènes. L'interaction directe est alors faible et elle se fait plutôt selon un mécanisme de superéchange [93-94,119]. La règle d'Anderson prédit que plus l'angle métal-oxygène-métal est proche de 180° plus l'interaction d'échange sera forte. Dans certains composés, une faible composante ferromagnétique peut apparaître dans la direction perpendiculaire aux spins si ils ne sont pas rigoureusement parallèles. Ce phénomène se nomme « spin canting » et est dû à un couplage antisymétrique qui intervient notamment par un terme nommé Dzyaloshinsky-Moriya dans l'hamiltonien. Ce type de comportement est observé dans les composés La_2MO_4 à cause d'un tilt des octaèdres MO_6 .

VI.B.2 La diffraction des neutrons sur poudre

Grâce au moment magnétique nucléaire du neutron, la diffraction des neutrons sur poudre comme sur monocristal est une très bonne sonde de la structure magnétique des matériaux. En effet, le moment du neutron interagit avec le spin de l'atome magnétique (composante L et S du moment total J). Le nuage électronique n'étant pas ponctuel, la forme du facteur de diffusion magnétique décroît très rapidement en $\sin\theta/\lambda$ et on admet qu'au delà de 0.5 \AA^{-1} , il n'y a plus de contribution magnétique. La mesure de la position des raies magnétiques permet d'obtenir la maille magnétique qui est identique ou bien plus grande que la maille nucléaire. De plus, la mesure des intensités intégrées permet d'affiner des modèles de structure magnétique. Bien souvent, la symétrie élevée (cubique ou quadratique) ne permet pas de déterminer de façon univoque la direction du moment magnétique.

VI.B.3 Les mesures par susceptométrie (SQUID)

Dans le cadre d'une collaboration avec le Dr W. Treutmann de l'Université de Marburg, un magnétomètre SQUID (Quantum Design) a été utilisé pour les mesures de l'aimantation en fonction de la température ($1.5 < T < 300 \text{ K}$) et du champs magnétique H appliqué ($0 < H < 5.5 \text{ T}$). Ces mesures nous ont permis de déduire l'évolution de la susceptibilité $\chi=f(T,H)$ et de calculer toutes les constantes physiques relatives aux propriétés du matériau. Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux orientés dans le cas de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ et sur des poudres pour $\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{3.0}$. Ces mesures sont en tout point complémentaires des mesures de diffraction des neutrons.

Chapitre 3. Le Système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$

L'étude du système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ en fonction de T et de δ nécessite une connaissance approfondie des phases extrêmes, la brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ et la perovskite cubique $\text{SrCoO}_{3.0}$. Nous avons donc étudié la structure de ces phases par diffraction des neutrons sur poudre. En effet, les neutrons ont une grande sensibilité au niveau de l'oxygène et la problématique de la structure brownmillerite se situe justement au niveau des tétraèdres CoO_4 . Le fort transfert de charge mis en jeu lors de l'intercalation électrochimique d'oxygène dans $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ génère des modifications très importantes tant au niveau de la structure que des propriétés physiques. Le taux d'oxygène δ varie tel que $0 < \delta < 0.5$ et entraîne une augmentation de la valence du cobalt de +III à +IV. Les différences structurales sont induites par la mise en ordre des atomes ou des lacunes d'oxygène. Les propriétés physiques s'en trouvent alors complètement modifiées. Dans la seconde partie, nous verrons comment l'utilisation de techniques complémentaires de diffraction et de spectroscopie permet de suivre *in situ* la réactivité. Ainsi, l'évolution de la structure et des propriétés électroniques a été étudiée en fonction de δ pendant l'oxydation électrochimique. Ces expériences sont les seules qui permettent d'observer les phase intermédiaires et de remonter aux mécanismes mis en jeu au cours de la réaction. Enfin, la synthèse des premiers monocristaux de la phase brownmillerite a rendu possible l'utilisation de la diffraction des rayons X et des neutrons sur monocristal. Les avantages de cette technique (chapitre 2) seront utilisés pour étudier la structure réelle et son évolution au cours d'un cycle oxydation réduction. De plus, la résolution du maillage dans les cristaux $\text{SrCoO}_{2.5}$, souvent considérée comme un obstacle, nous a permis de disposer d'un outil supplémentaire pour l'étude de la réactivité.

I Etude par diffraction des neutrons sur poudre

I.A. La phase brownmillerite $SrCoO_{2.5}$

Une poudre de brownmillerite $SrCoO_{2.5}$, préparée par synthèse à haute température, a été mesurée à 293 K sur le diffractomètre 3T2 au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay) avec une longueur d'onde $\lambda=1.22 \text{ \AA}$. La symétrie est orthorhombique et les paramètres de maille obtenus par affinement dans le groupe $Pnma$ sont $a=5.4668(8)\text{\AA}$, $b=15.753(2)\text{\AA}$ et $c=5.5610(10)\text{\AA}$. Des études ont précédemment montré que cette phase se caractérise par un ordre antiferromagnétique (AF) de type G des moments magnétiques situés sur les atomes de Co^{3+} en dessous de $T_N=570 \text{ K}$ [38]. Nous avons donc affiné à la fois la structure nucléaire et magnétique en utilisant la méthode de Rietveld implémentée dans le logiciel *Fullprof* [89]. Dans la littérature, plusieurs descriptions structurales ont été rapportées pour des composés type brownmillerite [29-34]. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, les différences sont minimales et ne sont visibles que dans les plans tétraédriques CoO_4 . Cependant, elles ont une très grande importance pour l'interprétation des propriétés physiques telles que le magnétisme et plus encore la conductivité anionique. Les groupes d'espace proposés sont au nombre de trois, 2 centrosymétriques $Pnma$, $Imma$ et un non-centrosymétrique $I2mb$. Nous avons donc réalisé les affinements en utilisant ces trois descriptions. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.1 à 3.3. L'affinement du modèle magnétique a été réalisé en ajoutant une deuxième phase contenant les atomes de cobalt avec un ordre antiferromagnétique de type G.

I.A.1 Structures

Dans les groupes $Pnma$ et $I2mb$, 38 paramètres ont été affinés dont les positions des atomes, les facteurs de Debye-Waller β notés B[iso], le taux d'occupation des oxygènes O3 dans les plans tétraédriques et aussi les moments magnétiques. Ceux-ci ont d'ailleurs été affinés séparément puisque les environnements octaédriques et tétraédriques du Co1 et du Co2 respectivement sont très différents. Dans le groupe $Imma$, des occupations $\frac{1}{2}$ par rapport aux valeurs du groupe ont été imposées au Co2 et à l'O3 pour respecter la stœchiométrie. La description dans ce groupe fait appel à une structure moyennée présentant les deux types d'orientation des chaînes de CoO_4 . C'est pour cette raison qu'il existe de fortes corrélations et que les facteurs de température des atomes d'oxygène d'une part et des atomes de Co ont été couplés pour l'affinement. Les résultats montrent que les différents groupes d'espace donnent des facteurs de fiabilité satisfaisants (tableaux 3.1 à 3.3).

SrCoO_{2.5} <i>Pnma</i>		Paramètres de maille : a=5.4668(8) Å, b=15.753(2) Å, c=5.5610(10) Å Diffractionneur neutrons 3T2 (LLB), λ=1.22 Å, à T=293 K			
Atom	X	Y	Z	B[iso]	Occ
Sr	0.498(2)	0.1112(2)	0.006(1)	0.22(7)	1
Co1	0	0	0	0.44(24)	½
Co2	0.985(7)	0.25	0.9384(3)	1.20(38)	½
O1	0.250(3)	0.9942(5)	0.254(3)	0.744(90)	1
O2	0.001(2)	0.1413(4)	0.0418(8)	0.57(10)	1
O3	0.626(2)	0.25	0.868(2)	0.45(25)	0.43(1)
Facteur d'accord		Structure : R-Bragg=6.98%, R-F=4.06% Magnétique : 8.00%			
38 paramètres affinés. Moment magnétique M=2.92(14) μB pour Co1 et M=2.23(12) μB pour Co2					

Octaèdres		Tétraèdres	
Distance Co1-O1	1.930(7)x2 et 1.962(7)x2	Distance Co2-O2	1.803(4)x2
Distance Co1-O2	2.232(3)x2	Distance Co2-O3	1.866(12) et 1.996(19)

Tableau 3.1 : Résultats de l'affinement dans le groupe d'espace *Pnma*. Distances en Å.

SrCoO_{2.5} <i>Imma</i>		Paramètres de maille : a=5.4667(4) Å, b=15.753(10) Å, c=5.5608(4) Å Diffractionneur neutrons 3T2 (LLB), λ=1.22 Å, à T=293 K			
Atom	X	Y	Z	B[iso]	Occ
Sr	0	0.6111(2)	0.5076(8)	0.30(6)	½
Co1	0	0	0	0.51(2)	¼
Co2	0.967(4)	0.25	0.936(1)	0.51(2)	¼
O1	0.25	0.9941(8)	0.25	0.68(6)	½
O2	0	0.1413(2)	0.0423(8)	0.68(6)	½
O3	0.873(2)	0.25	0.632(2)	0.68(6)	¼
Facteur d'accord		Structure : R-Bragg=6.39%, R-F=3.74% Magnétique : 11.30%			
29 paramètres affinés. Moment magnétique M=2.78(12) μB pour Co1 et M=2.35(14) pour Co2					

Octaèdres		Tétraèdres	
Distance Co1-O1	1.9517(2)x4	Distance Co2-O2	1.820(4)x2
Distance Co1-O2	2.239(2)x2	Distance Co2-O3	1.89(12)-1.90(1)

Tableau 3.2 : Résultats de l'affinement dans le groupe d'espace *Imma*. Distances en Å.

SrCoO_{2.5} <i>I2mb</i>		Paramètres de maille : a=5.467(4) Å, b=15.751(12) Å, c=5.561(5) Å Diffractionneur neutrons 3T2 (LLB), λ=1.22 Å, à T=293 K			
Atom	X	Y	Z	B[iso]	Occ
Sr	0.503(9)	0.1112(2)	0.0078(11)	0.32(8)	1
Co1	0	0	0	0.35(24)	½
Co2	0.974(11)	0.25	0.940(3)	1.22(40)	½
O1	0.248(9)	0.9952(6)	0.248(3)	0.71(9)	1
O2	0.012(9)	0.1411(4)	0.0401(8)	0.42(10)	1
O3	0.632(9)	0.25	0.869(2)	0.51(23)	0.46(2)
Facteur d'accord		Structure : R-Bragg=6.73%, R-F=3.89% Magnétique : 10.3%			
38 paramètres affinés. Moment magnétique M=2.93 (13) μB pour Co1 et M=2.29(14) pour Co2					

Octaèdres		Tétraèdres	
Distance Co1-O1	1.935(17)x2-1.966(17)x2	Distance Co2-O2	1.804(4)x2
Distance Co1-O2	2.235(3)x2	Distance Co2-O3	1.815(15)-2.19(4)

Tableau 3.3 : Résultats de l'affinement dans le groupe d'espace *I2mb*. Distances en Å.

Sur la figure 3.1, sont représentés en rouge le diffractogramme expérimental, en noir celui calculé en $Pnma$ et en bleu la courbe différence entre les deux. Cette dernière montre que la courbe calculée avec le modèle décrit bien le profil expérimental. Cependant, on constate qu'il en est de même pour les deux autres groupes. Les facteurs d'accord et la comparaison des profils calculés et expérimentaux montrent qu'il est difficile d'extraire un modèle univoque pour la phase brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ en utilisant la diffraction des neutrons sur poudre.

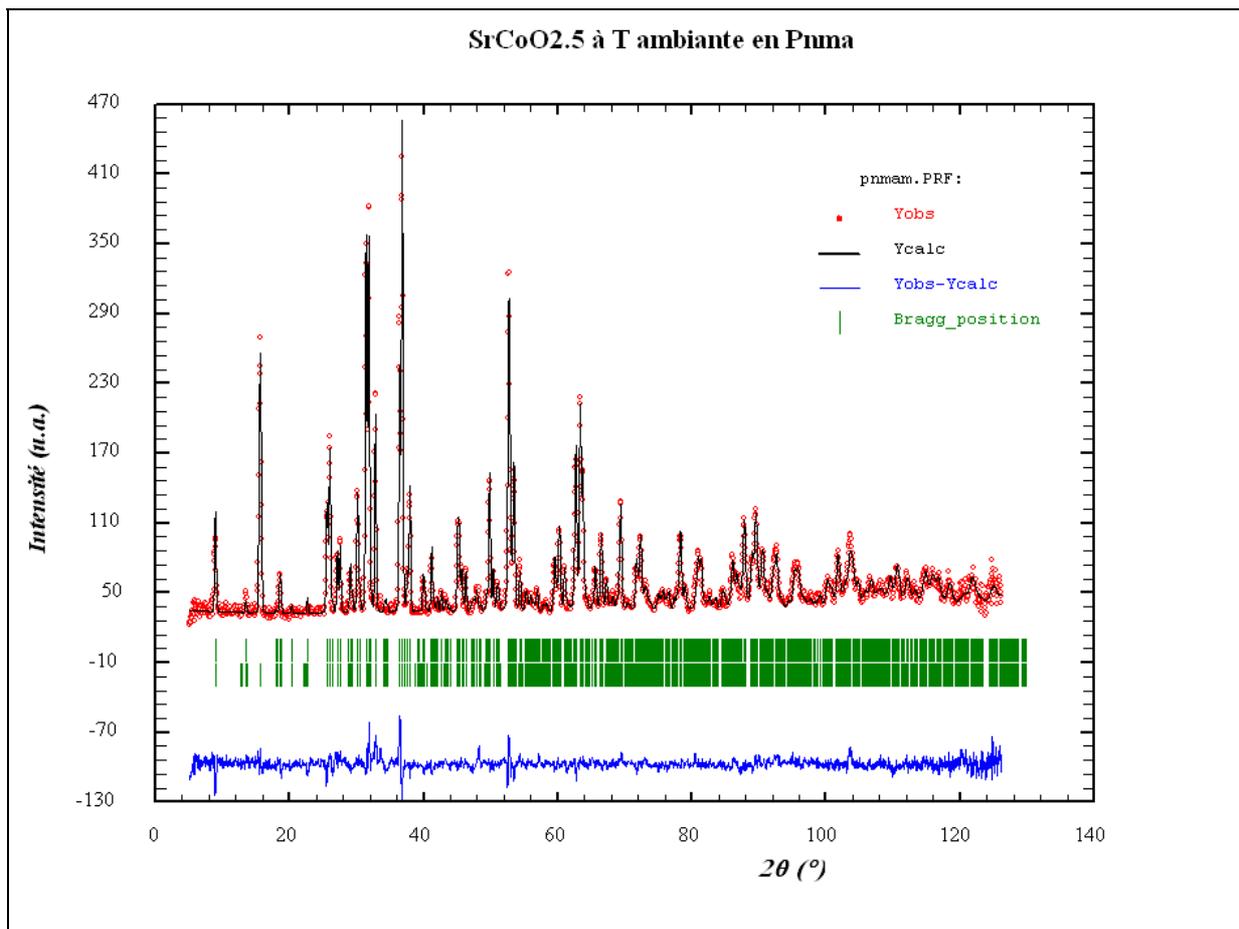


Fig. 3.1 : Diffractogramme neutrons sur poudre de $\text{SrCoO}_{2.5}$ enregistré sur 3T2 (LLB, Saclay) avec $\lambda=1.22 \text{ \AA}$. Affinement dans le groupe d'espace $Pnma$.

Deux informations essentielles se déduisent directement des diffractogrammes de la phase brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$. Premièrement, l'affinement des paramètres de maille montre que les axes $a=5.4668(8)$ et $c=5.5610(10)$ sont proches. Par conséquent, le risque de recouvrement de raies surtout dans un diffractogramme neutron peut rendre l'affinement délicat notamment pour la structure magnétique. En effet, on observe que les raies magnétiques sont toujours superposées (Fig. 3.2). Ensuite, on extrait des résultats de l'affinement que les raies non I

$h+k+l=2n+1$ calculées dans le groupe $Pnma$ sont absentes. En effet, les raies nucléaires comme (111), (131) ou (151) ne sont pas observées. Ces extinctions montrent que la symétrie est consistante avec un réseau de Bravais de type I. Ces raies étant faibles, elles n'ont qu'une importance relative sur les facteurs d'accord.

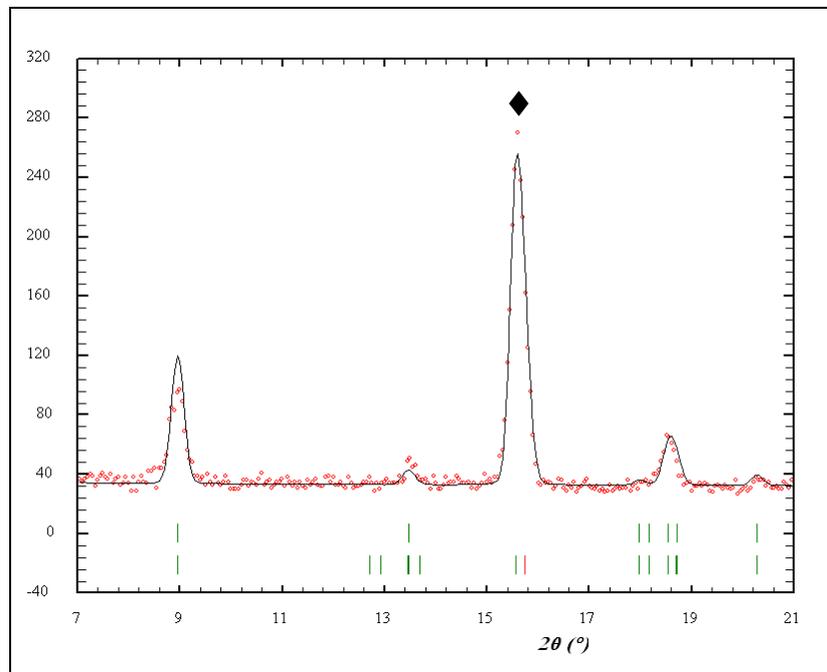


Fig. 3.2 : Agrandissement de la zone angulaire 7-20° (2θ) du diffractogramme de $SrCoO_{2.5}$ (figure 3.1). Le losange montre le doublet magnétique (021/120) dont l'intensité est forte comparée à celle des raies nucléaires.

I.A.1.(a) La structure nucléaire

Comme le montrent les tableaux, les résultats issus des affinements sont très proches. Cependant, quelques similitudes et des différences importantes doivent être soulignées. Tout d'abord, les modèles en $Pnma$ et $I2mb$ montrent un facteur d'agitation thermique ou Debye-Waller très fort pour le Co2 en site tétraédrique qui traduit un certain désordre statique dans ces plans. Cependant, celui de l'oxygène O3 n'est pas trop fort. Au contraire, le facteur d'agitation thermique de l'oxygène équatorial O1 est relativement élevé. Ce dernier traduit l'inclinaison des octaèdres qui est confirmée par la position décalée de l'oxygène apical O2. Le déplacement est plus important selon l'axe c ce qui signifie que les octaèdres CoO_6 sont préférentiellement inclinés selon [001] donc selon l'axe le plus long dans le plan. Les diffractogrammes de ces deux modèles décrivent bien le profil expérimental observé bien qu'il soient caractérisés par deux types d'enchaînement différents des plans O et T.

Ensuite, l'affinement dans la maille *Imma* nécessite l'introduction de contraintes sur les facteurs de température isotrope alors que ce n'est pas le cas pour les deux autres descriptions. Dans le chapitre 1, nous avons montré que l'affinement dans ce groupe implique la présence des deux orientations des tétraèdres CoO_4 dans la chaîne en « zig zag » (Fig. 1.6). En effet, la position de wyckoff ($8i$) induit deux positions pour le Co_2 et O_3 qui décrivent ces deux orientations. L'affinement couplé des facteurs de température ne permet pas de distinguer une différence avec les deux autres groupes. Par conséquent, ce modèle ne peut être écarté.

La comparaison des distances calculées $Co1-O1$ et $Co1-O2$ (tableau 3.1 à 3.3) indique que le site octaédrique est distordu avec un allongement selon l'axe c . Les valeurs théoriques de la liaison $Co^{3+}-O$ en site octaédrique sont $d(^{VI}Co^{3+}-O)=2.01 \text{ \AA}$ dans la configuration haut spin (HS) et 1.945 \AA en bas spin (BS) [90]. Les distances $Co-O$ dans le plan de l'octaèdre sont intermédiaires entre des valeurs HS et BS alors qu'elles sont bien supérieures aux valeurs observées en haut spin selon l'axe $[001]$. On constate donc une forte anisotropie des distances $Co-O$ dans la couche octaédrique. La description des octaèdres CoO_6 dans le groupe *Imma* est trop symétrique avec une seule distance équatoriale $Co1-O1=1.9517(2) \text{ \AA}$. En effet, l'affinement dans les deux autres groupes montre qu'il existe deux distances, l'une plus courte $\sim 1.935 \text{ \AA}$ et l'autre plus longue 1.966 \AA . Cette remarque est probablement à l'origine de l'impossibilité d'affiner séparément les facteurs de température isotrope de $Co1$ et $Co2$. On remarque aussi que les distances $Co1-O2$ et $Co2-O2$ sont pratiquement identiques pour les trois modèles. Au contraire, de grandes disparités apparaissent dans les plans tétraédriques. Elles sont liées aux descriptions différentes de ces plans CoO_4 . L'affinement du facteur d'occupation de O_3 en *Pnma* et *I2mb* montre une légère sous stœchiométrie en oxygène.

I.A.I.(b) L'affinement de la structure magnétique

Concernant la phase magnétique, on note la présence de raies fortes purement magnétiques telles que le doublet $(120)/(021)$ ($2\theta \sim 16^\circ$ sur la figure 3.2) Ces raies s'expliquent par la structure antiferromagnétique de type G. Les facteurs de diffusion de l'oxygène ($b_O=5.8 \text{ fm}$) et du cobalt ($b_{Co}=2.49 \text{ fm}$) sont plus faibles que le facteur de diffusion magnétique du Co^{3+} (HS) ($4 \text{ électrons} \times 2.8 \text{ fm} = 11.2 \text{ fm}$) à $\theta=0$ et du même ordre de grandeur (pour les faibles $\sin\theta/\lambda$). C'est la raison pour laquelle les raies magnétiques sont pratiquement aussi intenses que les raies nucléaires. Cependant, la faible différence entre les paramètres a et c implique que les raies (120) et (021) ne peuvent être séparées. Avec cette résolution, la symétrie de la phase magnétique est donc pseudo quadratique et il est donc impossible de discerner la

direction du moment. Cette dernière est donnée par le rapport d'intensité intégrée entre les raies magnétiques (1,2,0) et (0,2,1). Nous avons donc réalisé une expérience de diffraction des neutrons sur poudre sur le diffractomètre G6.1 au LLB avec une longueur d'onde $\lambda=4.74 \text{ \AA}$. Cette grande λ permet de séparer le doublet magnétique (021/120) (Fig.3.4-(a)). Le paramètre de maille c est supérieur à a par conséquent la raie (021) est la plus forte. De plus, l'intensité magnétique diffractée est proportionnelle à la projection du moment sur le plan diffractant. Ainsi, on en déduit que le moment M est parallèle à l'axe a . La structure magnétique est présentée sur la figure 3.4-(b).

Les résultats de l'affinement de la phase magnétique donnent dans les trois cas des facteurs d'accord satisfaisants. Des moments séparés peuvent être affinés sur le site du Co1 et du Co2 mais ces valeurs restent très proches malgré un environnement différent. En effet, on trouve, à température ambiante, des valeurs supérieures à $2.5 \mu\text{B}$ pour Co1 et $\sim 2.3 \mu\text{B}$ pour Co2. Ces valeurs sont inférieures à la valeur théorique $m=2\sqrt{S(S+1)}=4.9 \mu\text{B}$ attendue dans le cas du cobalt en configuration électronique haut spin (HS) $S=2$. En revanche, la distance moyenne $d(\text{Co-O})=2.04 \text{ \AA}$ dans l'octaèdre, obtenue lors de l'affinement, montre que le cobalt se trouve en HS. La valeur du moment obtenue par Takeda et al. [38] par diffraction des neutrons sur poudre à l'azote liquide (77.4 K) $m=3.3 \mu\text{B}$ est aussi inférieure à la valeur théorique mais leur affinement de la courbe $M/M_0=f(T)$ par une fonction de Brillouin montre que la valeur de $S=2$ et que le cobalt se trouve bien dans l'état HS.

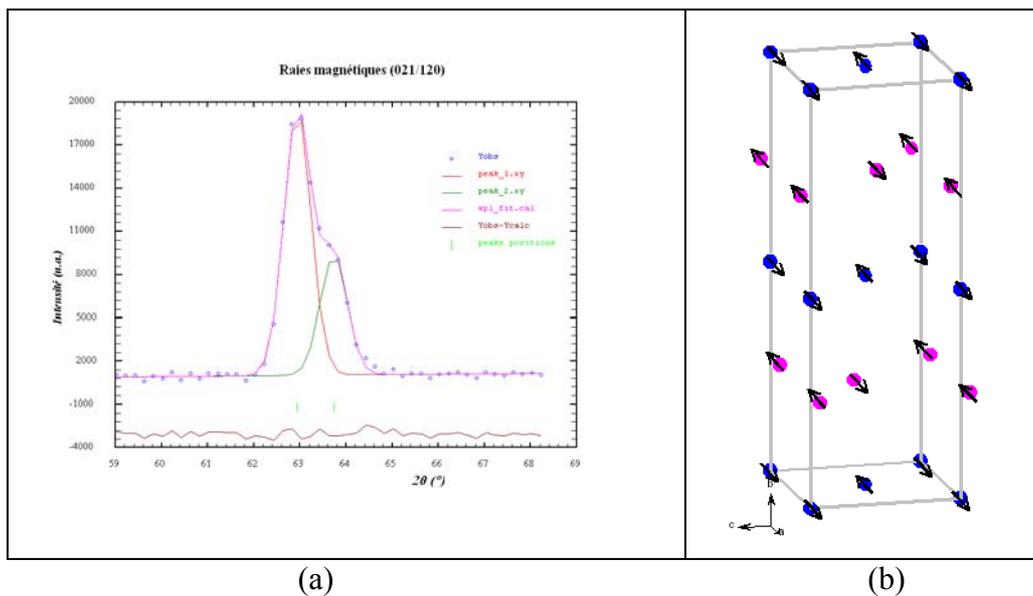


Fig. 3.4: En (a), profil du doublet magnétique (021/120) affiné par deux gaussiennes (Winplotr [89]). En (b) modèle magnétique proposé grâce aux expériences de diffraction des neutrons sur poudre à courte et à grande longueur d'onde.

Une légère sous stœchiométrie en oxygène peut expliquer cette valeur un peu faible du moment. Une autre explication peut provenir du désordre dans les plans tétraédriques. Sur la figure 3.5, nous avons représenté les enchaînements des polyèdres dans les plans parallèles à (ac) en $y=0$ pour les octaèdres, en $y=0.25$ pour les tétraèdres et perpendiculairement. Des distances courtes Co2-Co2 sont observées dans les plans tétraédriques. De plus, les distances Co1-Co1 dans le plan octaédriques sont plus courtes que les distances Co1-Co2.

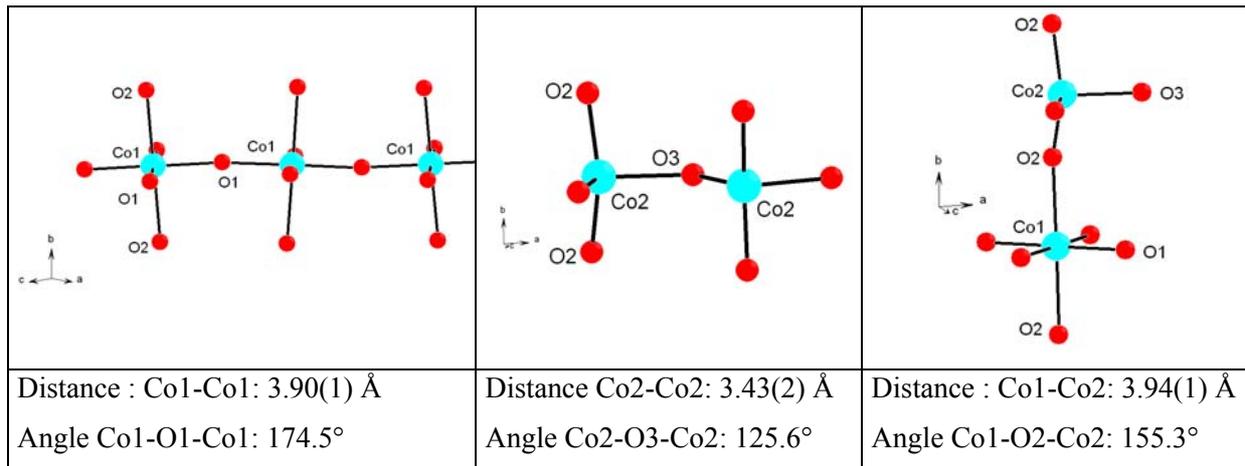


Fig. 3.5: Représentations de l'enchaînement des polyèdres octaédriques CoO_6 et tétraédriques CoO_4 dans la structure brownmillerite $SrCoO_{2.5}$ dans le groupe $Pnma$.

I.A.2 Discussion

La structure de la phase $SrCoO_{2.5}$ présente bien un empilement de couches octaédriques et tétraédriques selon l'axe b. Elle est donc similaire à celles des autres phases brownmillerite étudiées précédemment [14,19,29-34]. Cependant, il semble qu'elle se caractérise par un désordre dans les plans tétraédriques. Jusqu'à présent, seuls les travaux réalisés sur le minéral $Ca(Fe,Al)O_{2.5}$ [19] et sur $CaFeO_{2.5}$ [32] ont montré la présence de raie $h+k+l=2n+1$ qui impose le choix du groupe $Pnma$. Les travaux réalisés sur les autres phases type brownmillerite montrent tous que la structure est partiellement désordonnée dans les plans CoO_4 . En effet, dans tous les cas, les groupes $Pnma$, $I2mb$ et $Imma$ décrivent bien les diffractogrammes neutrons. Les équipes du CRISMAT à Caen et de EMAT à Anvers (Belgique) ont alors eu recours à la microscopie électronique haute résolution qui permet de regarder l'ordre au niveau local sur une dizaine ou une centaine de mailles. Ils ont alors pu montrer que certains composés présentent les deux types d'empilement OTOT' et OTOT alors que d'autres sont bien ordonnés. En considérant, les résultats de microscopie électronique obtenus sur de petits grains, nous avons essayé de synthétiser dans un four à image des monocristaux utilisables à

la fois en diffraction des rayons X et des neutrons. Ces résultats sont présentés dans le paragraphe IV. De plus des études par microscopie électronique sont en cours dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire CRISMAT de Caen sur ces monocristaux.

I.B. La perovskite cubique SrCoO_{3.0}

Pour obtenir la phase complètement oxydée, nous avons eu recours à la méthode électrochimique. En effet seule cette technique permet d'atteindre la stœchiométrie SrCoO_{3.0} (chapitre 2). L'utilisation de fortes pressions partielles d'oxygène à haute température n'est pas suffisante pour stabiliser la valence +IV du cobalt que l'on ne rencontre d'ailleurs que très rarement. Le potentiel électrochimique est par conséquent un outil très puissant pour modifier le taux d'oxygène dans ces composés. Des pastilles de la phase brownmillerite de couleur grise ont été oxydées par cette technique. A la fin de la réaction, ces pastilles ont été broyées pour être mesurées par diffraction des neutrons sur le diffractomètre D2B (ILL) à T=4 K. La mesure a été effectuée avec une courte longueur d'onde $\lambda=1.09 \text{ \AA}$ pour pouvoir observer une possible anisotropie des facteurs de température qui serait un signe que la symétrie n'est pas cubique mais pseudo-cubique. Par conséquent, cette mesure a été réalisée jusqu'à $\sin\theta/\lambda=0.89 \text{ \AA}^{-1}$.

Après la réaction chimique, on note que la poudre est de couleur bronze avec un vrai éclat métallique. Le composé obtenu est de symétrie cubique et le paramètre de maille a été affiné à la valeur $a_c=3,8358(1) \text{ \AA}$. Celui ci est en accord avec les valeurs mesurées par diffraction des rayons X sur poudre par Bezdicka et al. ($3.8335(2) \text{ \AA}$ [6] et par Nemudry et al. ($3.829(3) \text{ \AA}$) [24].

SrCoO_{3.0} à T=4 K		Diffractomètre D2B (ILL), $\lambda=1,05600 \text{ \AA}$ Paramètres de maille : $a=3,8358(1) \text{ \AA}$ affinement dans le groupe $Pm\bar{3}m$					
Atom	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	Occ
Sr	0.0	0.0	0.0	0.19(2)	-	-	0.0208
Co	0.5	0.5	0.5	0.19(3)	-	-	0.0208
O1	0	0.5	0.5	0.0062(3)	0.0093(1)	0.0093(1)	0.0632(6)
$R_{\text{Bragg}}=3.5\%$, $R-F=4.65\%$				Magnetic R factor=17.6% $M=1.80(5) \mu\text{B}$			

Distance Co-O	1.9179 (1) \AA	Distance Sr- O	2.7123 (1) \AA
---------------	--------------------------	----------------	--------------------------

Tableau 3.4 : Résultats de l'affinement dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ des données obtenues par diffraction des neutron sur poudre sur le diffractomètre D2B (ILL).

La longueur de l'axe cubique est une très bonne indication de la stœchiométrie dans le matériau (chapitre 2). En effet, plus l'axe $a_{\text{perovskite}}$ est court plus la stœchiométrie est proche de $\text{SrCoO}_{3.0}$. La valeur obtenue dans ce travail implique que la pastille a été totalement oxydée, que la stœchiométrie est proche de $\text{SrCoO}_{3.0}$ et que la valence du cobalt est +IV.

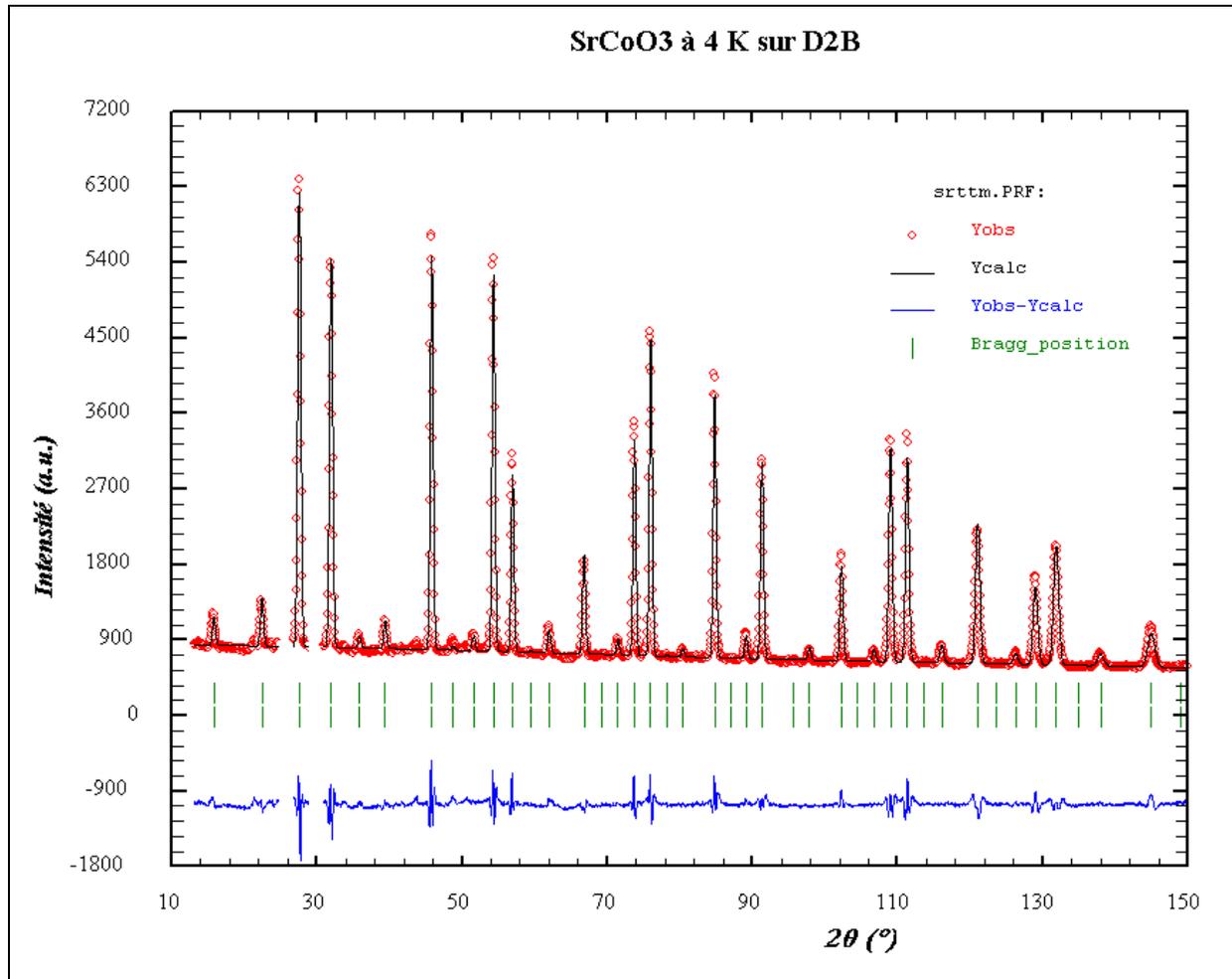


Fig. 3.6 : Diffractogramme neutrons sur poudre de $\text{SrCoO}_{3.0}$ réalisé sur D2B (ILL, Grenoble) jusqu'à $\sin\theta/\lambda=0.89 \text{ \AA}^{-1}$. Affinement dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

Les structures nucléaire et magnétique ont été affinées à l'aide du logiciel *Fullprof* [89] en utilisant deux phases, l'une $Pm\bar{3}m$ purement nucléaire et l'autre purement magnétique. La figure 3.6 représente les diffractogrammes expérimentaux et calculés de $\text{SrCoO}_{3.0}$. Le composé $\text{SrCoO}_{3.0}$ est donc une phase perovskite dont la structure est faite d'un enchaînement tri dimensionnel d'octaèdres CoO_6 interconnectés par les sommets.

Les résultats de l'affinement, présentés dans le tableau 3.4 confirment la stœchiométrie. En effet, le taux d'oxygène affiné dans ce composé est de 3,04(6). Les distances Co-O dans

l'octaèdre ont été calculées à partir de l'affinement et sont égales à 1,92(1) Å. Cette valeur est proche de celle prévue pour le Co^{4+} en site octaédrique et en haut spin 1.93 Å [90]. La distance Co-O issue de l'affinement permet de calculer le rayon ionique du Co^{4+} en site octaédrique. En utilisant 1,4 Å comme rayon de l'oxygène selon Shannon [90], on trouve $r_{\text{Co}^{4+}} = 0,51$ Å. Toujours selon ces tables, le rayon du cobalt à la valence +IV dans un environnement CoO_6 et dans la configuration haut spin est égal à $r_{\text{Co}^{4+}}(\text{HS}) = 0,67$ Å. La valeur obtenue par diffraction est plus faible et montre que le Co^{4+} est dans une configuration bas spin ou bien intermédiaire. Compte tenu de la symétrie cubique, on ne peut pas connaître la distorsion de l'octaèdre. Cependant, on remarque que les facteurs de température anisotropes sont homogènes. Il semble donc que la symétrie de cette phase $\text{SrCoO}_{3,0}$ soit bien cubique et non pseudo cubique. L'intercalation électrochimique d'oxygène dans $\text{SrCoO}_{2,5}$ modifie de façon importante la structure puisque l'on passe d'une symétrie orthorhombique à une symétrie cubique en même temps que la valence du cobalt passe de +III à +IV.

L'affinement de la structure magnétique est basé sur un modèle de spins ferromagnétiques. Par conséquent, toutes les raies magnétiques sont superposées aux raies nucléaires. L'affinement du moment donne une valeur $m = 1.80(5)$ μB inférieure à la valeur théorique en haut spin de 3.9 μB ($S = 5/2$). La symétrie cubique empêche de déterminer la direction du moment magnétique.

II $\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{3.0}$, magnétisme et résistivité électrique

I.A. $\text{SrCoO}_{2.5}$, un semi-conducteur antiferromagnétique

II.A.1 Le magnétisme

Dans la phase réduite de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$, l'atome de cobalt se trouve à la valence +III et est situé sur deux sites cristallographiquement indépendants. Cet état d'oxydation du cobalt est très stable en terme d'énergie surtout dans la configuration électronique $3d^6$ en bas spin. En effet, la phase perovskite $\text{LaCo}^{\text{III}}\text{O}_3$ (symétrie $R\bar{3}c$) est très stable puisque l'atome de cobalt se trouve en site octaédrique avec une configuration électronique $t_{2g}^6 e_g^0$ avec les spins tous appariés. Des études ont montré que ce composé subit une transition entre l'état bas spin $S=0$ et un état de spin intermédiaire [91,92]. Cependant, cette transition vers 500 K est faible et toujours débattue. Ceci montre la stabilité de cette configuration. Cependant, $\text{SrCoO}_{2.5}$ présente à température ambiante un ordre des moments magnétiques du Co^{3+} . Ceci peut s'expliquer par un volume de maille plus grand pour la brownmillerite $V=59.9 \text{ \AA}^3$ (par rapport à la phase perovskite) contre $V=55.7 \text{ \AA}^3$ pour LaCoO_3 , ce qui entraîne un effet de champs cristallin plus faible qui peut expliquer cet état magnétique [38]. Cette particularité en fait un composé modèle pour l'étude du magnétisme. L'ensemble des mesures de résistivité et magnétiques ont été réalisées sur le matériau $\text{SrCoO}_{2.5}$ sous forme de poudre ou de pastille frittée. Les descriptions expérimentales ont été données dans le chapitre 2.

La température de Néel a été trouvée vers 570 K à la fois par thermodiffraction des neutrons [22] et par mesure de la susceptibilité magnétique [38]. Toutefois, ces dernières mesures sont délicates puisque le chauffage entraîne une variation de la pression partielle d'oxygène qui peut modifier l'état de valence du matériau. En effet, on rappelle que cette phase est métastable à T ambiante (chapitre 2) et est obtenue par une trempe sévère ($\Delta T \sim 1273^\circ$).

La structure magnétique affinée par diffraction des neutrons sur poudre montre que l'interaction est AF entre tous les plus proches voisins donc de type G et que le moment magnétique est supérieur à $2.5 \mu\text{B}$ pour le Co1 et $\sim 2.3 \mu\text{B}$ pour le Co1. L'angle Co1-O-Co1 (Fig. 3.5), inférieur à 180° , est une cause de cette interaction de type superéchange. L'affinement a montré que le moment magnétique se trouve dans le plan (ac) et que sa direction est parallèle à l'axe a de la maille.

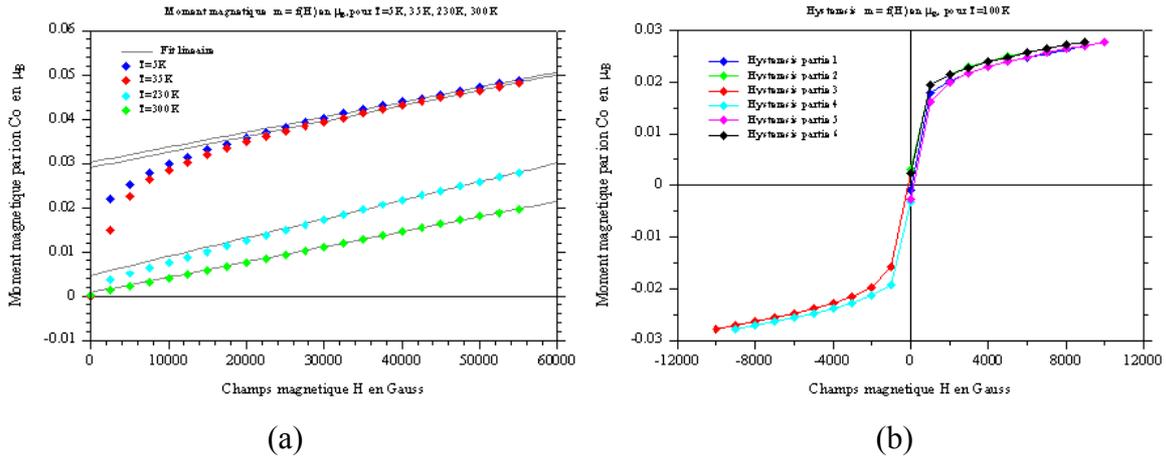


Fig. 3.7 : (a). Evolution du moment magnétique en fonction du champs magnétique appliqué H pour différentes T (5, 35, 230 et 300K). (b). Hystérésis $m=f(H)$ à $T=100$ K.

Sur la figure 3.7 (a), on voit que pour les plus hautes température, la structure est antiferromagnétique alors que si T diminue une composante ferromagnétique faible ($0.03 \mu_B$) apparaît. Cette dernière peut être induite par l'interaction dans les plans tétraédriques pour laquelle l'angle Co_2-O-Co_2 est de 126° . Cette composante devient plus importante à basse température et lorsque le champs appliqué est plus fort (Fig. 3.7 (a) et (b)). La Fig. 3.8 montre le réelle complexité du comportement magnétique. Il est probable que la structure magnétique passe par des états métamagnétiques. Ce système doit faire l'objet d'études magnétiques plus approfondies. En effet, cette phase est considérée comme une structure magnétique modèle du fait de la configuration électronique inhabituelle du cobalt. La température de Néel ainsi que la constante de curie paramagnétique n'ont pu être déterminées sur nos échantillons du fait que ces températures sont supérieures à 300 K et ne sont pas accessibles avec l'appareillage que nous avons utilisé.

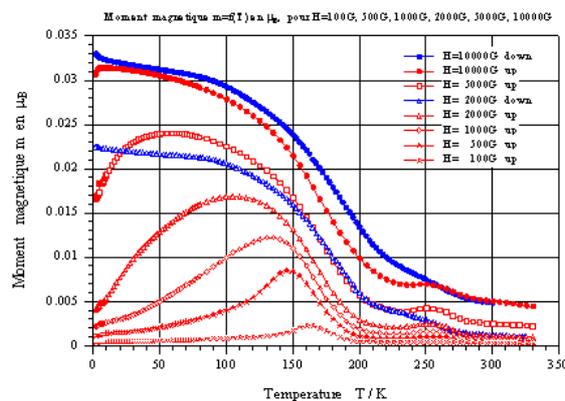


Fig. 3.8 : Evolution du moment magnétique en fonction de la température pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué .

II.A.2 Les mesures de résistivité électrique

La figure 3.9 représente l'évolution de la résistivité ρ en fonction de la température T . Une mesure 4 points type van der Pouw a été réalisée sur une pastille frittée de $\text{SrCoO}_{2.5}$ (chapitre 2). L'augmentation de la résistivité à basse température montre que ce matériau est de type semi-conducteur avec une valeur $\rho=127 \Omega.\text{cm}$ à 293 K.

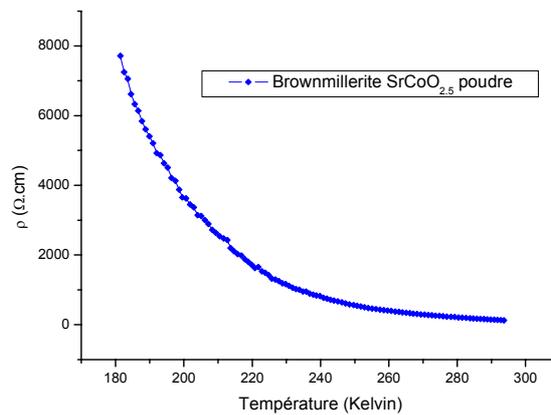


Fig. 3.9 : Courbe représentant l'évolution de la résistivité absolue ρ de $\text{SrCoO}_{2.5}$ en fonction de T .

II.B. $\text{SrCoO}_{3.0}$, un métal ferromagnétique

L'intercalation électrochimique d'oxygène dans la brownmillerite entraîne des modifications très importantes tant au niveau de la structure que des propriétés électroniques. En effet, le composé de départ antiferromagnétique et semi conducteur, devient par oxydation électrochimique à température ambiante un matériau de type métallique et ferromagnétique. Le moment magnétique a d'ailleurs été affiné à 4 K par diffraction des neutrons sur poudre et sa valeur est de $m=1.84(5) \mu\text{B}$.

II.B.1 Les mesures de résistivité électrique

Les mesures de résistivité $\rho=f(T)$ ont été réalisées sur des pastilles frittées et oxydées par électrochimie. La méthode de van der Pauw a été utilisée pour s'affranchir des résistances de contact. L'évolution de la ρ en fonction de T est présentée sur la figure 3.10. La diminution de ρ montre clairement le caractère métallique ou semi-métallique de cette phase par opposition au caractère semi-conducteur de la brownmillerite. La valeur $\rho= 10 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ obtenue à température ambiante est proche de celle mesurée par Bezdicka et al. sur une pastille ($0,035 \Omega.\text{cm}$) [6].

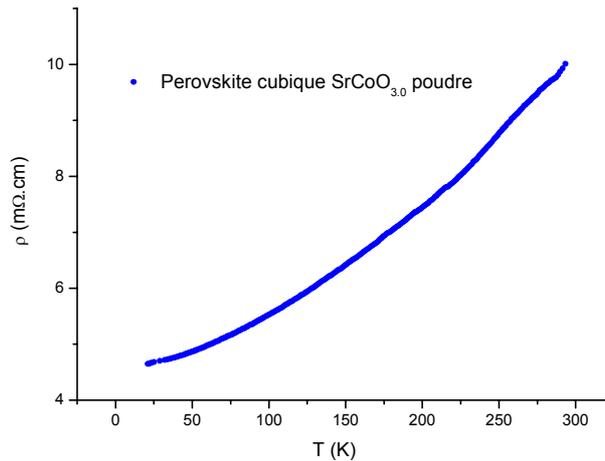


Fig. 3.10 : Evolution de la résistivité absolue de la perovskite $SrCoO_{3.0}$ en fonction de T (méthode van der Pauw).

II.B.2 Les mesures magnétiques

Des mesures magnétiques complémentaires de celles apportées par diffraction des neutrons ont été obtenues en utilisant un susceptomètre SQUID MPMS (Quantum Design). Elles ont été réalisées sur une poudre et montrent un ordre ferromagnétique avec une température de Curie $T_c=280$ K (Fig. 3.11 (a)). La figure 3.11 (b) représente l'évolution du moment magnétique en fonction du champs appliqué et montre que le moment extrapolé à champs nul à 5 K est de $2.2 \mu B$. Cette valeur est légèrement plus forte mais consistante avec celle obtenue par diffraction des neutrons à 4 K. Bezdzicka et al.[6] ont rapporté une valeur de ce moment à saturation $m=2,1 \mu B$ sous un champs de 2 T sur une poudre obtenue également par méthode électrochimique. Cependant, de nombreuses valeurs contradictoires sont rapportées dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par l'influence drastique de la stœchiométrie. Des mesures magnétiques [40] réalisées sur des monocristaux $SrCoO_{3-\delta}$ avec des taux d'oxygène $\delta=0.04, 0.18, 0.3$ obtenus sous haute $p(O_2)$ et haute T donnent des valeurs de $m=1.13, 1.04$ et $0.59 \mu B$ et de $T_c=191, 170$ et 150 K respectivement. Cette étude montre l'influence néfaste de la sous stœchiométrie en oxygène sur les propriétés. On remarque que la valeur du moment magnétique obtenue par affinement des données de diffraction des neutrons est légèrement inférieure à celle mesurée par susceptométrie. Le fit de l'équation $m(T)/m(0)=B(T_c-T)^\beta$ autour de T_c permet d'obtenir l'exposant critique β d'après la théorie du champs moléculaire [93,94]. Cette courbe est représentée avec les données expérimentales sur la figure 3.12. La valeur de $\beta=0.27$ obtenue est plus faible que la valeur théorique $\beta=0.33$ dans le cas Heisenberg 3D.

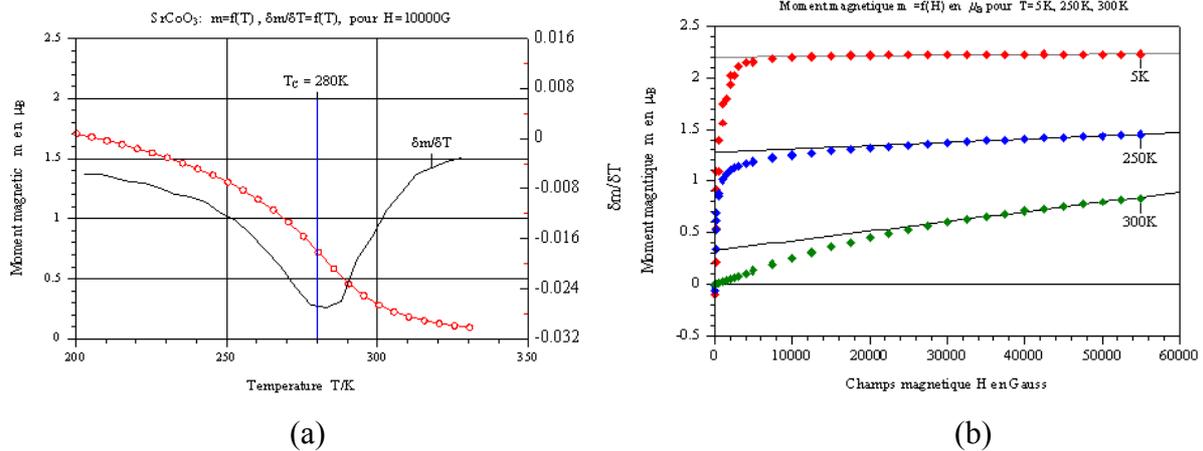


Fig. 3.11 : (a) : Courbes $m=f(T)$ pour $H=10000\text{G}$ montrant la température de Curie ferromagnétique. (b) : évolution du moment magnétique en fonction du champs magnétique appliqué pour des températures $T=5, 250$ et 300K , les droites en noir donnent l'extrapolation du moment à champs nul.

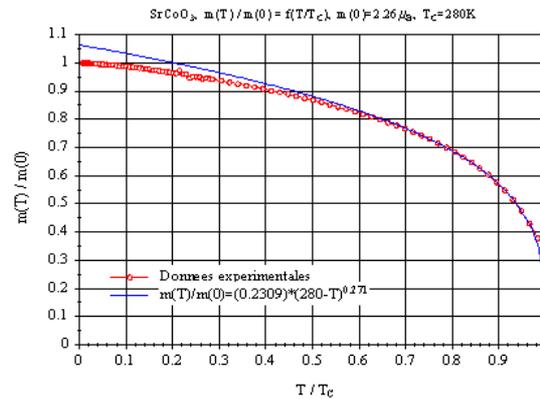


Fig. 3.12 : Représentation de la courbe expérimentale (en rouge) $m(T)/m(0)=f(T/T_c)$ et de la courbe calculée (en bleu) dans un modèle de champs moléculaire donnant la valeur de l'exposant critique.

Le moment magnétique $m=2.2\ \mu\text{B}$ ainsi que la faible valeur du rayon ionique du Co^{4+} déduit de la distance Co-O montre que le Co^{4+} (d^5) se trouve dans une configuration électronique bas spin ($S=1/2$, $\mu_{\text{théor}}=1.73\ \mu\text{B}$) ou intermédiaire ($S=3/2$, $\mu_{\text{théor}}=3.87\ \mu\text{B}$). Cependant, des questions restent ouvertes sur la configuration exacte du cobalt. Alors que le caractère métallique de $\text{SrCoO}_{3.00}$ est expliqué par Torrance et al. [95] par un transfert de charge induit par le recouvrement des orbitales 2p de l'oxygène et 3d du métal, Bezdzicka et al. [6] montrent qu'il s'agit plutôt d'un transfert entre les orbitales t_{2g} et e_g de M, donc un transfert M-M. Selon, ces derniers la conductivité et le moment magnétique s'expliquent par la délocalisation des électrons dans la bande σ_{eg} . D'autres études sont menées sur le système $\text{SrFeO}_{3.0}$ qui présente des interactions ferromagnétiques qui impliquent une structure magnétique hélicoïdale plus

complexe et un transfert de charge Métal–ligand pour stabiliser la configuration d⁵L du fer [96]. Ces systèmes sont d’une extrême richesse et ils sont particulièrement étudiés pour comprendre les fortes corrélations électroniques qui régissent les propriétés physiques. De plus, il a été découvert récemment dans des composés mixte SrFe_{1-x}Co_xO₃ [41] un transfert de charge du cobalt vers le fer qui induit de la magnéto résistance.

II.B.3 La conductivité ionique

L’autre propriété qui rend ces phases particulièrement intéressantes, c’est la conductivité ionique. En effet, les composés SrFeO_{2.5} et SrCoO_{2.5} montre une conductivité par ion oxygène. Mais le matériau le plus prometteur dans ce domaine est la brownmillerite Ba₂In₂O₅ qui est à la fois un conducteur anionique par ion oxygène mais aussi protonique. Ces phases présentent des valeurs de conductivité ionique qui égalent celles de la zircone [42]. Pour le composé SrCoO_{2.5} nous avons mesuré la conductivité anionique par la méthode GITT selon la procédure décrite dans le chapitre 2. La figure 3.13 représente la réponse typique d’une électrode soumise à un bref pulse de courant ($\tau=10$ s et $j=100$ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). La valeur obtenue après affinement de la courbe exponentielle en utilisant l’équation 2.1 (chapitre 2) est de $D=1.06\cdot 10^{-13}$ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Cette valeur relativement faible du coefficient de diffusion de l’oxygène dans SrCoO_{2.5} est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des phases perovskite. En effet, les valeurs de D à 700°C sont typiquement de l’ordre de 10^{-7} à 10^{-8} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et par extrapolation à température ambiante, on trouve des valeurs $D\sim 10^{-14}$ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [5]. Ce résultat montre aussi que la réaction n’est pas parasitée par la diffusion des protons à la surface puisque D aurait alors été beaucoup plus élevé. Cependant, la méthode GITT et l’affinement de la décroissance exponentielle ne permet d’obtenir qu’un ordre de grandeur de D. En effet, les processus en surface sont plus complexes et font intervenir des groupes OH⁻ puisque l’on travaille en milieu KOH 1N [133].

Nous avons donc montrer la richesse de ces phases brownmillerite SrCoO_{2.5} et perovskite SrCoO_{3.0} tant au niveau structural que des propriétés physiques. Pour comprendre le comportement de ces matériaux, il est primordial de connaître leur structure réelle. Seule cette information permet d’interpréter les propriétés physiques. Nous avons aussi montré que la diffraction des neutrons sur poudre ne permet pas de déterminer complètement la structure notamment au niveau des plans tétraédriques. On comprend bien que le désordre ou les défauts d’empilement ont une importance capitale notamment sur la diffusion des oxygènes donc sur la réactivité de ces phases.

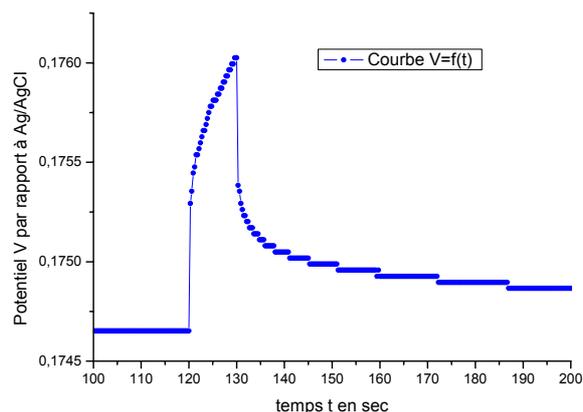


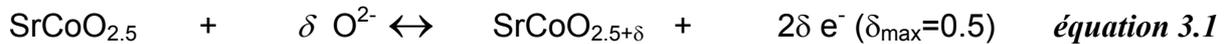
Fig. 3.13 : Courbe $V=f(t)$ vs Ag/AgCl obtenue sur le matériau électrode $\text{SrCoO}_{2.5}$ auquel on applique un pulse de courant de $\tau=10$ s et une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Nous avons aussi montré que la méthode électrochimique permet de modifier à la fois la structure et les propriétés physiques. A partir d'un matériau $\text{SrCoO}_{2.5}$, de symétrie orthorhombique, semi conducteur et antiferromagnétique, l'intercalation d'oxygène conduit à la perovskite cubique $\text{SrCoO}_{3.0}$ qui est un aimant ferromagnétique à caractère métallique. La modification contrôlée du taux d'oxygène par électrochimie à température ambiante est complètement réversible. Nous nous sommes donc intéressés à la réactivité vis à vis de l'oxygène. Ainsi, nous avons étudié l'oxydation électrochimique de la phase brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ *in situ* par diffractions des neutrons et des rayons X ainsi que par EXAFS pour comprendre les transformations structurales et électroniques et plus particulièrement le rôle du désordre.

III L'oxydation électrochimique *in situ* de SrCoO_{2.5}.

III.A. Le but du suivi de la réaction *in situ* :

Précédemment, nous avons montré l'intérêt de la méthode électrochimique pour le contrôle du taux d'oxygène dans les matériaux (Chapitre 2). Au travers du paragraphe précédent, nous avons montré que des défauts ou du désordre sont peut être présents dans les plans tétraédriques de SrCoO_{2.5}. Ceux ci doivent avoir une influence sur la diffusion des oxygènes au travers des canaux. De plus, la forte valeur du transfert de charge dans ce système implique des modifications importantes qui devraient être observables. Dans le but de mieux comprendre la réactivité de ces phases, le suivi *in situ* des changements structuraux et électroniques en fonction du transfert de charge peut permettre d'atteindre les informations régissant la réaction d'intercalation qui peut être décrit formellement par :



Les expériences en temps réel vont nous permettre de suivre les modifications induites par le transfert de charge, de voir les possibles phases intermédiaires et de remonter aux mécanismes de réaction. Afin de caractériser à la fois l'évolution magnétique et structurale, nous avons eu recours à des expériences *in situ* de diffraction des rayons X et des neutrons sur des électrodes polycristallines. Dans le cas de la diffraction neutronique, deux expériences complémentaires ont été réalisées. D'une part, le diffractomètre G6.1(LLB) a été choisi pour sa grande longueur d'onde $\lambda \sim 5 \text{ \AA}$ qui permet de différencier les axes a et c donc de résoudre la structure magnétique et de suivre son évolution en fonction du taux d'oxygène δ . D'autre part, le diffractomètre D20 (ILL) a lui été utilisé pour son haut flux et pour sa courte λ qui permet l'affinement des structures notamment de la phase perovskite finale dont le paramètre cubique $a \sim 3.83 \text{ \AA}$ est petit. Nous nous sommes enfin intéressés à l'évolution de la valence et de l'environnement du cobalt au cours du transfert de charge. La méthode « Extended X-Ray Absorption Fine Spectroscopy » (EXAFS) a alors été utilisée pour suivre la réaction d'oxydation au niveau du cobalt.

III.B. Par diffraction des neutrons sur poudre

III.B.1 Avec une grande λ pour suivre l'évolution du magnétisme.

Afin d'observer l'influence du transfert de charge sur les propriétés électroniques par l'intermédiaire du magnétisme, nous avons suivi l'oxydation électrochimique par diffraction des neutrons sur le diffractomètre G6.1 (LLB) avec une grande longueur d'onde $\lambda = 4,74 \text{ \AA}$.

Cette valeur est nécessaire pour différencier les axes a et c (paragraphe I.A1.(b)) et séparer le doublet magnétique (021/120). Nous en avons déduit que le moment se trouve parallèle à l'axe a de la maille. L'utilisation d'une telle longueur d'onde va nous permettre de suivre la répartition de l'intensité sur ce doublet en fonction du transfert de charge. Notre objectif est donc de connaître l'effet du transfert d'électrons sur la structure magnétique de la brownmillerite. La réaction suivie peut être décrite formellement par l'équation 3.1.

Un montage à 3 électrodes a été utilisé et la cellule (chapitre 2) a été montée en transmission sur le diffractomètre G6.1. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un détecteur courbe couvrant un angle de 80° (2 θ). L'oxydation électrochimique a été réalisée sur 5 jours avec un courant constant de $i=1.12$ mA, ce qui correspond à une densité de courant $j=0.5$ mA.cm⁻² pour une surface de réaction de ~ 2.3 cm². La durée de 5 jours s'explique par l'absorption élevée à $\lambda=4.74$ Å (Tableau 2.3) et du fait que deux positions du détecteur sont nécessaires pour acquérir le diffractogramme complet. Dans chaque position du détecteur, le comptage dure 1 heure. L'évolution du diffractogramme de la phase de départ, brownmillerite, en fonction du transfert de charge est présenté sur la figure 3.14.

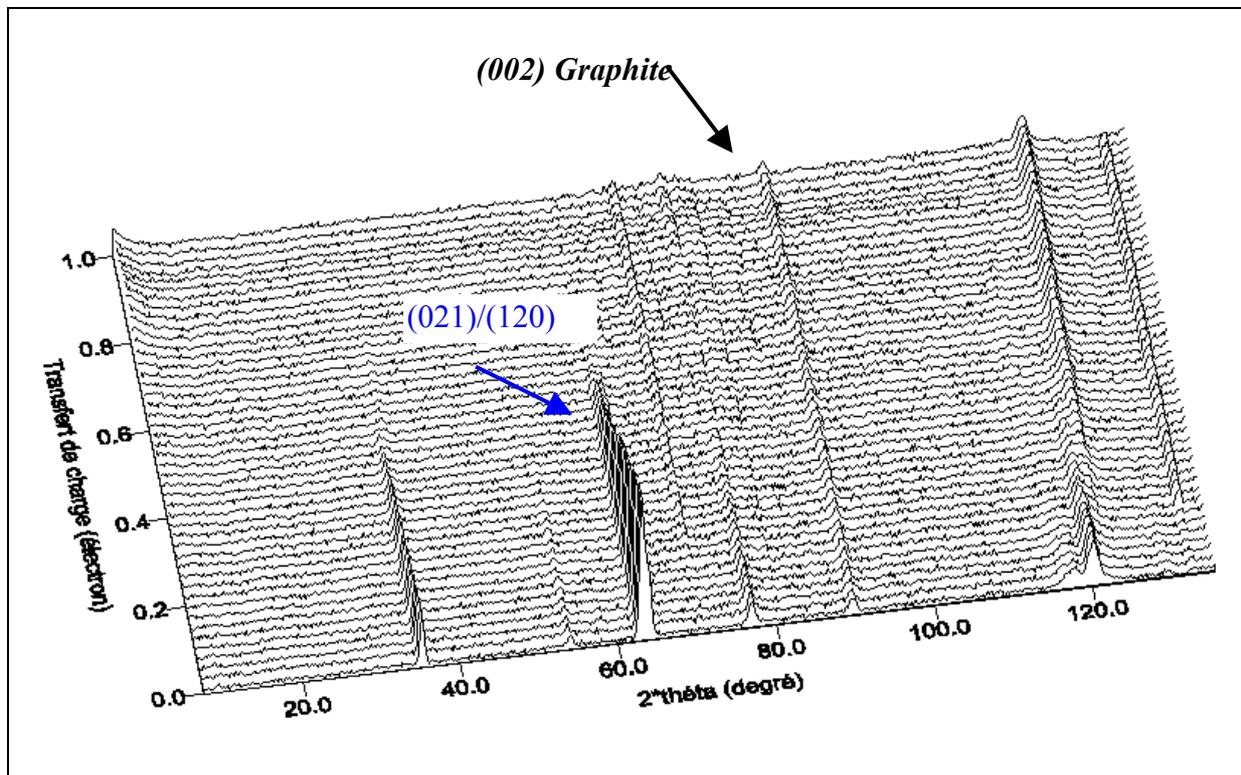


Fig. 3.14 : Evolution du diffractogramme enregistré in situ sur G6.1 pendant l'intercalation d'oxygène dans $SrCoO_{2.5}$ (en bas) jusqu'à la perovskite $SrCoO_{3.0}$ (en haut).

Le diffractogramme du matériaux $\text{SrCoO}_{2.5}$ montre la séparation du doublet magnétique (120)/(021) (Fig. 3.15). Dès le début de la réaction ($\delta=0.02 \text{ e}^-$), on observe que les pastilles prennent la couleur bronze en surface signe que la réaction est immédiate. Pour une valeur de $2\delta=0.20$ électrons, on observe la croissance de nouvelles raies qui s'indexent dans une maille cubique. De plus, on remarque sur la figure 3.14 que l'intensité des raies de la phase brownmillerite décroît linéairement avec le transfert de charge.

Jusqu'à $2\delta=0.5 \text{ e}^-$, la réaction est donc biphasique avec la phase $\text{SrCoO}_{2.5}$ qui disparaît et une phase cubique déficitaire en oxygène selon la valeur du paramètre de maille cubique $a=3.842 \text{ \AA}$ qui apparaît. Elle correspond à un potentiel constant V sur la courbe $V=f(t)$ enregistrée entre les électrodes de travail et de référence (chapitre 2). On peut remarquer que la réaction commence très rapidement en surface et que l'utilisation de la diffraction des rayons X amplifierait ces phénomènes de surface contrairement aux neutrons qui permettent de voir la réactivité du matériau massif. Après la disparition de la phase de départ ($2\delta>0.5 \text{ e}^-$), une seconde région qui semble monophasique est observée. Elle se traduit par l'augmentation du potentiel V . La figure 3.14 montre aussi que la raie perovskite (200) située à $2\theta\sim 120^\circ$ se décale vers les grands angles donc le paramètre a_{cub} diminue. Vers 90° en 2θ , on observe la raie (0,0,2) du carbone graphite qui sert à contacter les électrodes. Sa position ne variant pas au cours de la réaction, elle peut nous servir de référence dans le cas de variations des paramètres de maille.

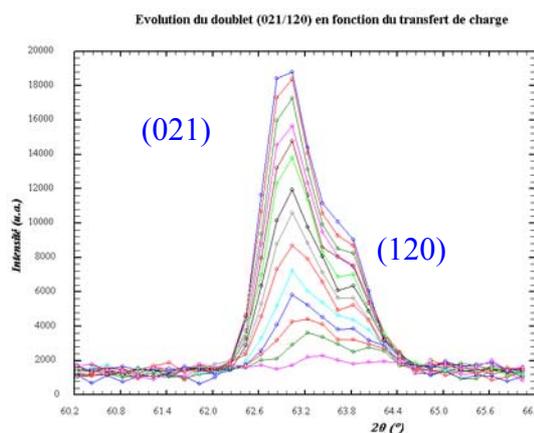


Fig. 3.15 : Disparition du doublet magnétique (120)/(021) de la brownmillerite en fonction du transfert de charge pendant l'intercalation électrochimique.

Dans la première partie de la réaction, on voit très nettement sur la figure 3.16 que les paramètres de maille a de $\text{SrCoO}_{2.5}$ et a_{cub} de la phase perovskite déficitaire restent constants. A cause de la très grande longueur d'onde, tout affinement est impossible, notamment dans la phase perovskite. Par contre, cette expérience permet de suivre l'évolution du doublet (021/120,) situé à $62,8^\circ$. Ces raies magnétiques sont les plus intenses du diffractogramme (chapitre 2).

La figure 3.15 représente la disparition du doublet magnétique pendant la première phase de la réaction ($0 < 2\delta < 0.5$). Elle nous montre deux choses importantes. Premièrement, on observe aucune variation des paramètres de maille de la phase brownmillerite. L'axe c reste constant signe que la stœchiométrie de cette phase ne varie pas pendant sa disparition. La seconde remarque concerne plus particulièrement le magnétisme. En effet, l'intensité du doublet décroît de façon parfaitement linéaire en fonction du transfert de charge. Aucune variation du rapport d'intensité n'est observée et la disparition se fait à la même vitesse que pour les pics structuraux. Par conséquent, on peut dire que l'intercalation d'oxygène dans ce matériau se traduit par la transformation de la phase $\text{SrCoO}_{2.5}$ en phase perovskite déficitaire. Cette réaction est biphasique et les phases ne changent pas. La figure 3.16 confirme la diminution du paramètre de maille de la phase cubique dans la seconde partie de la réaction. Elle montre aussi l'invariance des paramètres de maille a de la phase brownmillerite et a_{cub} de la phase perovskite déficitaire jusqu'à $2\delta=0.5$ électron.

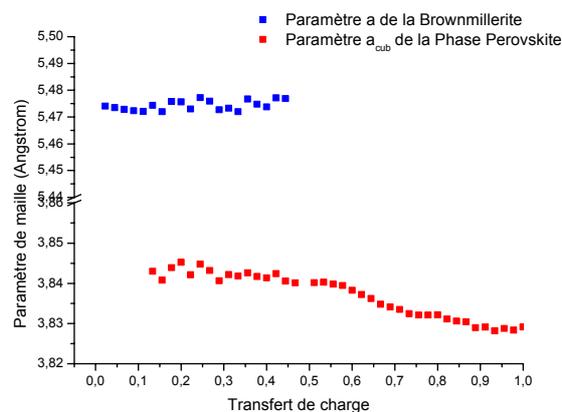


Fig. 3.16 : Variation des paramètres de maille a de la brownmillerite et a_{cub} de la phase cubique au cours de l'intercalation électrochimique.

III.B.2 Avec une grande λ pour suivre l'évolution structurale.

La seconde expérience a été réalisée sur le diffractomètre haut flux D20 de l'ILL avec une longueur d'onde courte $\lambda=1,3 \text{ \AA}$ ($\sin\theta/\lambda=0.76 \text{ \AA}^{-1}$), afin d'avoir suffisamment de raies de diffraction pour affiner les structures et notamment la structure perovskite finale dont le paramètre de maille est petit $\sim 3,83 \text{ \AA}$. De plus, le haut flux conjugué à l'absorption réduite à cette λ donne une bonne statistique et permet des temps de comptage plus faible. Cet appareil est équipé d'un multi-détecteur type banane de 1600 canaux (filaments ³He) qui recueille l'intensité diffractée sur un angle de 160° avec donc un pas de 0.1° .

Comme précédemment, la réaction a été réalisée avec un montage à 3 électrodes et en transmission (chapitre 2). Pour avoir une réaction thermodynamiquement équilibrée et une bonne statistique, nous avons choisi un temps de réaction de $t=3,5$ jours, ce qui implique un courant constant de $i=2.26 \text{ mA}$. La surface étant de 4.5 cm^2 , la densité de courant appliquée est de $j=0.5 \text{ mA.cm}^{-2}$. La masse totale de l'électrode polycristalline est de $1,324 \text{ g}$. Durant la réaction, des diffractogrammes de ~ 25 minutes ont été collectés avec un nombre de neutrons fixe au moniteur. La réaction suivie *in situ* peut se décrire formellement par l'équation 3.1.

III.B.2.(a) De la brownmillerite à la perovskite

Conformément aux résultats de l'expérience sur G6.1, on voit apparaître vers $2\delta=0.05 e^-$ les pics d'une nouvelle phase alors que ceux de la phase initiale disparaissent. Ces raies apparaissent plus tôt avec le diffractomètre D20 grâce à un bruit de fond plus faible et mieux défini. On assiste à la croissance d'une nouvelle phase à priori cubique d'après le nombre réduit de raies. L'observation des pastilles montrent encore une fois qu'elles prennent une teinte bronze en surface signe que la réaction est immédiate. Au bout de $2\delta=0.5 e^-$, la phase initiale a complètement disparu, laissant place à une phase que l'on peut considérer cubique en tenant compte de la résolution de D20 à 1.3 \AA . La réaction dans cette première partie est donc biphasique. Pour $2\delta>0.5$ électrons, on constate une déviation des raies de la phase cubique vers les grands angles ainsi que la variation de l'intensité de certaines raies. Il est d'ailleurs possible de calculer le facteur de structure dans le cas de cette phase perovskite afin de comprendre les variations d'intensités (équation 3.2).

$$F_{hkl} \propto f_{Co} \times \exp[2i\pi(x_{Co} \times h + y_{Co} \times k + z_{Co} \times l)] + f_{Sr} \times \exp[2i\pi(x_{Sr} \times h + y_{Sr} \times k + z_{Sr} \times l)] + \sum_O f_O \times \exp[2i\pi(x_O \times h + y_O \times k + z_O \times l)] \quad \text{équation 3.2}$$

$$F_{hkl} \propto f_{Co} + f_{Sr} \times \exp[i\pi(h + k + l)] + f_O \times \exp[i\pi(h)] + f_O \times \exp[i\pi(k)] + f_O \times \exp[i\pi(l)]$$

Dans le cas de la diffusion des neutrons, f est remplacé par le b [118]. Si on note les indices pairs p et impairs i, on déduit de l'équation 3.2 les relations suivantes dans le cas de la phase $SrCoO_{3,0}$:

$$(hkl) \equiv (ppp) \quad b_{Co}+b_{Sr}+3b_O=2.49+7+3 \times 5.8=27.39$$

$$(hkl) \equiv (iii) \quad b_{Co}-b_{Sr}-3b_O=2.49-7-3 \times 5.8= -21.91$$

$$(hkl) \equiv (pii) \quad b_{Co}+b_{Sr}-b_O=2.49+7-5.8= 3.69 \quad \text{exemple (211)}$$

$$(hkl) \equiv (ppi) \quad b_{Co}-b_{Sr}+b_O=2.49-7+5.8= 1.29 \quad \text{exemple (201)}$$

On voit donc que pour des taux d'oxygènes $x < 3$ dans $SrCoO_x$, les raies ppp et iii sont plus faibles tandis que les raies (pii) et (ppi) sont plus fortes. On aura la perovskite $SrCoO_{3,0}$, lorsque l'intensité des raies faibles type (pii) et (ppi) cessera de diminuer et celle des raies type (ppp) et (iii) sera maximale. A la fin de la réaction, des mesures d'un échantillon de référence (Si) ont été effectuées pour calibrer la longueur d'onde. La valeur $\lambda=1,29(3) \text{ \AA}$ a été obtenue par affinement à partir des paramètres de maille standard. Sur la figure 3.17, est représenté l'évolution du diffractogramme de $SrCoO_{2.5+\delta}$ en fonction du taux d'oxygène δ . En bas, se trouve la phase brownmillerite, orthorhombique et AF et en haut, la perovskite cubique ferromagnétique obtenue à la fin de la réaction. Le paramètre de maille obtenu après affinement (tableau 3.5) pour la phase cubique est consistant avec les valeurs tirées de la littérature par exemple 3,829(3) pour Nemudry et al. [24].

SrCoO_{3,0} Produit final Réaction in situ 293 K		$\lambda=1,29 \text{ \AA}$, affinement dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ Paramètre de maille affiné : $a=3,820(1) \text{ \AA}$			
Atome	x	y	z	B iso	Occ
Sr	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,65(24)	1
Co	0	0	0	0,61(21)	1
O	$\frac{1}{2}$	0	0	0,97(10)	2,96(8)
Phase nucléaire			Phase magnétique		
$R_B=4,46\%$	$R_F=5,21\%$	$R_{Mag}=31,8$	Moment Magnétique		0,7(3) μB

Tableau 3.5 : Résultats de l'affinement du diffractogramme de $SrCoO_{3,0}$ obtenu à la fin de la réaction électrochimique in situ.

Cette valeur inférieure montre que l'on a bien obtenu la phase complètement oxydée en fin de réaction. Avec cette longueur d'onde l'affinement de la structure de la phase cubique finale est possible aussi bien du point de vue nucléaire que magnétique. Les résultats de l'affinement (tableau 3.5) montrent que l'on atteint bien la perovskite cubique avec une stœchiométrie

$\text{SrCoO}_{3.0}$, c'est à dire la valence +IV du cobalt. En revanche, la qualité des données est insuffisante pour affiner complètement le diffractogramme de la phase brownmillerite qui plus est lorsque l'on a la coexistence des deux phases. Ceci est principalement dû à la largeur des raies, au fait que cette phase est orthorhombique avec un paramètre de 15 Å et à l'environnement échantillon qui détériore la qualité du diffractogramme. Cependant, de nombreuses informations sont accessibles à tous les niveaux de l'affinement.

L'affinement du facteur d'échelle de chaque phase (Fig. 3.18 (b)) montre que l'on a bien deux régions distinctes. La première, pour $0 < 2\delta < 0.5$, se caractérise par la disparition linéaire de la phase de départ orthorhombique au profit d'une phase considérée de symétrie cubique puisque aucun dédoublement de raie n'est observable avec cette résolution. L'intensité des raies de Bragg du matériau de départ décroît de façon linéaire en fonction du transfert de charge (Fig. 3.19). Cette décroissance se fait sans variation de paramètre de maille (Fig. 3.18 (c)). Les paramètres de maille a et c ne varient malgré la faible variation observée sur le graphique. En effet, dans l'expérience sur G6.1 avec une meilleure résolution, nous avons montré que les paramètres de $\text{SrCoO}_{2.5}$ restent constants. Ce n'est donc qu'un artefact causé par le recouvrement des raies de $\text{SrCoO}_{2.5}$ et de la perovskite .

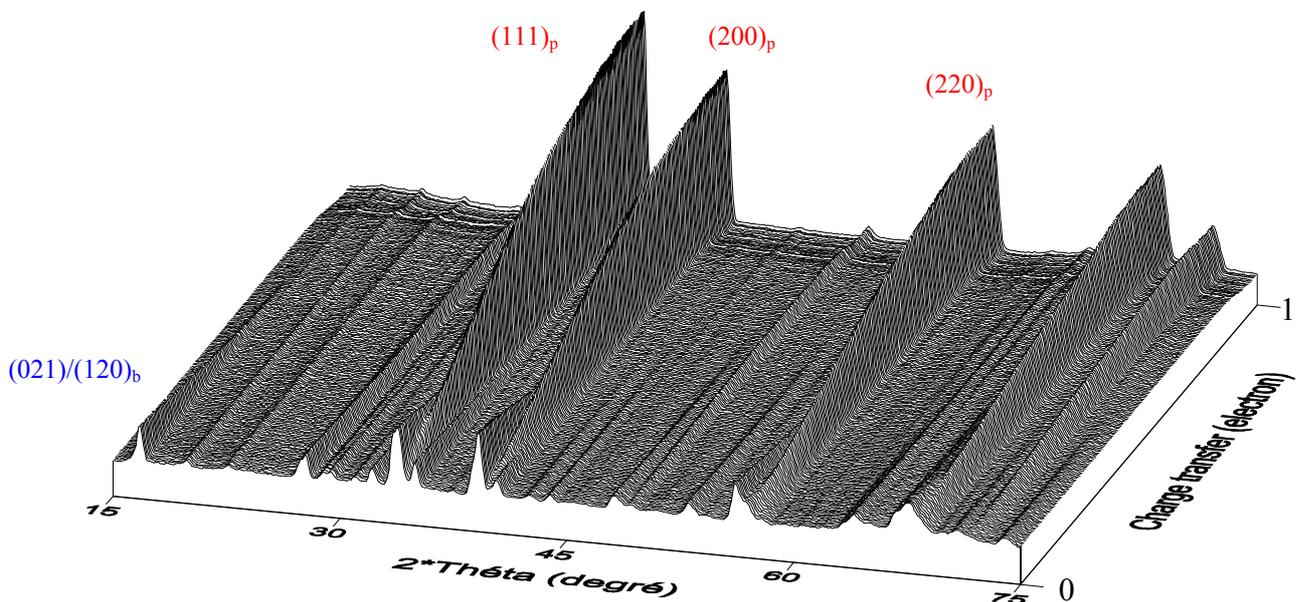


Fig. 3.17 : Evolution du diffractogramme de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ en fonction du transfert de charge depuis la brownmillerite ($\text{SrCoO}_{2.5}$) en bas vers la perovskite ($\text{SrCoO}_{3.00}$) en haut. L'indexation de quelques raies (hkl) est donnée en bleu pour $\text{SrCoO}_{2.5}$ et en rouge pour $\text{SrCoO}_{3.0}$.

Il semble donc que la phase perovskite cubique déficitaire se forme au sein de la phase $\text{SrCoO}_{2.5}$ simplement en remplissant les lacunes d'oxygène. Si on trace l'évolution du rapport des facteurs d'échelle s/s_0 en fonction du temps, dans la première partie de la réaction, on obtient une droite dont la pente est $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Dans la phase cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, il y a un seul motif par maille par conséquent cette pente est liée directement au nombre d'atomes d'oxygène qui diffuse dans la phase brownmillerite. Le paramètre de maille de cette phase $a_c \sim 3.84 \text{ \AA}$ reste constant dans cette région signe que cette phase apparaît sans changement de stœchiométrie et qu'on transforme simplement $\text{SrCoO}_{2.5}$ en une perovskite déficitaire. Cette région est biphasique. La seconde partie, pour $2\delta > 0.5$, commence lorsque la brownmillerite a totalement disparu. Le facteur d'échelle de la nouvelle phase ne varie alors que très peu (Fig. 3.18-(b)).

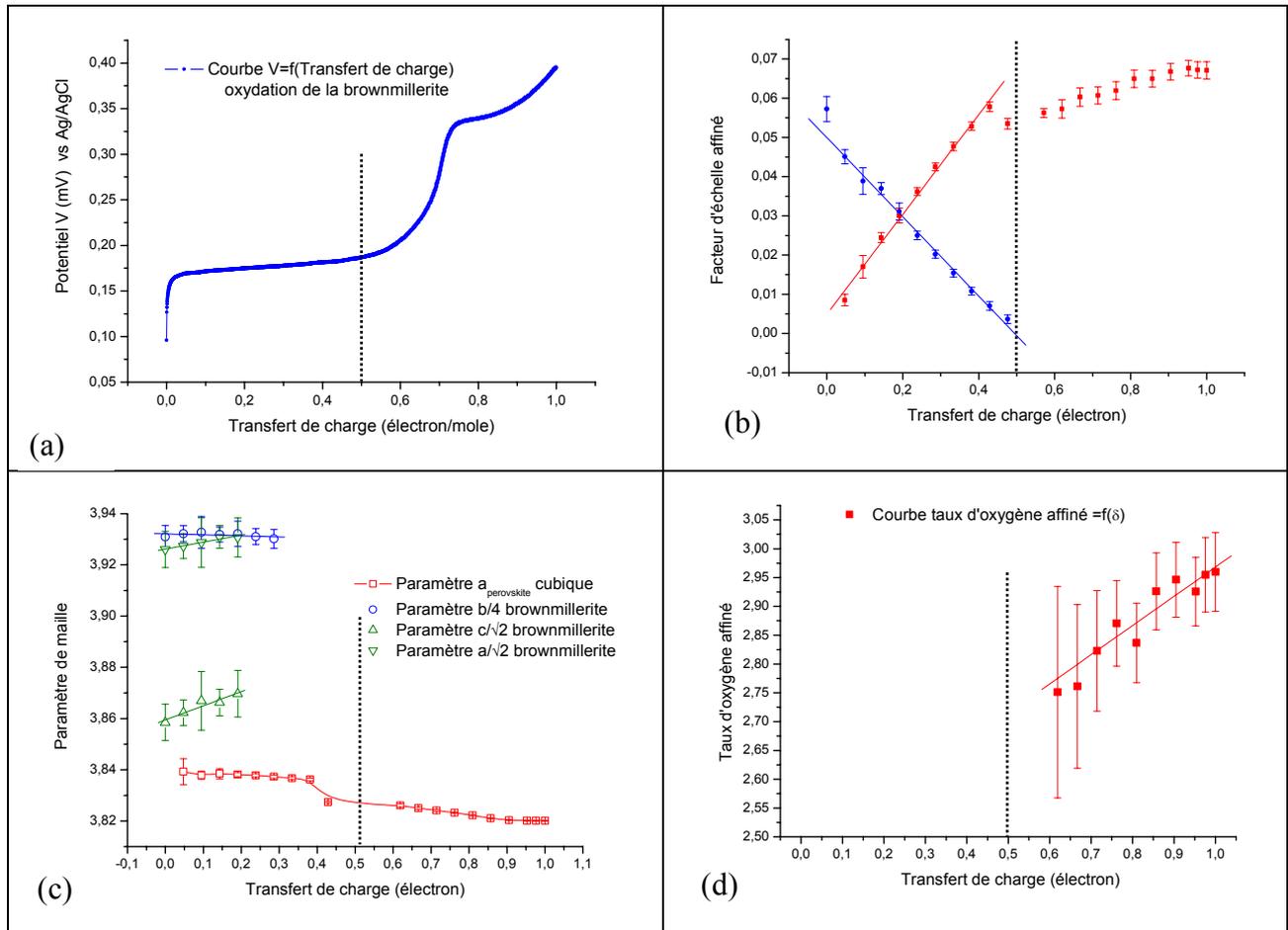


Fig. 3.18 : Evolution de quelques paramètres en fonction transfert de charge δ . En (a) : l'évolution du potentiel électrochimique, en (b) : l'évolution du facteur d'échelle, en (c) évolution des paramètres de maille et en (d) : évolution du taux d'oxygène.

La variation brutale du facteur d'échelle de la perovskite est un artefact de l'affinement causé par le passage de deux à une seule phase. La phase perovskite cubique est formée mais elle est déficitaire avec une stœchiométrie $\text{SrCoO}_{2.75}$ selon la figure 3.18-(d) et selon le transfert de charge qui est de 0,25 oxygène ($0,5 e^-$) à ce niveau de la réaction. Sur la courbe du potentiel $V=f(\text{électrons échangés})$, on observe aussi un changement pour $\delta \sim 0.5$ électron. Comme prévu par la théorie (chapitre 2), la première région, biphasique, se caractérise par un potentiel constant. Au contraire, une augmentation continue de V au début de la seconde phase traduit la présence d'un domaine monophasique (Fig. 3.18-(a)).

La courbe représentant l'évolution des paramètres de maille et du taux d'oxygène dans la phase finale au cours de l'intercalation montre que la seconde partie de la réaction se caractérise par une augmentation du taux d'oxygène et une diminution du paramètre de maille a_c cubique. Celle-ci est compréhensible du fait de l'augmentation des forces coulombiennes attractives entre les Co chargés positivement et les oxygènes dont la concentration augmente (Fig. 3.18 (b-d)). On peut donc en conclure, que l'on forme dès le début de la réaction une phase déficitaire en oxygène, de stœchiométrie $\text{SrCoO}_{\sim 2.75}$ et dont la symétrie semble cubique sur D20, au dépens du composé de départ. Cette observation corrobore les résultats obtenus par Nemudry et al. en diffraction des rayons X [24]. En effet, ils ont décrit cette phase comme cubique avec une meilleure résolution. Ensuite, dès que la brownmillerite a disparu, les atomes d'oxygène insérés remplissent les lacunes de cette phase pour compléter le sous réseau anionique et former la perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$. On peut alors s'interroger sur cette phase déficitaire qui présente la moitié des cobalts à la valence +III et l'autre moitié à +IV. D'une part l'augmentation de la stœchiométrie implique la formation de polyèdres de coordination supérieure à quatre dans les plans tétraédriques mais si la symétrie est cubique cela implique que les couches octaédriques sont détruites contre toute attente et que les oxygènes de l'octaèdre participent aussi à la diffusion.

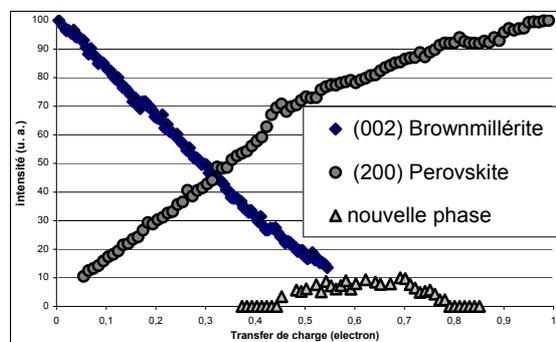


Fig. 3.19 : Evolution de l'intensité intégrée (échelle arbitraire) de raies des phases de départ, perovskite et intermédiaire ($2\theta=35.43^\circ$).

Dans le système $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$, Hodges et al. [28] ont montré que cette phase $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ est orthorhombique et cristallise dans le groupe d'espace $Cmmm$ avec deux sites de même occupation Fe1 et Fe2. Les paramètres de maille sont donnés par la relation : $2\sqrt{2}a_p, 2a_p, \sqrt{2}a_p$. Leurs modèles imposent une mise en ordre des lacunes selon la direction $[101]_{\text{cub}}$. Les auteurs montrent aussi par des mesures de spectroscopie Mössbauer et grâce aux distances Fe-O que cette phase est à valence mixte avec les atomes de Fer réparties sur les deux sites, l'un octaédrique avec le Fe au degré d'oxydation +III et l'autre en pyramide à base carrée à la valence +4. Cependant, le comportement du cobalt peut être différent de celui du fer.

III.B.2.(b) Phases intermédiaires entre $\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{3.0}$

Lorsque l'on regarde à plus grande échelle la figure 3.17, on s'aperçoit que des raies supplémentaires associées à une surstructure apparaissent pour une valeur du transfert de charge $\delta=0.5 e^-$ pour disparaître autour de $2\delta=0.8 e^-$ (Fig. 3.21). L'observation du potentiel V montre que cette région est caractérisée par une seule phase. Il existe donc une phase intermédiaire que l'on voit apparaître sous potentiel alors que la réaction se passe loin de l'équilibre thermodynamique. L'apparition de ces raies est probablement due à un mécanisme de mise en ordre des lacunes d'oxygènes. Dans le diagramme de phase $\text{SrMO}_{2.5}\text{-SrMO}_{3.0}$, des phases intermédiaires ont été rapportées précédemment dans la littérature notamment lorsque $M=\text{Fe}$ [25-28] et avec $M=\text{Co}$ [24, 97]. Alors que la stœchiométrie de la phase $\text{SrMO}_{2.75}$ est à peu près identique dans la littérature, celle de la phase intermédiaire $\text{SrMO}_{2.5+\delta}$ varie de $\delta=0.3$ à 0.38. Takano et al. [27] proposent pour $\text{SrFeO}_{2.87}$ une maille $Fmmm$ de $4a_p, 4a_p, 2a_p$, alors que Takeda et al. [97] observent une phase $\text{SrCoO}_{2.8}$ quadratique avec $a=2\sqrt{2}a_p$ et $c=2a_p$. Ces deux indexations sont identiques mais avec des orientations différentes. Hodges et al. [28] ont retenu sur la base d'un affinement de données neutrons sur poudre l'indexation en $I4/mmm$ pour la phase $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$. Ils ont de plus montré la présence de deux contributions séparées par spectroscopie Mössbauer. Ces derniers ont alors amélioré le modèle proposé par Takano et al. et concluent sur la présence d'octaèdres FeO_6 et de pyramides à base carrée FeO_5 .

Nous avons représenté sur la figure 3.20 les représentations schématiques des modèles de mise en ordre des lacunes d'oxygène en fonction du taux d'oxygène entre $\text{SrCoO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{3.0}$. Dans le cas de la brownmillerite, les lacunes d'ordonnent dans la direction $[110]_{\text{perov}}$ et forment les canaux. A partir de la perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$, on construit la phase $\text{SrCoO}_{2.87}$ selon Hodges et al. en retirant $1/8$ d'atome d'oxygène par maille perovskite.

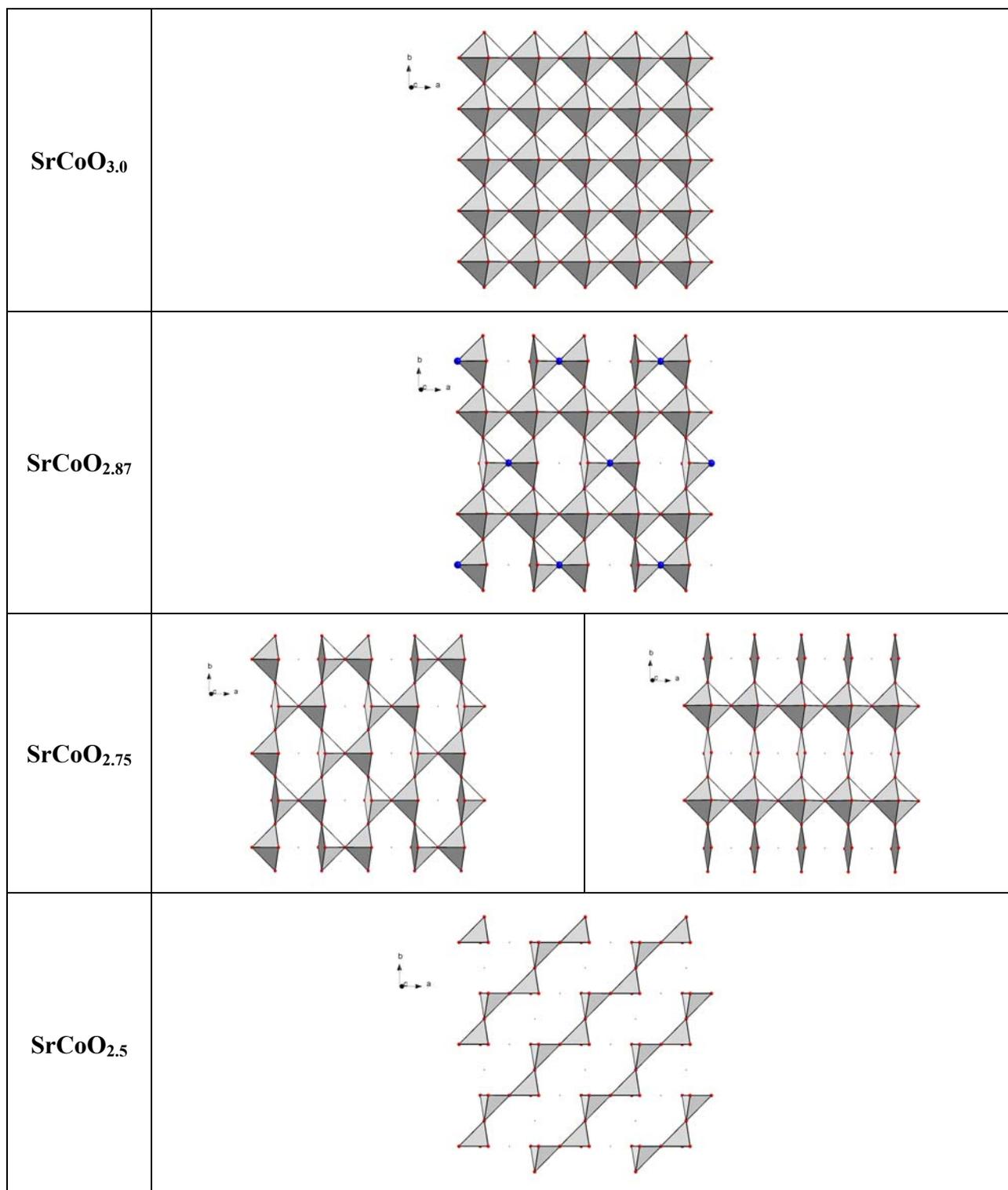


Fig. 3.20 : Représentation schématique des modèles de mise en ordre des lacunes d'oxygène en fonction du taux d'oxygène entre la brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ et la perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$.

On forme ainsi des pyramides à base carrée CoO_5 . Les oxygènes connectant ces polyèdres sont représentés en bleu et plus gros. Pour former, la phase $\text{SrCoO}_{2.75}$, deux possibilités existent. Soit, le système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ se comporte comme celui au fer auquel cas les oxygènes pontants les octaèdres disparaissent laissant place à un plan de pyramides à base carrée. Soit, les oxygènes représentés en bleu sont supprimés. Ce plan serait alors composé d'octaèdres CoO_6 et de carrés plan CoO_4 . Il a été montré que dans le système au fer, c'est le premier cas qui est privilégié.

La figure 3.19 représente l'évolution de l'intensité intégrée (gaussienne avec le programme *Winplotr* [89]) de raies de la phase perovskite, brownmillerite et de la phase intermédiaire en fonction du transfert de charge. On remarque que jusqu'à $2\delta=0.5$, la pente pour la raie (200) de la phase cubique déficitaire correspond à la croissance de cette phase, alors qu'au delà de 0.5 électron, c'est le facteur de structure qui augmente. De plus, la raie de surstructure est présente pour des stœchiométries comprises entre $\text{SrCoO}_{2.75}$ et $\text{SrCoO}_{2.88}$. Son intensité est la plus forte pour une valeur de transfert de charge $\sim 0.64 e^-$ soit une formule chimique de $\text{SrCoO}_{2.82}$. Nous avons essayé d'indexer ces raies supplémentaires avec les modèles proposés pour $\text{SrFeO}_{2.75}$ et $\text{SrFeO}_{2.875}$ (Tableau 3.6). Ce dernier modèle permet d'indexer toutes les raies du diffractogramme (Fig. 3.22-(b)). En revanche, une raie située à $2\theta=35,43^\circ$ n'est pas indexée par le modèle proposé pour la phase $\text{SrFeO}_{2.75}$. Dans le système au cobalt, il semble donc qu'un seul type de mise en ordre des oxygènes existe. En effet, aucune raie de surstructure n'est observée pour la phase cubique déficitaire qui apparaît dans la première partie de la réaction. Par conséquent, soit le taux d'oxygène de cette phase est inférieur à $\text{SrCoO}_{2.75}$ soit elle est désordonnée avec la conséquence que les oxygènes des octaèdres sont aussi mobiles et participent à la diffusion. Dans l'hypothèse que la phase $\text{SrCoO}_{2.75}$ n'existe pas dans le cobaltate, la phase intermédiaire $\text{SrCoO}_{2.82}$, de symétrie quadratique, admettrait une certaine non stœchiométrie en oxygène. Cependant, la seconde hypothèse serait de considérer que la phase $\text{SrCoO}_{2.75}$ est désordonnée, de symétrie cubique ou pseudo-cubique et que cette région est biphasique. $\text{SrCoO}_{2.82}$ serait alors stœchiométrique.

Nous avons introduit le modèle proposé par Hodges et al. dans le groupe d'espace $I4/mmm$ pour l'affinement de type Rietveld de notre diffractogramme. Malgré les difficultés liées au bruit de fond, ce modèle décrit les raies de surstructure observées. La structure est présentée sur la figure 3.22-(a).

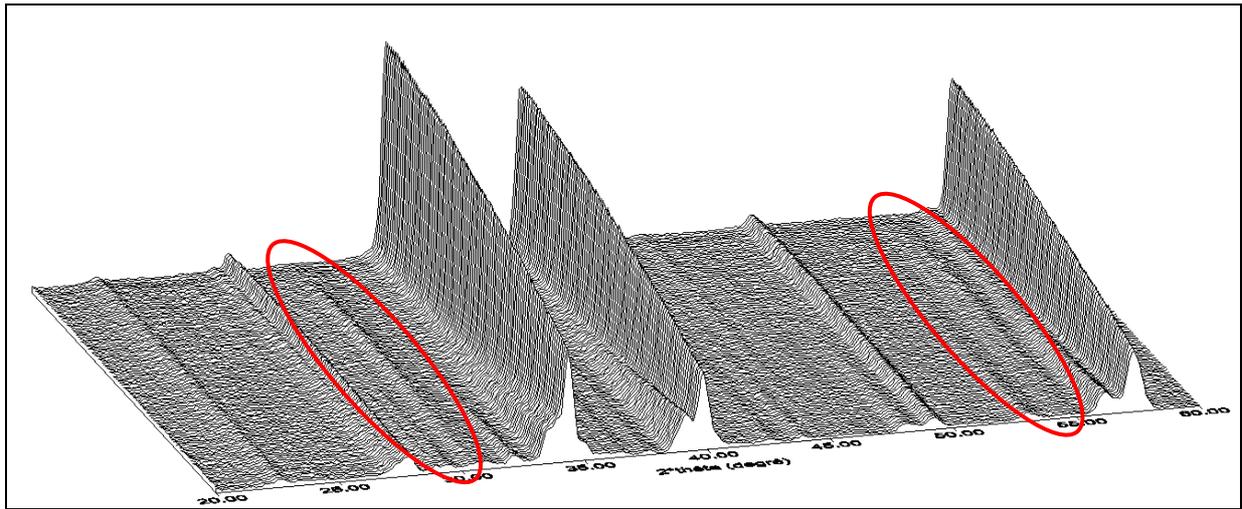


Fig. 3.21 : Zoom sur une partie de la Fig. 3.17 dans laquelle on voit les raies de surstructure (cercle rouge).

Il semble donc que cette réaction se décrive en trois parties. Premièrement, la croissance d'une phase perovskite cubique déficitaire en oxygène, $\text{SrCoO}_{\sim 2.75}$, sans mise en ordre des lacunes d'oxygène puisque toutes les raies s'indexent soit dans la phase initiale $\text{SrCoO}_{2.5}$ soit dans une phase cubique de paramètre $a_c = 3,84 \text{ \AA}$. Par conséquent, aucune raie de surstructure n'est observée pour la phase $\text{SrCoO}_{2.75}$. Après un transfert de charge de $0,5 e^-$, la seconde région commence et semble être caractérisée par un domaine monophasique. Dans cette région apparaissent des raies de surstructure qui peuvent être interprétées dans le modèle de $\text{SrFeO}_{2.875}$ introduit par Hodges et al. Cette phase intermédiaire semble centrée sur $\text{SrCoO}_{2.82 \pm \delta}$. Dans l'orientation de la brownmillerite, on remarque la présence à la fois de cobalt en site octaédrique et en site pyramide à base carrée (Fig. 3.22) notamment à la place des plans tétraédriques de la brownmillerite. Les plans octaédriques ne semblent pas avoir été affectés par l'oxydation. Selon la stœchiométrie, le nombre d'octaèdres est plus important que celui des pyramides. La troisième et dernière région concerne le remplissage des lacunes d'oxygène pour atteindre la perovskite cubique avec la valence +IV du cobalt. Le schéma de réaction proposé par Nemudry et al.[24] implique la présence dans la région 2 de la phase cubique déficitaire et de la phase quadratique. Ce modèle correspond à la seconde hypothèse que nous avons formulée. Les pics de surstructure n'ont pas été observés avec l'expérience réalisée sur G6.1. En effet, la grande longueur d'onde implique que la première raie se trouve à $\sim 145^\circ$ (2θ) et cette zone est située hors des limites de l'appareil. Dans le but de caractériser les phases intermédiaires, nous avons entrepris de les synthétiser par méthode électrochimique et de les mesurer hors environnement échantillon par diffraction des neutrons sur poudre. Ces expériences sont actuellement en cours.

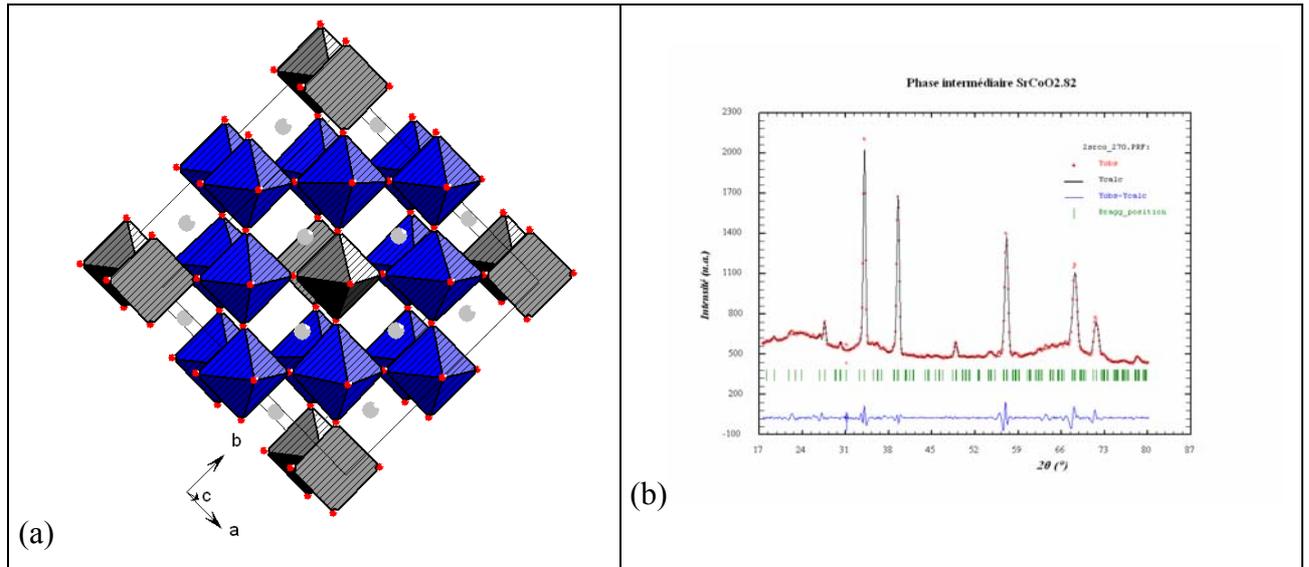


Fig. 3.22 : Structure de la phase intermédiaire $SrCoO_{2.87}$ affinée dans le groupe d'espace $I4/mmm$ selon le modèle de Hodges et al. [28]. En (a), représentation dans l'orientation de la brownmillerite. En (b), affinement en « pattern matching » du diffractogramme de $SrCoO_{2.87}$ selon le modèle de Hodges et al.

2θ (°)	Intensité intégrée	Indexation Perovskite	Indexation modèle $I4/mmm$	Indexation modèle $Cmmm$
27,98	63,69	(2 0 0)	(2 2 2) (4 0 0)	(400) (222)
30,18	17,86		(1 0 3) (4 1 1)	(130) (112)
33,99	843,22	(1 1 1)	(4 0 2)	(022) (420)
35,43	17,67		(510)	NON INDEXEE
36,16	27,27		(4 3 1) (5 0 1)	(330) (510)
39,33	647,55	(2 0 0)	(0 0 4) (4 4 0)	(240) (402)
54,43	29,28		(3 0 5) (5 4 3)	(350) (532)
56,98	615,19	(2 2 0)	(4 4 4) (8 0 0)	(442) (800)
58,36	27,63		(7 4 1) (8 1 1)	(152)
62,13	10,3		(8 3 1)	(550) (352)
68,15	495,11	(3 1 1)	(4 0 6) (8 4 2)	(424) (822)
71,55	230,89	(2 2 2)	(8 0 4)	(044) (840)

Tableau 3.6 : Indexation des raies de surstructure en utilisant les modèles de mise en ordre des lacunes proposés par Hodges et al. [28].

III.B.3 Symétrie réelle de la phase $SrCoO_{2.75}$

Dans le but de savoir si la phase $SrCoO_{2.75}$ est bien de symétrie cubique, nous l'avons synthétisée *ex situ* au laboratoire par méthode électrochimique puis mesurée par diffraction des rayons X sur poudre en utilisation la très haute résolution du faisceau synchrotron. L'expérience a été réalisée à l'ESRF de Grenoble sur la ligne suisse-norvégienne BM01B avec une longueur d'onde $\lambda=0.50\text{\AA}$. La poudre contenue dans un capillaire a été mesurée en transmission à température ambiante. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure

3.23. La comparaison des profils de raies caractéristiques (Fig. 3.24) pour les phases SrCoO_{2.75} (bleu) et SrCoO_{3.0} (rouge) montre un élargissement des raies de type (h00) et (hh0). Comme la raie (111) ne semble pas double, on peut éliminer l'hypothèse d'une déformation rhomboédrique. Par conséquent, il semble que cette phase intermédiaire SrCoO_{2.75} soit bien de symétrie quadratique et non cubique. Le fait que les pics de SrCoO_{2.75} soient situés aux angles 2θ plus faible montre bien que cette phase est sous stœchiométrique en oxygène. Les paramètres de maille obtenus par affinement sont :

$$a=b=3.84152(5) \text{ \AA} \text{ et } c=3.83093(6) \text{ \AA}$$

Ce résultat confirme les premières hypothèses, c'est à dire le remplissage des couches tétraédriques sans modification des couches octaédriques. Des expériences de diffraction des neutrons sont en cours pour résoudre cette structure et déterminer les propriétés magnétiques notamment à basse température. En effet, cette stœchiométrie implique une répartition 50/50 des valences +3 et +4 du cobalt avec une possible mise en ordre des charges à basse température.

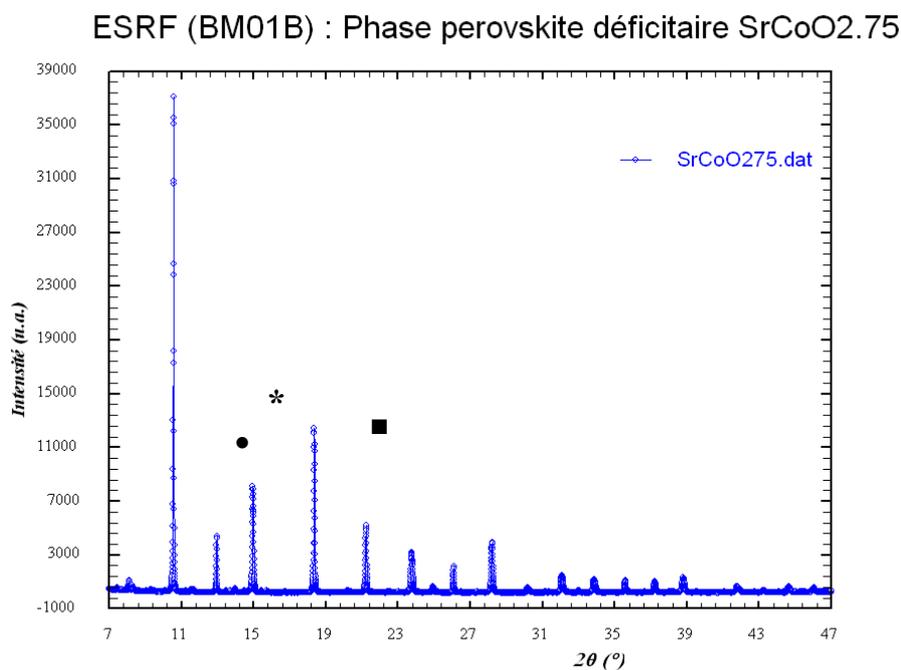


Fig. 3.23 : Diffractogramme (rayons X, $\lambda=0.50 \text{ \AA}$) de la phase intermédiaire SrCoO_{2.75} synthétisée par méthode électrochimique (ex situ) et mesurée sur BM01B (ESRF).

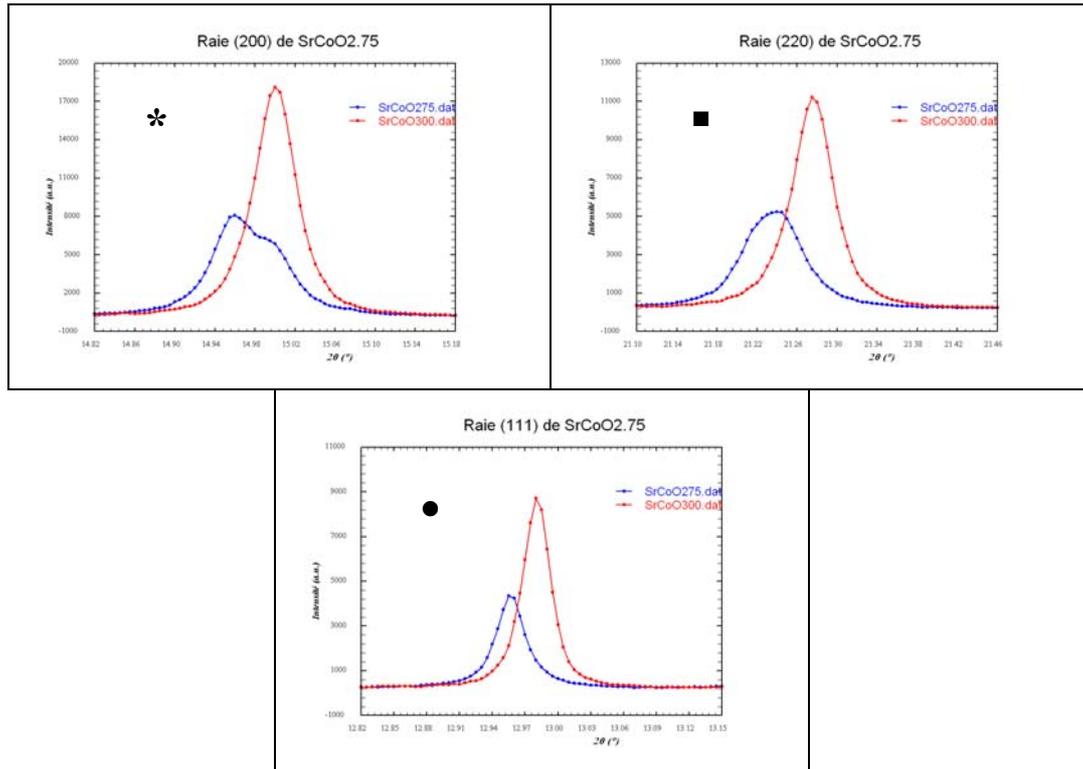


Fig. 3.24 : Profils des raies de Bragg : (a), (200) ; (b), (220) ; (c), (111) issus de la Fig. 3.23. En bleu, est représenté le profil pour la phase $\text{SrCoO}_{2.75}$ et en rouge celui de la perovskite cubique $\text{SrCoO}_{3.0}$ mesuré sur le même appareil à titre de comparaison. Ils montrent l'élargissement des raies type $(h00)$ et $(hh0)$ contrairement aux raies (hhh) .

III.B.4 Mesure de la résistivité de la phase $\text{SrCoO}_{2.87}$

Nous avons synthétisé par méthode électrochimique une pastille de la phase intermédiaire observée *in situ* par diffraction des neutrons sur poudre. L'évolution de la résistivité ρ de $\text{SrCoO}_{2.87}$ en fonction de T est représentée sur la figure 3.25 en comparaison avec celle de la phase perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$. Alors que la phase perovskite a un comportement semi-métallique, $\text{SrCoO}_{2.87}$ est plutôt un semi-conducteur. Cependant, le résistivité de $\text{SrCoO}_{2.87}$ est beaucoup plus faible que celle de la brownmillerite ($\rho=127 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à 293 K). Dans le système $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$, Hodges et al. [28] ont montré que les phases intermédiaires $\text{SrFeO}_{2.87}$ $\text{SrFeO}_{2.75}$ ont un comportement semi-conducteur.

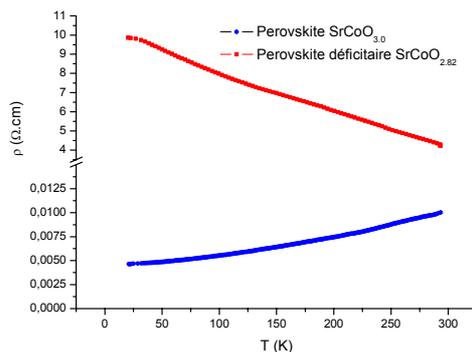


Fig. 3.25 : Evolution de la résistivité absolue de la phase intermédiaire $\text{SrCoO}_{2.87}$ (rouge) et de la perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$ (bleu) en fonction de la température.

III.C. L' EXAFS *in situ* comme sonde locale du cobalt.

L'expérience EXAFS *in situ* pendant l'intercalation électrochimique a été décrite dans le chapitre 2. Le seuil K du cobalt étant à une énergie de 7.7 keV, les spectres ont été acquis pour des valeurs d'énergie incidente telles que $7.5 < E < 8.7$ keV. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Dr. C. Lamberti, C. Prestipino de l'Université de Turin et le Dr. S. De Panfilis de l'ESRF. Nous avons donc suivi l'évolution du seuil du cobalt de la brownmillerite $\text{SrCo}^{\text{III}}\text{O}_{2.5}$ jusqu'à la perovskite $\text{SrCo}^{\text{IV}}\text{O}_3$. La figure 3.26 montre l'évolution du spectre de l'absorption normalisée $\mu=f(E)$ au cours du transfert de charge. Trois caractéristiques ont été suivies pendant la réaction d'oxydation électrochimique.

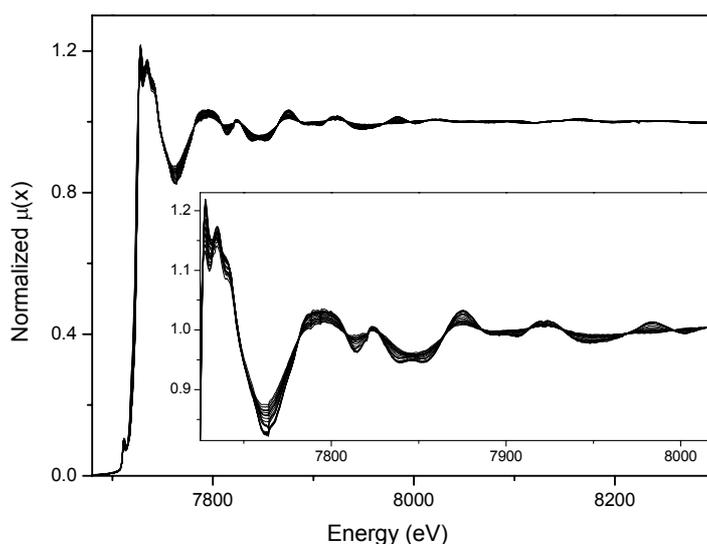


Fig. 3.26 : Evolution du spectre d'absorption $\mu=f(E)$ en fonction du transfert de charge au cours de l'intercalation d'oxygène

III.C.1 Evolution du XANES

Premièrement, l'évolution du XANES ou « X-Ray Absorption Near Edge Structure » a été suivie. Cette partie du spectre permet de voir l'évolution du seuil donc de l'état de valence moyen du cobalt. Sur la figue 3.27, on voit très nettement un déplacement du seuil depuis 7723 eV jusqu'à 7725.6 eV soit $\Delta E=2.6$ eV. De même on remarque un déplacement plus faible ~ 1 eV du pré-seuil. L'augmentation de l'énergie de seuil correspond à la diminution du nombre d'électrons et par conséquent à l'augmentation de la valence du cobalt.

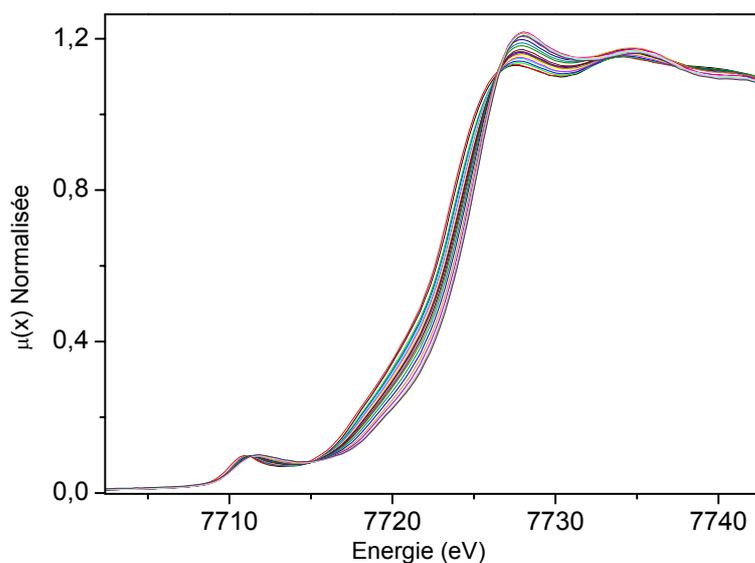


Fig. 3.27 : Evolution du signal XANES au cours de l'oxydation électrochimique. On observe le déplacement du seuil vers les hautes énergies au cours du transfert de charge.

III.C.2 Evolution de l'EXAFS

De plus, le signal EXAFS « Extended X-Ray Absorption Fine Structure » évolue au cours du transfert de charge. On note que les oscillations deviennent plus importantes avec le transfert de charge (Fig. 3.28). L'augmentation de la symétrie peut expliquer ce résultat. En effet, cela représente une augmentation du pouvoir de rétro diffusion des atomes de cobalt environnants. Ce phénomène est assimilable à la diminution du facteur de Debye Waller statique. De même l'augmentation du nombre de voisins peut aussi être une explication. D'après les expériences de diffraction des neutrons, on sait que la coordinence du cobalt augmente de même que sa symétrie. La courbe 3.28 représente globalement la fonction de distribution radiale autour du cobalt. Il semble que la position des nœuds de cette courbe ne varie pas.

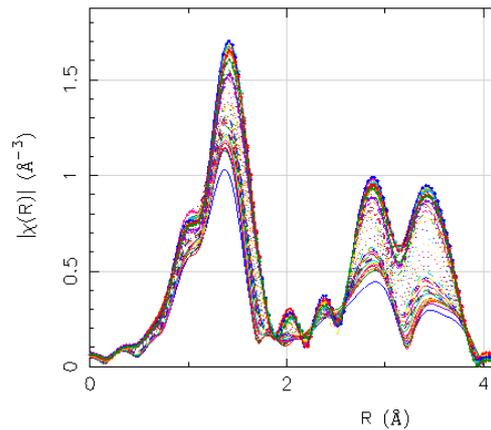


Fig. 3.28 : Evolution de la courbe $TF[k^2 \times \chi(k)] = f(R)$ en fonction du transfert de charge.

III.C.3 Evolution des phases

Les premiers résultats de cette expérience ont été analysés avec trois approches (Fig. 3.29). La première consiste à regarder l'évolution du seuil du cobalt (courbe noire). Malgré les fluctuations induites par un échantillonnage un peu large 0.3 eV, la courbe du seuil confirme l'augmentation linéaire du degré d'oxydation du cobalt. Une comparaison avec des échantillons références, toujours délicate puisque l'environnement du Co n'est pas exactement le même, est en cours pour quantifier les états de valence. Les deux autres approches consistent à réaliser une combinaison linéaire des spectres d'une phase oxydée et d'une phase réduite chacune affectée d'une pondération qui n'est autre que la fraction volumique [124-127]. Le spectre EXAFS ou XANES numéro i peut donc se décrire par les équations suivantes :

$$\text{Xanes}^{\text{Theo}}_i(E_j, x_i) = x_i \text{Xanes}^{\text{Ox}}(E_j) + y_i \text{Xanes}^{\text{Red}}(E_j) \quad \text{équation 3.3}$$

$$\text{Exafs}^{\text{Theo}}_i(E_j, x_i) = x_i \text{Exafs}^{\text{Ox}}(E_j) + y_i \text{Exafs}^{\text{Red}}(E_j) \quad \text{équation 3.4}$$

E_j représente les différentes énergies du spectre et x_i, y_i sont les fractions volumiques. Les premiers résultats montrent que l'espèce réduite (brownmillerite, en rouge) décroît avec le transfert de charge alors que l'espèce oxydée voit sa fraction volumique augmenter (perovskite déficitaire, bleu) (Fig. 3.29). On observe un changement de pente exactement à la moitié de la réaction. Ces premiers résultats confirment ceux obtenus par diffraction des neutrons sur poudres. D'autres analyses sont actuellement en cours d'une part pour modéliser les deux phases extrêmes, mais aussi pour analyser les spectres EXAFS qui doivent nous renseigner sur l'environnement et l'état d'oxydation du cobalt notamment au niveau des phases intermédiaires SrCoO_{2.75} et SrCoO_{2.82}.

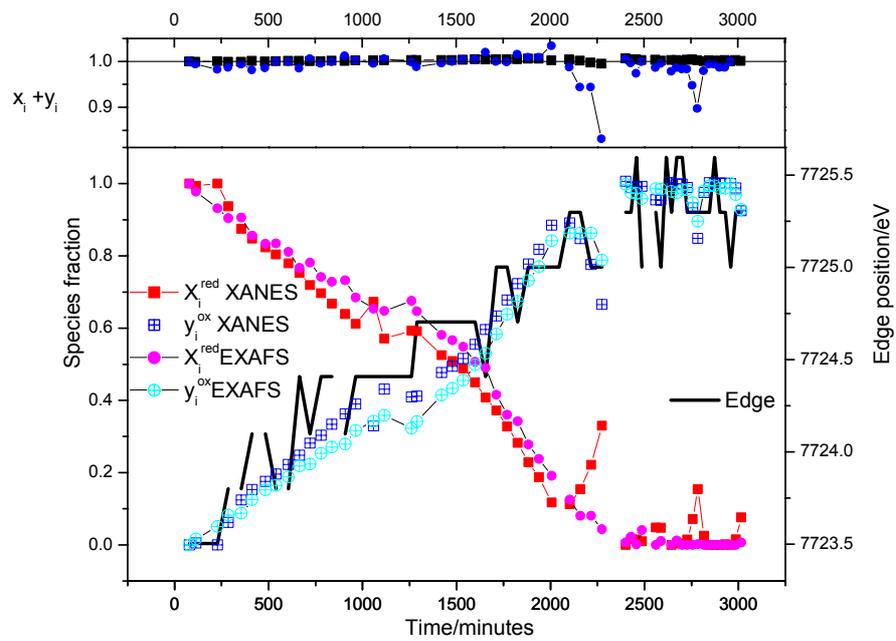


Fig. 3.29 : Evolution de la fraction des deux phases au cours du transfert (représentation en fonction du temps) de charge pour le signal EXAFS et pour le signal XANES (échelle de gauche). L'évolution du seuil du cobalt (en noir) est aussi reportée (échelle de droite).

IV La diffraction sur monocristal

Tout au long de ce chapitre, nous avons mis en évidence l'importance d'une détermination structurale précise et notamment du désordre pour l'interprétation des propriétés physiques dans ce système. En effet, les propriétés magnétiques et de transport de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ reposent sur l'état de valence du cobalt donc sa coordinence et son environnement. La diffraction des neutrons sur poudre semble confirmer que la structure est partiellement désordonnée dans les plans tétraédriques ou bien comporte des fautes d'empilement. Au vue des résultats récents et prometteurs obtenus sur un grain de petite taille en microscopie électronique [31,34], nous avons donc synthétisé des monocristaux de la phase brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$. Ceux ci nous ont alors permis d'étudier la structure par diffraction des neutrons et des rayons X sur de vrais monocristaux.

Les premiers monocristaux de $\text{SrCoO}_{2.5}$ ont donc été synthétisés à l'aide d'un four à image (chapitre 2). Nous verrons que la détermination structurale sur de vrais monocristaux nécessite la résolution d'un maillage à six individus (chapitre 2). Les travaux antérieurs réalisés par diffraction des rayons X sur des monocristaux naturels [19] ou synthétiques de phase $\text{AFeO}_{2.5}$ avec $M=\text{Ca}$ ou Sr [29,32] ne mentionne pas de phénomène de maillage. Une fois la structure du cristal maillé résolue, deux études ont été menées. Premièrement, nous montrerons que l'intercalation réversible d'oxygène par méthode électrochimique est possible sur des monocristaux. De plus, alors que le maillage est souvent considéré comme une difficulté insurmontable, il peut au contraire se révéler un outil formidable par exemple pour l'étude de la répartition des domaines en fonction des cycles red/ox. Cette question est importante pour mieux comprendre la réactivité et surtout pour savoir si il existe un effet de mémoire dans la structure en domaines. Le second travail consiste à étudier un monocristal sphérique *as grown* sur trois diffractomètres rayons X équipés de détecteurs ponctuel ou bi dimensionnel pour mettre en évidence les difficultés rencontrées avec les cristaux maillés. De plus, il s'agira de déterminer si il existe un ordre dans les couches tétraédriques T. Nous comparerons les affinements réalisés dans les trois groupes d'espace $Pnma$, $Imma$ et $I2mb$. Un gros monocristal a aussi été étudié par diffraction des neutrons. Nous essayerons de savoir si la méthode de synthèse a une influence sur l'ordre dans les plans tétraédriques en comparant les structures des cristaux $\text{SrCoO}_{2.5}$ *as grown* et traités par électrochimie.

IV.A. L'intercalation électrochimique sur monocristal

Précédemment, nous avons montré comment l'intercalation électrochimique d'oxygène est utile pour contrôler le taux d'oxygène dans les matériaux et pour atteindre la phase perovskite $SrCoO_{3.0}$ à partir de $SrCoO_{2.5}$. Cette réaction réversible est surprenante puisqu'elle implique une réactivité forte à basse température. Nous avons aussi pu montrer que les monocristaux de $SrCoO_{2.5}$ sont six fois maclés avec une répartition en domaines. L'oxydation de $SrCoO_{2.5}$ vers $SrCoO_{3.0}$ implique une diminution du volume de la maille de près de 5% d'une part à cause de l'attraction coulombienne Co-O mais aussi du fait de l'augmentation de valence du cobalt. Nous avons donc entrepris d'intercaler de l'oxygène par méthode électrochimique dans un monocristal de $SrCoO_{2.5}$ orienté dans le but de savoir si d'une part la réaction est possible malgré les contraintes volumiques mais aussi pour mieux comprendre la réactivité. En effet, d'une structure orthorhombique en domaines, on passe à une symétrie cubique. Cependant, cette dernière peut simplement résulter d'un effet de moyenne sur des domaines orthorhombiques. En effet, si on retrouve des domaines après un cycle redox, tout laisse à penser qu'ils jouent un rôle majeur dans la diffusion des oxygènes [24,36]. Ceci expliquerait alors pourquoi seuls les composés désordonnés ou sujets aux défauts d'empilement montre cette réactivité. Dans le cas où la symétrie de $SrCoO_{3.0}$ est réellement cubique et non pseudo cubique, cela implique une réorganisation complète du cristal et surtout aucun effet de mémoire dans la répartition des domaines. Cette information est importante pour comprendre les chemins de diffusion de l'oxygène au travers d'une structure dense comme la phase perovskite.

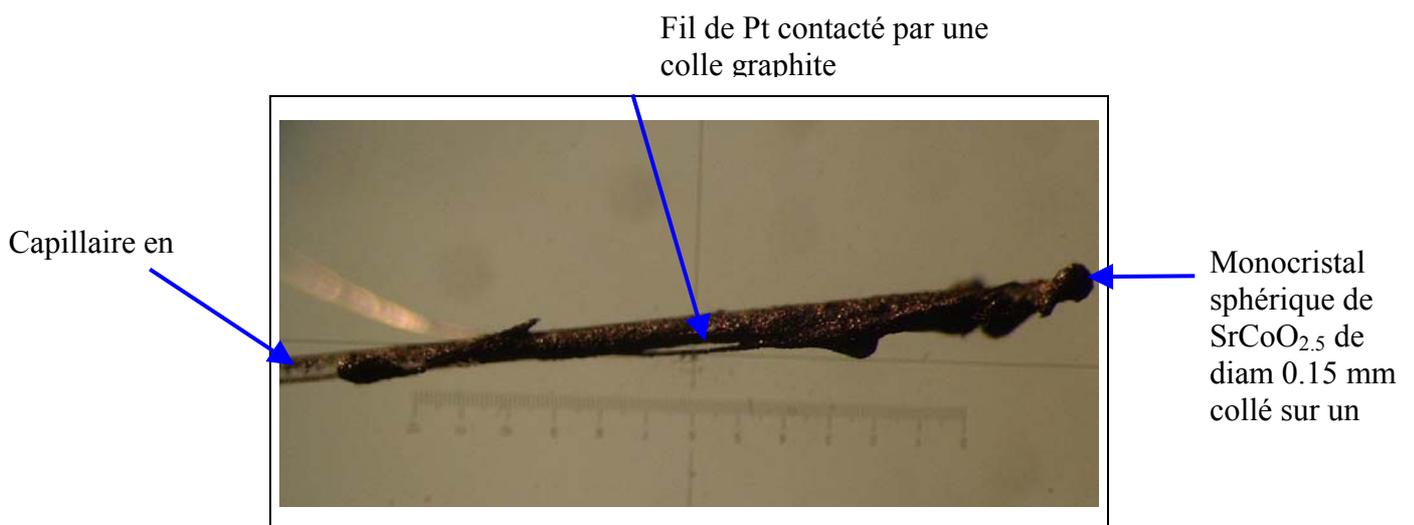


Fig. 3.30 : Photo obtenue en microscopie optique d'une électrode de travail constituée d'un monocristal sphérique de $SrCoO_{2.5}$ ($\varnothing 0.15$ mm) contacté à un fil de Pt.

Après avoir mesuré et affiné les paramètres structuraux du monocristal orienté $\text{SrCoO}_{2.5}$ *as grown*, nous en avons fait une électrode de travail (figure 3.30) (chapitre 2). Nous l'avons donc contacté sous microscope à un fil de Pt, puis placé dans un électrolyte aqueux KOH. Une densité de courant positive de $\sim 20 \text{ mA.cm}^2$ a été appliquée pendant 5 jours entre l'anode (notre monocristal) et une cathode de Pt. Après l'oxydation de l'anode, nous avons mesuré le monocristal par diffraction des rayons X à la fois sur le diffractomètre Kappa CCD mais aussi sur le CAD4 pour enregistrer les profils de raies. Ensuite, nous avons replacé l'électrode dans l'électrolyte et simplement inversé le courant pour réduire l'électrode de travail devenue ainsi la cathode. Les conditions de la réduction sont similaires à celles mises en œuvre lors de l'oxydation. Après 5 jours de réduction, des mesures de diffraction dans les mêmes conditions ont été réalisées.

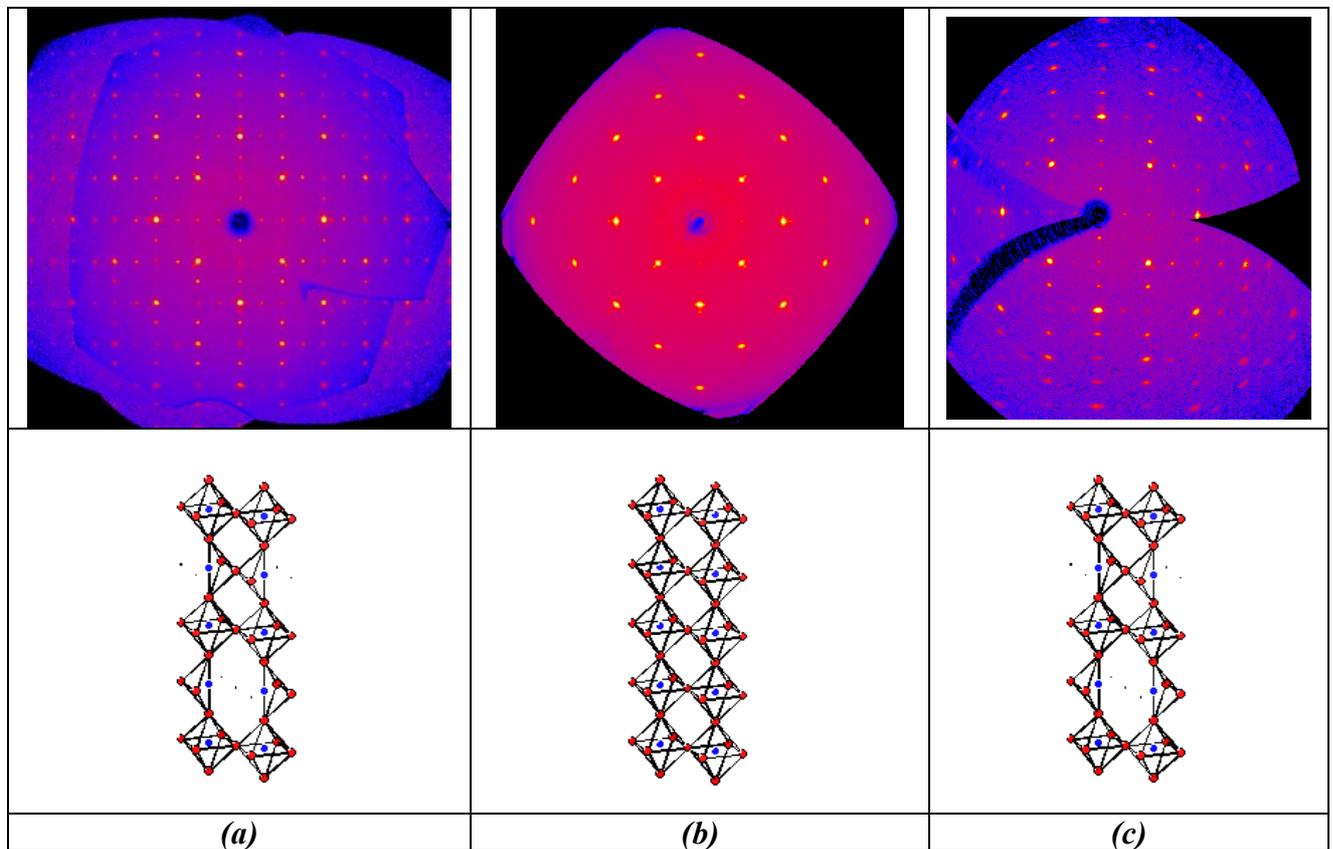


Fig. 3.31 : Reconstruction des plans réciproques $(hk0)^*$ après diffraction des rayons X sur le diffractomètre Kappa CCD équipé d'un détecteur 2D. En (a), le monocristal *as grown*, en (b) après 5 jours d'oxydation électrochimique à température ambiante et en (c), ce même monocristal oxydé puis réduit par méthode électrochimique(5 jours). En dessous de chaque plan réciproque sont représentés les schémas des structures correspondantes.

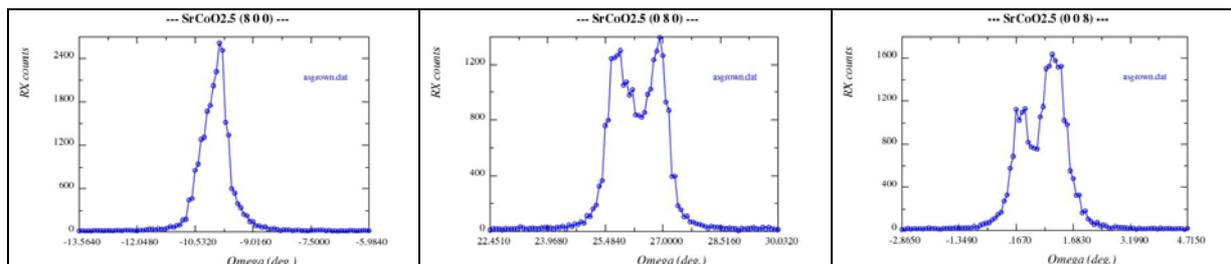


Fig. 3.32 : Profils des raies de diffraction (800) , (080) et (008) du monocristal sphérique as grown. Phase Brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$. L'indexation est faite dans la maille de mesure $4*a_{cub}$, $4*a_{cub}$, $4*a_{cub}$

Intercalation d'oxygène par méthode électrochimique à T ambiante : OXYDATION

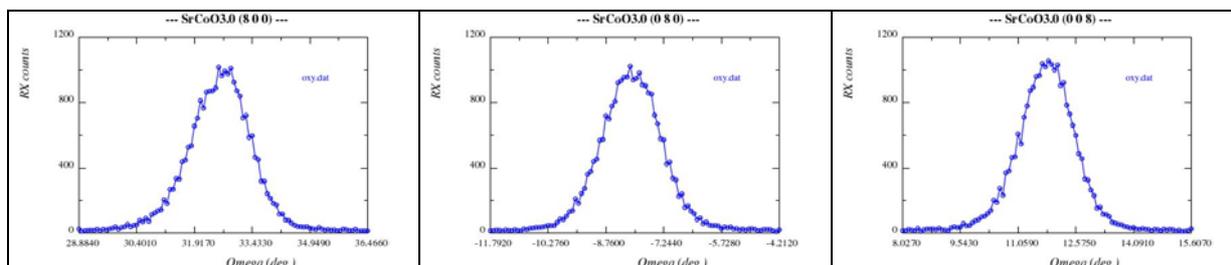
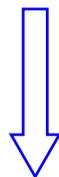


Fig. 3.33 : Profils des raies de diffraction (800) , (080) et (008) du monocristal sphérique après oxydation. Phase Perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$. L'indexation est faite dans la maille de mesure $4*a_{cub}$, $4*a_{cub}$, $4*a_{cub}$

Dé-intercalation d'oxygène par méthode électrochimique à T ambiante : REDUCTION

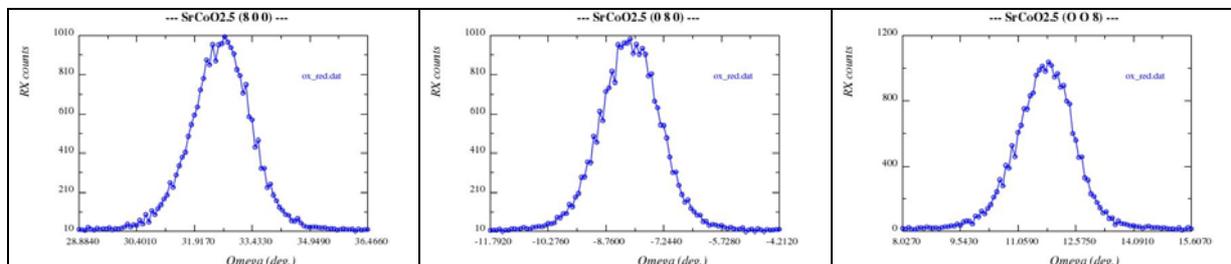


Fig. 3.34 : Profils des raies de diffraction (800) , (080) et (008) du monocristal sphérique après un cycle oxydation-réduction. Phase Brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$. L'indexation est faite dans la maille de mesure $4*a_{cub}$, $4*a_{cub}$, $4*a_{cub}$

L'observation des plans réciproques reconstruits après diffraction des rayons X sur le diffractomètre Kappa CCD montre sans équivoque l'évolution structurale (Fig. 3.31). En effet, sur la figure 3.31-(a), on remarque un réseau de taches fortes et des taches de surstructure. Ces deux sous réseaux sont la signature de la structure maclée de la brownmillerite (chapitre 2). La représentation schématique de la structure représentée en dessous permet de montrer l'ordre des lacunes d'oxygène qui est à l'origine des raies supplémentaires dans la phase brownmillerite. Au contraire, le plan $(hk0)^*$ du composé oxydé pendant 5 jours ne présente que les raies fortes de la phase perovskite (Fig. 3.31-(b)). La valeur du paramètre de maille cubique $a_{\text{perov}}=3.8280(7)$ Å obtenue par diffraction des rayons X montre que l'oxydation est complète. Les lacunes d'oxygène ont donc été totalement remplies par l'oxygène. L'oxydation électrochimique à température ambiante est donc possible sur des monocristaux malgré le transfert de charge élevé et les variations importantes de volume. De plus il conduit à la perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$.

Ce même monocristal a été ensuite réduit toujours par méthode électrochimique. L'observation du plan réciproque $(hk0)^*$ sur la figure 3.31-(c) montre que les raies de surstructure réapparaissent. Ceci montre que l'on retrouve après un cycle d'oxydoréduction la phase initiale brownmillerite. On note cependant un élargissement des raies de Bragg les plus intenses entre le matériau *as grown* (Fig. 3.31-(a)) et celui traité par méthode électrochimique (Fig. 3.31-(c)). L'oxydoréduction à température ambiante permet de passer de façon réversible de la brownmillerite à la perovskite hors équilibre thermodynamique. Il est surprenant de constater que la réduction électrochimique de $\text{SrCoO}_{3.0}$ redonne la brownmillerite qui est seulement métastable à l'ambiante (la synthèse haute T impose que l'on fasse une trempe). L'intercalation d'oxygène dans le réseau implique la diffusion d'anions dans le volume du cristal. Ces mouvements induisent des contraintes et des distorsions dans la matrice hôte. A cette température, le réseau ne peut relaxer, c'est pourquoi, nous observons un élargissement des raies de Bragg qui s'explique notamment par l'augmentation de la mosaïcité. Les mesures de mosaïcité obtenues par diffraction montrent un accroissement de cette valeur de 2° pour les cristaux *as grown* à 5° pour ceux traités par électrochimie. Nous verrons dans le paragraphe suivant les conséquences négatives que cela entraîne pour la mesure.

SrCoO_{2.5} As grown		Paramètres de maille moyens : a=5.450(1) Å, b=15.690(1) Å, c=5.550(1) Å 6 individus de maillage, structure affinée dans le groupe <i>Imma</i> , T=293 K							
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	Occ	
Sr	0	0.61097(5)	0.5111(2)	1.36(12)	0.65(2)	1.15(11)	0.06(3)	0.5	
Co1	0	0	0	0.92(16)	1.95(7)	0.55(14)	-0.08(6)	0.25	
Co2	0.0370(7)	0.25	-0.0609(3)	0.70(5)	-	-	-	0.25	
O1	0.25	0.9942(4)	0.25	1.55(9)	-	-	-	0.5	
O2	0	0.1414(4)	0.041(1)	1.64(11)	-	-	-	0.5	
O3	-0.125(3)	0.25	-0.364(2)	1.4(2)	-	-	-	0.25	
Ind1:0.157(2)		Ind2:0.116(3)		Ind3:0.132(2)		Ind4:0.103(2)		Ind5:0.254(3) Ind6:0.238(3)	
8935 Raies mesurées (4053 ind), Fo>4σFo (3644 raies) 28 param: RF=6.6%, wR=7.2%, Gof=1.154									

Distance Co ₁ -O ₁	1.947(1) Å×4	Distance Co ₂ -O ₂	1.807(6) Å×2
Distance Co ₁ -O ₂	2.231(6) Å×2	Distance Co ₂ -O ₃	1.7475(16)-1.889(20) Å 1.898(18)-2.283(19) Å

Tableau 3.7 : Résultats de l'affinement de la structure de $SrCoO_{2.5}$ as grown sur monocristal par diffraction des rayons X. Les U11, U22 et U33 et U23 sont les U_{ij} *100. Pour Sr et Co1 U13=U12=0

SrCoO_{3.00} Oxydé		Paramètres de maille : a=3.8280(7) Å structure affinée dans le groupe d'espace <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , T=293 K					
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	Occ
Sr	½	½	½	0.57(6)	0.57(6)	0.57(6)	1.0
Co	0	0	0	0.14(9)	0.14(9)	0.14(9)	0.974(4)
O	0	0	½	1.51(29)	1.51(29)	0.52(37)	2.9(1)
R _{int} =5% (370 reflections dont 24 unique) sinθ/λ=0.7 Å ⁻¹							
R ₁ =2.24% (24 Fo>4σ(Fo)), wR ₂ =5.2% et GoF=1.28							

Distance Co-O	1.9140(7) Å	Distance Sr-O	2.7068(7) Å
Distance Co-Sr	3.3151(9) Å		

Tableau 3.8 : Résultats de l'affinement de la structure de $SrCoO_{3.0}$ obtenu par oxydation électrochimique de $SrCoO_{2.5}$ par diffraction des rayons X. Les U11, U22 et U33 et U23 sont les U_{ij} *100

SrCoO_{2.5} oxydé puis réduit		Paramètres de maille moyens: a=5.450(1) Å, b=15.690(1) Å, c=5.550(1) Å 6 individus de maillage, structure affinée dans le groupe <i>Imma</i> , T=293 K							
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	Occ	
Sr	0	0.61197(8)	0.5080(5)	1.4(4)	1.17(5)	1.7(4)	-0.11(9)	0.5	
Co1	0	0	0	0.37(4)	1.8(1)	0.2(3)	0.1(9)	0.25	
Co2	0.0358(14)	0.25	-0.0589(6)	0.94(11)	-	-	-	0.25	
O1	0.25	0.9942(4)	0.25	3.0(2)	-	-	-	0.5	
O2	0	0.1414(4)	0.041(1)	2.0(11)	-	-	-	0.5	
O3	-0.147(6)	0.25	-0.380(5)	2.2(5)	-	-	-	0.25	
Ind1:0.101(6)		Ind2:0.096(6)		Ind3:0.293(13)		Ind4:0.290(13)		Ind5:0.145(9) Ind6:0.123(9)	
12078 Raies mesurées (5692 ind), Fo>4σFo (2142 raies) 28 param: RF=9.6%, wR=11.9%, Gof=1.109									

Distance Co ₁ -O ₁	1.9475(8) Å ×4	Distance Co ₂ -O ₂	1.820(8) Å×2
Distance Co ₁ -O ₂	2.171(9) Å ×2	Distance Co ₂ -O ₃	1.76(4)-1.88(3) Å 2.04(3)-2.14(4) Å

Tableau 3.9 : Résultats de l'affinement de la structure de $SrCoO_{2.5}$ obtenu par réduction électrochimique de $SrCoO_{3.0}$ par diffraction des rayons X. Les U11, U22 et U33 et U23 sont les U_{ij} *100. Pour Sr et Co1 U12=U13=0

IV.B. Des cristaux *as grown* à ceux traités par électrochimie.

IV.B.1 Comparaison générale.

Nous avons montré que l'oxydation d'un monocristal conduit à la disparition des taches de surstructure de la brownmillerite alors que la réduction de ce monocristal oxydé entraîne le retour de ces raies. Dans le but de connaître l'évolution de la structure au cours de ce cycle, le monocristal a été mesuré avec la même orientation par diffraction des rayons X à chaque étape du cycle redox et les structures cristallines ont été affinées. Comme nous l'avons montré précédemment, le gain en intensité sur les diffractomètres équipés d'un détecteur 2D est un avantage indéniable pour la résolution de telles structures. Ainsi, les acquisitions ont été réalisées sur le diffractomètre Kappa CCD (Nonius) avec une longueur d'onde $\lambda=0.7108 \text{ \AA}$. Cependant, des mesures sur les anciens appareils à détecteur ponctuel ont aussi été réalisées puisque elles seules permettent actuellement de visualiser les profils de raie en ω -scan avec une très bonne résolution (Fig. 3.32 à 3.34). Ces dernières ont d'ailleurs permis de mettre en évidence des différences entre les raies du cristal *as grown* et après un cycle électrochimique. En effet, la largeur des raies a augmenté et la répartition des domaines semblent plus homogène.

Les mesures montrent que le monocristal oxydé est bien de symétrie cubique avec un paramètre de maille de $3.8280(7) \text{ \AA}$ qui est en accord avec les valeurs obtenues par diffraction sur poudre ou bien rapportées dans la littérature. L'augmentation de la mosaïcité (Fig. 3.32 à 3.34) impose le choix de grandes boîtes d'intégration (chapitre 2). Dans le cas de la perovskite dont le paramètre de maille est petit, cela ne pose pas de problème. Au contraire, l'intégration de l'intensité lors de la mesure du monocristal après un cycle red-ox est impossible avec le logiciel *Denzo* [113] installé sur le kappaCCD. Nous verrons dans le paragraphe IV.C pourquoi une grande taille de boîte d'intégration avec une mosaïcité élevée rend l'étape d'intégration particulièrement délicate dans le cas des cristaux maclés. La seule alternative consiste à utiliser le programme *Evalccd* [114] en limitant l'intégration aux faibles valeurs de $\theta < 31^\circ$ pour diminuer les recouvrements.

Après le cycle redox, le monocristal redevient orthorhombique avec le même type de maillage. On constate que les raies $h+k+l=2n+1$ non présentes dans le monocristal *as grown* ne le sont pas non plus après un traitement électrochimique. La comparaison entre le cristal obtenu à haute température et celui résultant de l'oxydoréduction à température ambiante

montre que le désordre ou les fautes d'empilement dans les plans tétraédriques ne dépendent pas de la méthode de synthèse.

IV.B.2 Evolution structurale à chaque étape du cycle Red/Ox.

IV.B.2.(a) *Le monocristal as grown*

Dans le chapitre 2, nous avons montré que l'ensemble des raies de la brownmillerite se décrit dans une symétrie pseudo cubique induite par le maillage. De plus, l'étude du maillage nous a permis de connaître la loi de maillage. Avec celle ci, nous pouvons transformer les indices des raies de la maille de mesure $4 \times a_{\text{cub}}$, $4 \times a_{\text{cub}}$, $4 \times a_{\text{cub}}$ en indices correspondant à la maille $a_{\text{cub}} \times \sqrt{2}$, $4 \times a_{\text{cub}}$, $a_{\text{cub}} \times \sqrt{2}$ (chapitre 2). Seules les raies avec des indices entiers peuvent contribuer à une raie mesurée. Selon ce principe, nous avons déterminé quels individus et avec quels indices (hkl) contribuent à une raie mesurée. Cette phase a été réalisée à l'aide d'un programme fortran que nous avons écrit. L'affinement de la structure a été mené avec le logiciel *Crystals2000* [122] avec six facteurs d'échelle. Les trois groupes d'espace utilisés pour la diffraction des neutrons sur poudre ont été testés mais ces différents affinements seront comparés dans le paragraphe IV.C. Nous ne présentons donc ici que celui réalisé dans le groupe d'espace *Imma*. Le centrage I de la maille a été choisi puisque aucune raie de type $h+k+l=2n+1$ n'a été observée. Les facteurs d'échelle des 6 individus, les positions et les facteurs de température anisotropes pour Sr1 et Co1 et isotropes pour le reste ont été affinés. Les résultats sont présentés dans la tableau 3.7. Les paramètres de mesure et d'affinement sont dans l'annexe A (table 2).

IV.B.2.(b) *Après l'oxydation électrochimique*

La disparition des taches de surstructure présentes dans la phase brownmillerite $SrCoO_{2.5}$ s'explique par la disparition des lacunes d'oxygène. (Fig. 3.31-(b)). L'affinement de cette structure a été réalisé en utilisant le logiciel *Shelxl97* [111], les résultats sont présentés dans le tableau 3.8. Les paramètres de mesure et d'affinement sont dans l'annexe A (table 3). L'affinement des facteurs d'occupation montre que le rapport Sr/Co est proche de 1 et surtout que le taux d'oxygène est bien celui de la perovskite $SrCoO_{3.0}$. Ce dernier résultat est confirmé par le paramètre de maille qui est proche de la valeur $3.829(3)\text{\AA}$ obtenue par Nemudry et al. [24] par diffraction des rayons X sur poudre. Les facteurs d'accord sont très bons et la distance $Co^{4+}-O$ en site octaédrique est de $1.9140(7)\text{\AA}$. En dépit du fait qu'il n'existe que très peu de composés avec du cobalt au degré d'oxydation IV, on peut souligner que cette valeur est en accord avec celle obtenue par diffraction des neutrons sur poudre

(chapitre 3, I.A) et qu'elle est inférieure à la valeur théorique prévue à 1.93 Å selon Shannon [90]. Cependant, dans un affinement cubique l'octaèdre est symétrique alors que des distorsions peuvent exister. Nous avons donc montré que malgré les fortes contraintes induites par la diminution de 5% du volume de la maille, l'oxydation électrochimique à température ambiante d'un monocristal de $\text{SrCoO}_{2.5}$ conduit à une phase perovskite cubique $\text{SrCoO}_{3.0}$.

IV.B.2.(c) *Après la réduction électrochimique*

Nous avons montré que la réduction électrochimique du monocristal de la phase perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$ conduit au retour des taches de surstructure et au même type de maillage. De plus, les raies type $h+k+l=2n+1$ ne sont pas présentes dans ce monocristal oxydé puis réduit. Ceci implique que la méthode d'obtention par trempe ou par méthode électrochimique à température ambiante n'influe pas sur l'ordre dans les plans tétraédriques. Par comparaison des tableaux 3.7 et 3.9, on note que la répartition volumique des individus a évolué entre le cristal *as grown* et celui obtenu après traitement électrochimique. Ce résultat montre que tout le cristal réagit et qu'il n'y a pas d'effet mémoire dans la répartition volumique des domaines. On a donc montré que la symétrie de la phase perovskite est bien cubique puisque l'on trouve après oxydoréduction une structure dont la distribution de tailles de domaines est différente. La mosaïcité étant plus élevée pour le cristal après traitement, il est probable que le maillage est microscopique avec des domaines de taille plus petite. Cette hypothèse ne peut être vérifiée que par une étude en microscopie électronique haute résolution. De plus, cette étude peut permettre de trancher sur la question de l'ordre dans les plans tétraédriques c'est à dire le type d'enchaînement des plans T et O. La structure en domaines semble avoir une influence sur la réactivité. En effet, seuls les composés $\text{SrFeO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{2.5}$ qui présentent ce désordre sont des conducteurs anioniques alors que les composés au calcium qui sont ordonnés ne semblent pas être réactifs.

IV.C. Etude d'un monocristal six fois maclé.

La synthèse de ces cristaux s'effectue vers 1400°C. La trempe nécessaire pour l'obtention de la phase brownmillerite entraîne un abaissement de la symétrie et par conséquent le maillage du monocristal (chapitre 2). Contrairement à la diffraction sur poudre, les monocristaux permettent d'observer et d'étudier ce phénomène.. Nous avons donc étudié d'une part un même monocristal sur trois appareils différents pour souligner les difficultés rencontrées lors d'un affinement d'une structure maclé. Ainsi, nous avons mis en évidence que pour les cristaux avec une forte mosaïcité (notamment après un cycle électrochimique) il se pose un gros problème d'intégration à cause des boîtes d'intégration qui se recouvrent (Chapitre 2). Les mesures réalisées sur les diffractomètres IPDS (Stoe) et KappaCCD (Nonius) en utilisant dans ce cas le logiciel *EvalCCD* ont donné des résultats de qualité qui permettent de résoudre cette structure. Dans le but d'obtenir des informations sur la structure réelle de cette phase $SrCoO_{2.5}$, nous avons aussi comparé, pour un même jeu de données, les affinements réalisés dans les trois groupes proposés après l'expérience de diffraction des neutrons sur poudre. Le monocristal est une sphère de \varnothing 0.15 mm de $SrCoO_{2.5}$ *as grown.*, Les intensités intégrées issues de la mesure sur le diffractomètre KappaCCD ont été corrigées de l'absorption avec une méthode numérique pour les cristaux sphériques ($\mu_r=2.19$) à l'aide du logiciel *Wingx* [121]. Les paramètres de la mesure sont présentés dans l'annexe A (table 1) et les résultats des affinements dans les trois modèles sont donnés dans les tableaux 3.10.

IV.C.1 Diffraction des rayons X.

Dans le paragraphe I.A, nous avons montré que malgré l'absence de raies $h+k+l=2n+1$, d'intensité faible, l'affinement du diffractogramme poudre dans le groupe $Pnma$ donne des résultats satisfaisants. Dans le cas de la diffraction sur monocristal, ce n'est pas le cas. En effet, les raies de type P calculées mais non observées apparaissent parmi celles qui montrent le plus grand désaccord. La valeur du facteur d'accord donnée dans le tableau 3.10 est plus élevée que pour les deux autres affinements. Ceci peut s'expliquer par la mauvaise description des raies non P. De plus l'affinement des facteurs de déplacements anisotropes pour les atomes de Co et d'O n'est pas possible dans le modèle $Pnma$ puisque certains paramètres atteignent des valeurs inférieures à la barre d'erreur. Au contraire, les deux autres modèles permettent un affinement de ces facteurs de Debye Waller.

SrCoO_{2.5} As grown <i>Pnma</i>		Paramètres de maille : a=5.450(1) Å, b=15.690(1) Å, c=5.550(71) Å 6 individus de maillage, structure affinée dans le groupe <i>Pnma</i> , T=293 K								
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Occ
Sr	-0.0025(6)	0.61139(4)	0.51092(11)	0.76(4)	0.81(2)	0.90(3)	0.07(2)	0.4(1)	-0.0	0.5
Co1	0	0	0	0.97(19)	-	-	-	-	-	0.25
Co2	0.0328(4)	0.75	0.0619(2)	0.74(3)	-	-	-	-	-	0.25
O1	0.261(3)	0.9935(3)	0.256(3)	1.2(1)	-	-	-	-	-	0.5
O2	0.019(2)	0.1416(3)	0.0387(8)	1.20(11)	-	-	-	-	-	0.5
O3	0.119(2)	0.75	0.3675(16)	0.86(4)	-	-	-	-	-	0.25
Ind1:0.082(2)		Ind2:0.226(2)		Ind3:0.254(2)		Ind4:0.047(2)		Ind5:0.169(3)		Ind6:0.245(2)
23939 Raies mesurées (21981 ind), Fo>4σFo (7134 raies) 31 param: RF=9.9%, wR=10.1%, Gof=0.6										

Distance Co ₁ -O ₁	2.014(14)×2/1.881(14) Å ×2	Distance Co ₂ -O ₂	1.813(5) Å×2
Distance Co ₁ -O ₂	2.234(5) Å×2	Distance Co ₂ -O ₃	1.76(1)×2- 2.289(12) ×2 Å

SrCoO_{2.5} As grown, <i>Imma</i>		Paramètres de maille : a=5.450(1) Å, b=15.690(1) Å, c=5.550(71) Å 6 individus de maillage, structure affinée dans le groupe <i>Imma</i> , T=293 K								
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Occ
Sr	0	0.61120(4)	0.5110(1)	0.98(3)	0.80(2)	0.73(2)	0.09(1)	0	0	1
Co1	0	0	0	0.97(6)	1.94(5)	0.28(3)	-0.13(2)	0	0	0.5
Co2	0.021(6)	0.25	-0.0618(2)	3.9(9)	0.4(4)	0.86(4)	0	-0.3(2)	0	0.5
O1	0.25	0.9937(2)	0.25	2.1(2)	1.5(2)	1.07(17)	0	0.6(1)	0	1
O2	0	0.1416(3)	0.0408(6)	2.7(2)	1.24(15)	1.14(14)	0.34(13)	0	0	1
O3	0.123(1)	0.75	0.369(1)	1.3(4)	1.1(3)	0.3(2)	0	-0.5(2)	0	0.5
Ind1:0.088(1)		Ind2:0.219(2)		Ind3:0.254(2)		Ind4:0.039(2)		Ind5:0.168(2)		Ind6:0.232(2)
8302 Raies mesurées (7343 ind), Fo>4σFo (5417 raies) 40 param: RF=7.7%, wR=9.3%, Gof=1.083										

Distance Co ₁ -O ₁	1.94713(16) Å×4	Distance Co ₂ -O ₂	1.798(4) Å×2
Distance Co ₁ -O ₂	2.232(4) Å×2	Distance Co ₂ -O ₃	1.794(12)×1/1.877(15)×1 Å 1.98(3)×2 /2.20(3)×1 Å

SrCoO_{2.5} As grown, <i>I2mb</i>		Paramètres de maille mesurés: a=5.450(1) Å, b=15.690(1) Å, c=5.550(71) Å 6 individus de maillage, structure affinée dans le groupe <i>I2mb</i> , T=293 K								
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Occ
Sr	0.4977(4)	0.11109(4)	0.01087(7)	1.09(3)	0.83(2)	1.7(4)	0.09(1)	-0.4(1)	0.1(0)	1
Co1	0.0081(7)	0	0	0.70(6)	2.1(5)	0.3(4)	-0.1(0)	0	0	0.5
Co2	0.0089(9)	0.25	0.9396(2)	0.60(2)	0.37(5)	0.93(3)	0	-0.01(2)	0	0.5
O1	0.250(3)	0.9936(2)	0.252(2)	2.0(2)	1.7(2)	1.1(2)	-1.0(4)	0.5(1)	-0.2(4)	1
O2	0.0188(16)	0.1423(3)	0.0401(6)	1.27(8)	-	-	-	-	-	1
O3	0.1262(16)	0.75	0.369(1)	2.7(4)	0.8(3)	0.3(2)	0	-0.4(2)	0	0.5
Ind1:0.082(1)		Ind2:0.223(2)		Ind3:0.260(2)		Ind4:0.035(2)		Ind5:0.163(2)		Ind6:0.235(2)
8302 Raies mesurées (7343 ind), Fo>4σFo (5764 raies) 42 param: RF=7.9%, wR=10.0%, Gof=1.098										

Distance Co ₁ -O ₁	1.925(14)×2/1.970(14) Å×2	Distance Co ₂ -O ₂	1.780(4) Å×2
Distance Co ₁ -O ₂	2.244(4) Å×2	Distance Co ₂ -O ₃	1.865(7) ×2 Å/2.03(1) Å×2

Tableau 3.10 : Résultats de l'affinement dans les groupes d'espace *Pnma*, *Imma* et *I2mb* de la structure du monocristal SrCoO_{2.5} as grown. Les U11, U22 et U33, U23, U12 et U13 sont les Uij *100 en Å².

Les répartitions volumiques des individus (tableau 3.10) dans les trois modèles sont identiques. La taille des individus est indépendante du modèle donc il est normal que les affinements donnent des répartitions identiques. En revanche, des différences importantes apparaissent lorsque l'on compare les distances inter-atomiques calculées à partir des différents modèles.

On voit très nettement que les distances Co1-O1 dans les modèles *Pnma* et *I2mb* sont situées autour de la valeur affinée dans le modèle moyen *Imma*. Cependant, c'est dans le groupe *Pnma* que l'écart de distance est le plus important. Ce résultat est en accord avec celui obtenu dans le cas de la diffraction des neutrons sur poudre. Les seules distances qui diffèrent concernent l'environnement du Co2 en site tétraédrique mais elles sont dues à une description différente dans les trois modèles. En règle générale, les distances Co_{tétra}-O sont les plus courtes dans le groupe *I2mb*.

En conclusion, on montre que les mesures réalisées sur les diffractomètres Kappa CCD et IPDS sont pratiquement identiques et permettent d'affiner la structure d'un monocristal six fois maclé. En ce qui concerne la comparaison des modèles, il semble que le modèle en *Pnma* décrive moins bien la structure du fait que les raies $h+k+l=2n+1$ ne sont pas présentes et que le facteur d'accord R-F est moins bon. Malgré, l'utilisation de la diffraction sur monocristal, on ne peut pas déterminer avec certitude la structure réelle. Il semble désormais probable que les couches tétraédriques sont désordonnées ou qu'elles contiennent des fautes d'empilement qui se retrouvent quelle que soit la méthode de synthèse.

IV.C.2 La diffraction des neutrons (monocristal 6 fois maclé, AF)

Un monocristal de taille 40 mm^3 a été synthétisé par fusion dans un four à image puis directement trempé dans l'azote liquide (chapitre 2). Un morceau homogène selon une analyse EDS de monocristal a été mesuré sur le diffractomètre 5C2 à Saclay ($\lambda=0.830 \text{ \AA}$). Ce cristal est maclé comme nous l'avons démontré pour les petits cristaux (rayons X). Les raies sont donc larges et ont nécessité une mesure avec un diaphragme de 30 mm devant le détecteur pour des angles de 3 à 43° (θ). La collecte de l'intensité a été effectuée dans la maille moyenne $Pmmm : 4 * a_c \times 4 * a_c \times 4 * a_c$. L'affinement des paramètres de maille sur 6 raies donne les valeurs suivantes : $a=15.59(10)\text{\AA}$, $b=15.64(10) \text{ \AA}$ et $c=15.60(10) \text{ \AA}$. La longueur d'onde courte utilisée sur 5C2 rend le réseau réciproque très dense. Comme le monocristal est maclé, les raies sont très larges : $\text{FWHM} \sim 1^\circ$ pour la raie (008). On remarque donc de nombreuses contaminations sur les profils de raies. Celles ci ont donc été corrigées manuellement en utilisant le logiciel *PRON2k*. Plus de 500 raies sur les 2051 collectées montrent une contamination évidente. Le programme de transformation des indices (hkl) a ensuite été appliqué. De plus, pour réduire le temps d'acquisition, nous n'avons mesuré que les raies qui correspondent au moins à un individu.

L'affinement des structures nucléaire et magnétique a été réalisé en utilisant le logiciel *Fullprof* [89]. Après avoir enlevé les raies contaminées, il ne reste que 684 raies qui présentent un rapport $I/\sigma(I) > 3$. L'affinement a été mené avec une phase unique dans le groupe $P1$ non centrosymétrique pour l'affinement de la structure magnétique. Les déplacements des atomes ont été contraints comme dans le modèle $I2mb$. Ce groupe a été choisi puisque aucune raie type $h+k+l=2n+1$ n'est présente et que l'affinement des données de diffraction des rayons X dans ce groupe a donné des résultats satisfaisants. Les autres groupes ont aussi été testés et ils donnent des résultats similaires. La valeur relativement élevée du facteur d'accord R peut s'expliquer d'une part par de possibles inhomogénéités du cristal du point de vue du taux d'oxygène. D'autre part, les corrélations entre les paramètres sont très fortes et les barres d'erreur sont très élevées, ce qui conduit à des fluctuations importantes lors de l'affinement. Cependant, les résultats de l'affinement de la distribution volumique des individus, des positions atomiques, des facteurs de température isotrope et des moments magnétiques sont cohérents. De plus, les distances calculées sont en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur cristal et par diffraction des neutrons sur poudre (tableau 3.11).

SrCoO_{2.5} à T = 293 K		Paramètres de maille : a=5.45(10) Å, b=15.64(10) Å, c=5.55(10) Å, λ=0.830 Å			
6 individus de maillage, structure nucléaire et magnétique affinée dans le groupe PI					
Atomes	X	Y	Z	Biso	Occ
Sr 1	0.511(5)	0.1110(2)	0.0114(8)	0.62(4)	1.0
Co 1	0	0	0	0.35(15)	1.0
Co 2	0.047(6)	0.25	0.937(3)	0.45(20)	1.0
O 1	0.256(6)	0.9937(3)	0.245(2)	0.83(5)	1.0
O 2	0.011(6)	0.1408(3)	0.0399(7)	0.88(6)	1.0
O 3	0.633(6)	0.25	0.868(2)	0.79(9)	1.0
Ind1:0.197(11)	Ind2:0.146(11)	Ind3:0.153(10)	Ind4:0.129(10)	Ind5:0.179(11)	Ind6:0.195(11)
Moments magnétiques affinés : MCo1=3.3(7) μB et MCo2=1.5(9) μB					
2051 Raies mesurées, Fo>3σFo (684 raies) 27 param: RF ² =11.2%					

Distance Co ₁ -O ₁	1.94(2) Å ×2	Distance Co ₅ -O ₂	1.817(8) Å ×2
Distance Co ₁ -O ₂	2.223(4) Å	Distance Co ₅ -O ₃	1.75(2)×2-2.29(5) Å ×2

Tableau 3.11 : Résultats de l'affinement des structures nucléaire et magnétique de $SrCoO_{2.5}$ par diffraction des neutrons (5C2) sur un monocristal as grown et six fois maclé. Une seule position est présentée pour chaque atome. Les positions des autres atomes se déduisent du groupe $I2mb$. Pour Sr1, O1 et O2 huit positions sont affinées alors que pour Co1, Co2 et O3 seulement 4 positions sont nécessaires.

Les moments magnétiques affinés ont une barre d'erreur assez large mais sont pertinents. Le schéma représentant les F_{calc} en fonction des F_{obs} montre que le modèle décrit bien la structure mais les dispersions autour de la droite $F_{calc}=F_{obs}$ (Fig. 3.35) sont trop importantes pour avoir un facteur R satisfaisant. Celles ci peuvent être induites par des inhomogénéités de δ ou des contaminations. Cependant, cette courbe montre qu'aucune raie n'est mal calculée dans ce modèle.

Il faut envisager de traiter ce monocristal par électrochimie pour homogénéiser le taux d'oxygène dans l'ensemble du cristal et atteindre $SrCoO_{2.5}$. De plus, il est possible de faire cette réaction électrochimique en appliquant des forces lors de la réduction de la phase cubique $SrCoO_{3.0}$ pour peut être « démacler » le cristal. En effet, une force mécanique appliquée parallèlement aux axes cristallographiques de plus haute symétrie peut permettre d'obtenir un ou deux individus. Il est aussi possible de profiter de la force magnétique. En effet, la perovskite cubique est ferromagnétique, donc la réduction de $SrCoO_{3.0}$ par méthode électrochimique sous champs magnétique peut induire des contraintes favorables à la propagation d'un ou deux individus. Il est probable que la mesure d'un monocristal non maclé par diffraction des neutrons devrait fournir des informations encore plus précises sur l'enchaînement des tétraèdres et la succession des plans O et T.

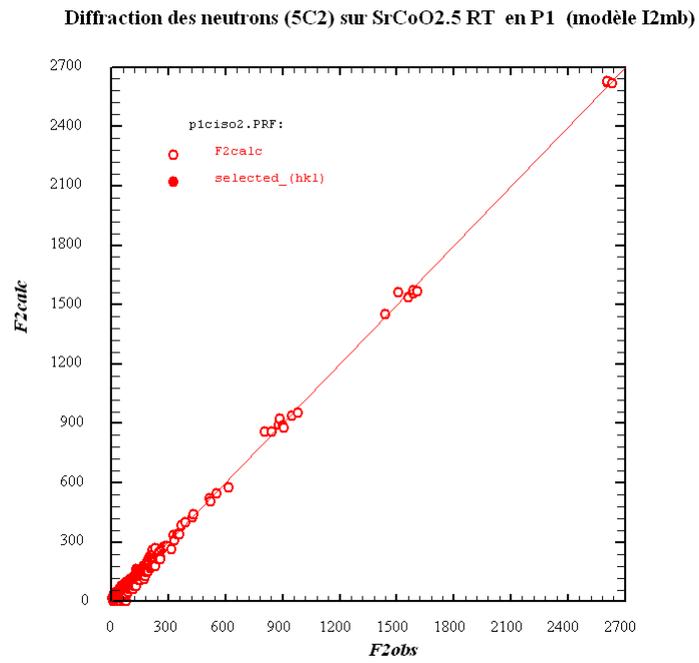


Fig. 3.35: Courbe représentant la dispersion des points $F_{calc} = \alpha F_{obs}$ autour de la droite $F_{calc} = F_{obs}$.

Chapitre 4. Le Système $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$.

I Effets du taux d'oxygène δ sur la structure de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$.

I.A. Structure de la phase stœchiométrique : $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$

A partir du barreau mono-cristallin *as grown*, un cristal de taille $3 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ a été découpé à la scie diamantée. Afin d'obtenir la phase complètement réduite $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$, nous l'avons chauffé dans une ampoule scellée sous vide à 900°C pendant 5 jours en présence d'un « getter » d'oxygène (des feuilles de Zr) (chapitre 2). Une rapide observation des profils des raies de Bragg montre que ce cristal est deux fois maclé avec quatre individus ou macles (chapitre 2). Conformément à la description du maillage, la présence des deux satellites (pas dans le sens incommensurable du terme) sur les côtés de la raie (220) traduit la différence significative entre les paramètres a et b . La mesure de l'orthorhombicité Δ est une indication directe de la valeur de l'angle de tilt des octaèdres CoO_6 et par conséquent de la quantité d'atomes d'oxygène insérés. En effet, l'intercalation implique l'ouverture du site tétraédrique par augmentation de l'angle de tilt des CoO_6 . Ceci entraîne alors la diminution de l'écart entre a et b et donc de l'orthorhombicité. L'obtention de la phase réduite a été confirmée notamment par l'écartement 2Δ sur le profil de la raie (220) mesuré en ω -scan sur le cristal orienté avec l'axe c vertical (Fig. 4.1-(a)). L'angle $2\Delta=3^\circ$ est extrêmement important pour les réflexions type $(h,h,0)$. Cette valeur est deux fois supérieure à celles qui ont été observées pour le Cu et le Ni (environ 1.5°). Elle implique de très fortes contraintes au sein du cristal. La seconde indication du succès de la réduction est donnée par l'observation en diffraction des neutrons de raies de surstructure caractéristiques de l'ordre tridimensionnel (3D) des octaèdres CoO_6 . La raie (054) avec $k+l=2n+1$ (type $Bmab$) est parmi les plus fortes avec une intensité égale à 5% de la raie (220) (Fig. 4.1-(b)). De plus le paramètre de maille perpendiculaire aux plans des octaèdres (axe c) a fortement augmenté de 12.60 à 12.65 Å. Au contraire, dans les phases au Cu et au Ni, le paramètre c diminue pendant la réduction [43]. L'observation des raies (504) et (054) fournit les premières informations sur la répartition en volume des individus. En effet, le profil montre à la fois la $(504)_I$ et la $(054)_{II}$. Le rapport des intensités intégrées de ces deux raies donne 49% pour les individus I+III et 51% pour II+IV. La répartition presque 50/50 se voit aussi dans les profils des raies $(hh0)$ et $(h\bar{h}0)$ puisque l'intensité se divise pratiquement en (25%, 50%, 25%).

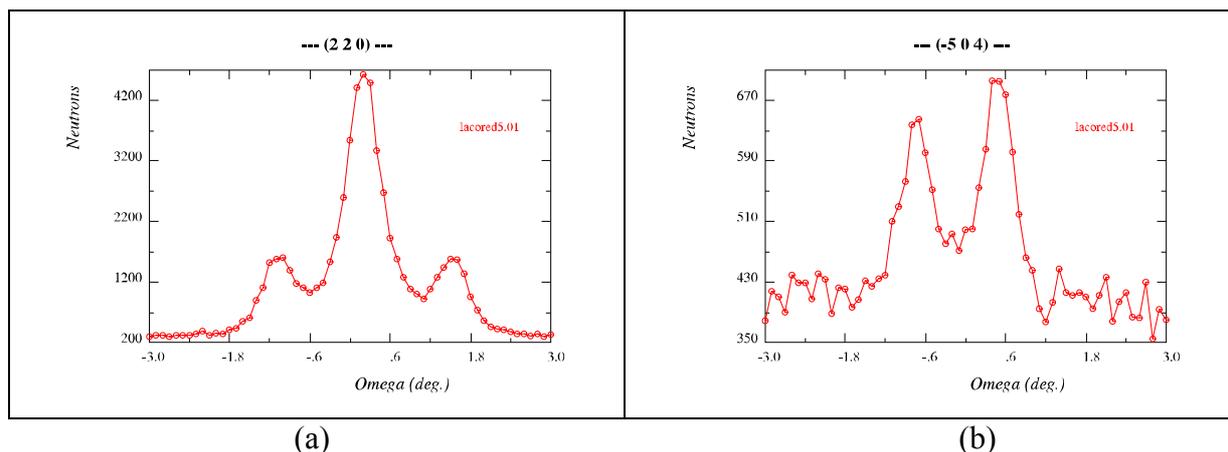


Fig. 4.1 : Raies mesurées en ω scan par diffraction des neutrons sur le cristal de la phase stœchiométrique $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$. En (a) le profil de la raie (220) montre une orthorhombicité de $2\Delta=3^\circ$. En (b), raie (504) caractéristique de l'ordre 3D des tilts des octaèdres CoO_6 .

Contrairement aux phases au nickel et bien sûr au cuivre, la structure de cette phase stœchiométrique n'a jamais été étudiée. Le seul travail sur $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ a été réalisé sur un diffractomètre 3-axes et porte plus particulièrement sur l'étude des transitions magnétiques entre température ambiante et basse température [56]. Il est cependant très important de connaître la structure précise de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$, d'une part pour comparer avec les composés au Cu et au Ni, mais aussi pour bien comprendre les transitions de phase et résoudre les structures magnétiques à basse T [56]. Nous avons donc mesuré ce monocristal de la phase réduite sur le diffractomètre 4-cercles 5C2 (ORPHEE, Saclay). Ce cristal, collé en boîte à gants sous hélium avec l'axe c vertical, a été étudié à 293 et 50 K. Il montre une largeur de raies de 0.55° sur les raies uniques (00l) supérieure à la résolution de 5C2. Les paramètres de maille ont été affinés sur 16 raies de type (hhl) et (00l). Par conséquent, les valeurs obtenues sont les paramètres moyens $a=5.529(13)$ Å; $b=5.526(13)$ Å et $c=12.657(31)$ Å. En ce qui concerne les vrais paramètres de la phase $Bmab$, on peut les recalculer à partir de l'orthorhombicité Δ mesurée sur les raies (hh0) et à l'aide de l'équation 2.1. On obtient alors $a=5.4575(13)$ Å, $b=5.5975(13)$ Å et $c=12.657(31)$ Å. L'autre possibilité consiste à affiner les paramètres de maille sur les individus I+III à partir des raies (054), (012), (015), ...

La différence $(b-a)=0.14$ Å est proche de celle rapportée dans l'étude sur diffractomètre 3-axes ($(b-a)=0.13$ Å) [56]. Compte tenu de la valeur élevée de Δ , des balayages en ω de 6° ont été nécessaires et le plus grand diaphragme (30 mm, $\sim 4^\circ$ en 2Θ) a été placé devant le détecteur afin de recueillir toute l'intensité diffractée. Pour enregistrer les raies des deux sous réseaux $Bmab$ et $Abma$, nous avons mesuré ce cristal jusqu'à une valeur $\sin\theta/\lambda=0.82$ Å $^{-1}$ dans une symétrie quadratique avec réseau primitif P et avec les paramètres de maille moyens.

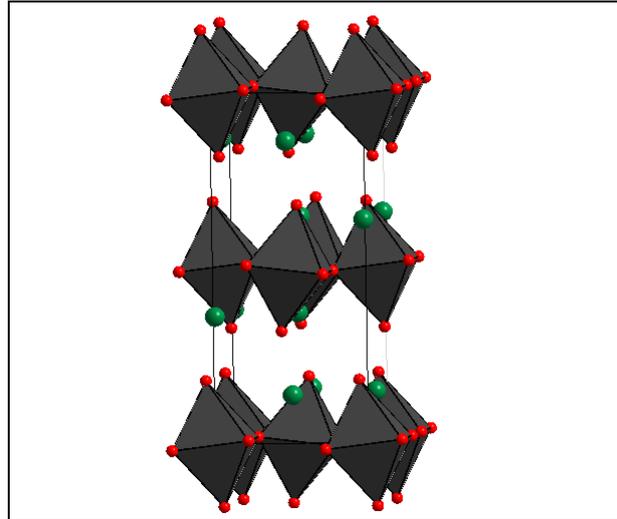


Fig. 4.2 : Structure de la phase stœchiométrique $La_2CoO_{4.00}$ obtenue par affinement de données de diffraction des neutrons (297 K, 5C2 LLB) et montrant un tilt de 7° des octaèdres CoO_6 .

L'affinement a été mené en utilisant le logiciel Crystals2000 [122]. Les indices des raies mesurées ont été transformés en indices du groupe $Bmab$ et les raies marquées par un numéro qui représente l'individu qui contribue. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1 et montre que l'affinement conduit à de bonnes valeurs de facteurs d'accord. Cependant, on note que les intensités calculées pour les raies fortes (hh0) sont légèrement inférieures à celles observées et inversement pour les raies de surstructure non-F. Ceci peut être dû soit à l'extinction anisotrope soit à un effet de domaine.

Les résultats de l'affinement donnent une répartition volumique 0.502(7)/0.498(7) qui est très proche de la valeur estimée lors de l'orientation du cristal. La phase stœchiométrique et isostructurale a bien la même structure à température ambiante que dans le cas des composés $La_2MO_{4.00}$ avec $M=Cu$ et Ni . Les atomes d'oxygène sont très fortement déplacés, hors du plan CoO_2 pour O1 et selon la direction [100] pour O2. La transition depuis la phase quadratique haute température notée HTT est induite par un tilt des octaèdres dans cette direction. Contrairement à la logique, c'est dans cette même direction que l'axe devient le plus grand dans la phase orthorhombique. Ce résultat peut surprendre parce que le tilt devrait induire un raccourcissement de l'axe. Ce phénomène est commun aux trois composés de la série homologue.

Ce monocristal de $La_2CoO_{4.00}$ a la symétrie de la phase orthorhombique basse température (LTO) à température ambiante. Le site tétraédrique en $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ est très étroit et asymétrique avec des distances O_{ap} -site interstitiel de $1.965 \text{ \AA} \times 2$ et $3.350 \text{ \AA} \times 2$. Le centre du tétraèdre n'est pas situé en $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. On comprend bien que pour intercaler de l'oxygène interstitiel entre ces

oxygènes, cela nécessite soit la formation de liaisons chimiques $\text{O}_{\text{ap}}\text{-O}_{\text{int}}$ soit le retournement du tilt de certain CoO_6 afin d'ouvrir le site interstitiel. On note une distorsion non négligeable des octaèdres. En effet, les liaisons Co-O (tableau 4.1) sont de part et d'autre de celle attendue dans le cas du Co^{2+} (haut spin et en coordinence 6 d'oxygène) $\text{Co}^{2+}\text{-O}=2.145 \text{ \AA}$ [90]. Expérimentalement, on trouve une valeur plus grande vers l'axe c caractéristique d'un étirement de l'octaèdre selon cet axe. Au contraire, les liaisons plus courtes dans le plan montrent une contraction. La position de O_1 permet d'estimer l'angle de tilt à $\sim 7^\circ$. Cette valeur est supérieure à celle observée pour les composés au Cu (3°) et au Ni (6°) [43]. Le tilt des octaèdres qui apparaît lors de la transition HTT-LTO, permet de diminuer les contraintes en augmentant la longueur de la plus petite liaison La- O_{ap} . Cependant, les distances Co-O très grandes et La- O_{ap} faibles, impliquent un critère de Goldschmidt t faible [9]. Selon le critère énoncé par Goodenough [46,47], la valeur de t associée à l'angle de tilt suppose encore des contraintes importantes dans cette structure. Ceci corrobore parfaitement l'observation, dans ce composé, de la plus forte orthorhombicité jamais rencontrée dans les composés $\text{La}_2\text{MO}_{4.00}$. Afin de diminuer les contraintes, le cristal aurait tendance à s'oxyder, ce qui expliquerait la faible stabilité à l'air et donc la réactivité forte vis-à-vis de l'oxygène.

Afin d'étudier cette phase stœchiométrique par diffraction des rayons X, nous avons sélectionné des petits monocristaux de bonne qualité sous microscope optique afin de les réduire en utilisant la même technique que pour les gros monocristaux. L'ouverture de l'ampoule et le collage des monocristaux (taille $\sim 0.05 \text{ mm}$) ont été réalisés en boîte à gants. Une fois le monocristal collé sur un capillaire, nous l'avons ensuite protégé de l'air en le recouvrant d'un autre capillaire (diamètre supérieur). Ces deux capillaires ont alors été collés hermétiquement pour garder l'échantillon sous atmosphère inerte (He). Le cristal ainsi préparé a été mesuré par diffraction des rayons X sur un diffractomètre équipé d'un détecteur bidimensionnel type CCD. Lors de la mesure, 321 images de 10 sec ($1 < \theta < 40^\circ$) ont été enregistrées et l'affinement de la position des 12441 raies présentes conduit aux paramètres de maille moyens $a=5.5340 (6) \text{ \AA}$, $b=5.5439 (6) \text{ \AA}$, $c=12.655 (1) \text{ \AA}$. La longueur de l'axe c montre que ce cristal a bien été réduit. De même l'orthorhombicité, qui apparaît sur le plan réciproque $(hk1)^*$ (Fig. 4.3) est élevée et correspond à celle de la phase réduite que nous avons mesurée par diffraction des neutrons.

La mosaïcité élevée $>5^\circ$ mesurée sur le diffractomètre kappa CCD, les taches fortement anisotropes et le double capillaire contenant le cristal n'ont pas permis d'intégrer

correctement les intensités. Par conséquent, nous n'avons pas pu affiner la structure par diffraction des rayons X et déduire le rapport La/Co. Celui-ci sera déterminé par la suite. Le cristal n'étant pas orienté, il n'a pu être mesuré sur un diffractomètre CAD4.

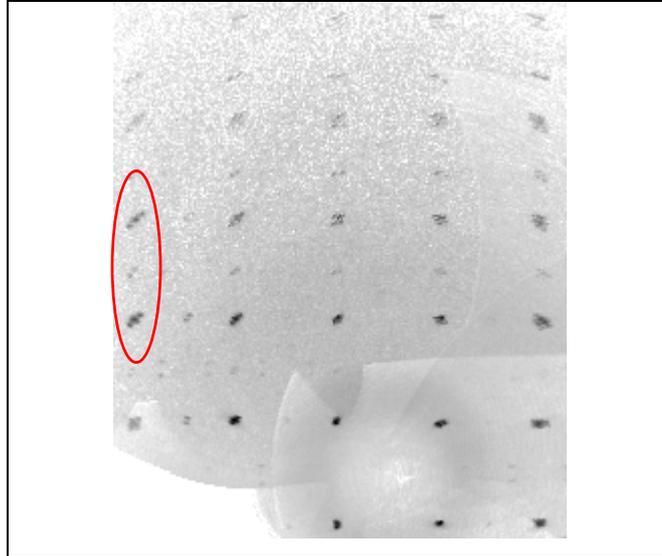


Fig 4.3 : *Reconstruction du plan réciproque $(hk1)^*$ après mesure du monocristal $La_2CoO_{4.00}$ par diffraction des rayons X sur un diffractomètre kappa CCD montrant le splitting dans la direction $[hh0]^*$.*

I.B. Evolution structurale de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ en fonction de δ

I.B.1 Mesure par diffraction des neutrons sur monocristal.

Après avoir caractérisé la phase stœchiométrique à température ambiante, nous avons étudié les modifications structurales induites par l'intercalation d'oxygène dans le réseau. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré les très fortes contraintes présentes dans le cristal stœchiométrique et supposer sa très forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène. En effet, il est énergétiquement très favorable, selon Goodenough [46,47], d'intercaler de l'oxygène en site interstitiel entre les couches d'octaèdres. Cette intercalation ne peut se faire qu'avec un renversement de certaines directions de tilt et ouverture du site interstitiel. L'augmentation de l'inclinaison des CoO_6 représente aussi une condition favorable selon Goodenough. Les conséquences majeures de l'oxydation sont :

- ✓ Le désordre local dans l'enchaînement des octaèdres CoO_6 entre les plans qui implique la disparition des raies caractéristiques de l'ordre 3D des octaèdres CoO_6 .
- ✓ Le bouleversement des propriétés physiques et notamment la disparition des corrélations magnétiques qui se traduit par la disparition des raies magnétiques telles que $(1,0,0)_m$ ou $(1,0,1)_m$.

Cependant, la répulsion coulombienne entre les oxygènes apicaux et interstitiels entraînent de nouvelles contraintes sur les octaèdres. Dans le cadre plus général des phases $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$ avec $M=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$, on ne trouve pas dans la littérature d'études sur monocristal pour des valeurs de δ supérieures à 0.07 [71] et 0.14 [51] respectivement pour le Cu et le Ni. Les plus fortes valeurs de δ sont naturellement observées dans le cas du Ni, ce qui nous fait penser que la limite peut encore être étendue dans le cas du Co. Nous avons donc modifié de façon contrôlée le taux d'oxygène δ dans des monocristaux de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ issus d'un même barreau en utilisant des méthodes soit réductrice soit oxydante. Dans le chapitre 2, nous avons montré que les cristaux *as grown*, tout en étant d'excellente qualité, présentaient une inhomogénéité du point de vue de δ . Après les avoir rendus homogènes par oxydoréduction, nous avons utilisé la diffraction des neutrons sur monocristal qui offre une très bonne sensibilité vis-à-vis de l'oxygène. De plus, le facteur de diffusion des neutrons b [118] rend accessible la diffraction à grand $\sin\theta/\lambda$ et permet ainsi une meilleure description structurale, notamment du désordre. Nous avons pour cela eu recours au diffractomètre 5C2 du LLB (Saclay) installé sur une source chaude pour bénéficier d'une courte longueur d'onde, $\lambda=0.830 \text{ \AA}$, et accéder à une grande résolution. Le choix de l'appareillage et l'utilisation d'une méthode de calcul non

conventionnelle comme la Méthode du Maximum d'Entropie (MEM) s'inscrivent dans le but de caractériser de façon très précise ces structures et d'avoir accès au désordre induit par l'intercalation d'oxygène. Pour les cristaux maclés non stœchiométriques, toutes les raies de la phase moyenne $F4/mmm$ ont été mesurées sur un octant ($-h \rightarrow h$, $0 \rightarrow k$ et $0 \rightarrow l$). Pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$, aucune raie de surstructure n'est présente donc la même stratégie a été appliquée. En revanche, pour la phase stœchiométrique, les raies de surstructure imposent une mesure dans une maille primitive. Dans ce dernier cas, les paramètres de maille de la structure réelle ont pu être déduits de l'orthorhombicité et des paramètres de la maille moyenne obtenus par affinement. En revanche, le centrage des raies du cristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$ non maclé donne accès directement aux paramètres de la maille réelle (tableau 4.2). Pour l'affinement des cristaux maclés non stœchiométriques en $F4/mmm$ nous avons utilisé les paramètres moyens issus du centrage. Les paramètres de maille expérimentaux sont rassemblés dans l'annexe A.

Contrairement aux résultats obtenus dans les composés isostructuraux, l'intercalation d'oxygène entre les couches CoO_2 , entraîne une contraction de l'axe c dans le cobaltate. Nos résultats sont en accord avec l'évolution du paramètre c de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ en fonction du taux d'oxygène obtenu par Nemudry et al. [49] en diffraction des rayons X sur poudre.

Celle ci s'explique à la fois par l'attraction coulombienne entre les La^{3+} et les atomes d'oxygène chargés négativement mais aussi par l'augmentation possible de la valence du métal M. en revanche, ceci n'explique pas le comportement opposé du nickelate et du cuprate.

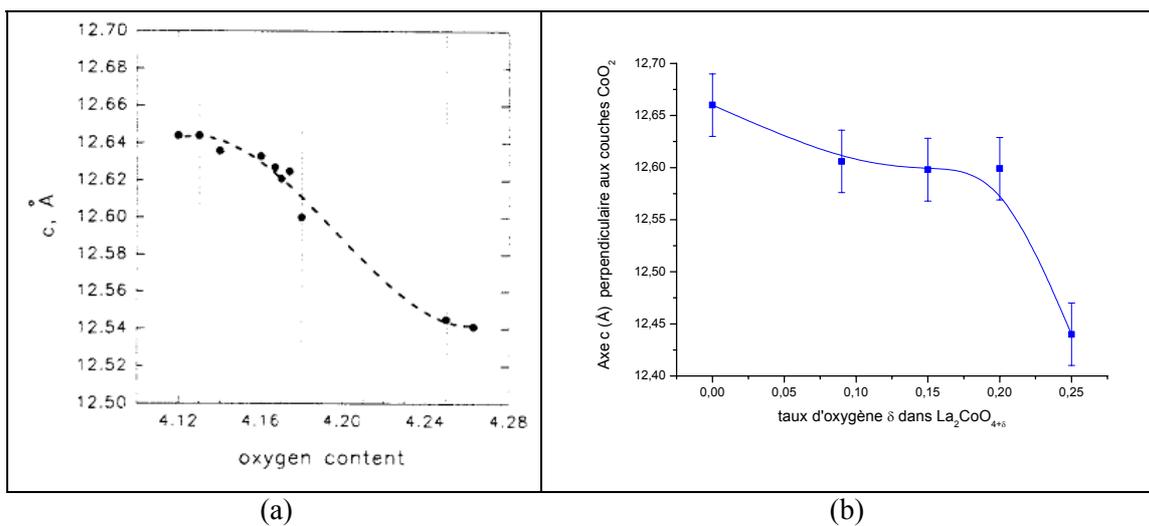


Fig. 4.4 : Comparaison de l'évolution du paramètre c dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ en fonction de δ : en (a) mesuré par diffraction des rayons X sur poudre (tiré de la littérature [49]) et en (b) : mesuré par diffraction des neutrons sur monocristal dans cette étude.

$La_2CoO_{4.00}$ à T=297 K		Paramètres de la maille réelle : a=5.457(13) Å, b=5.597(13) Å, c=12.657(30) Å 4 individus de maillage, affinement dans le groupe <i>Bmab</i> , $2\Delta=3.0^\circ$ <i>Diffraction des neutrons 5C2 (Saclay) $\lambda=0.830$ Å</i>						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	Occ
La	0.0	0.0121(4)	0.3625(1)	0.69(13)	0.65(12)	0.53(5)	0.11(5)	2
Co	0.0	0.0	0.0	0.663(1)	0.663(1)	0.66(1)	0	1
O1	0.25	0.25	0.014(1)	0.47(5)	0.47(5)	1.64(5)	0	2
O2	0.0	0.9463(6)	0.1803(3)	2.7(2)	0.93(12)	0.9(1)	0.17(8)-	2
1205 réflexions mesurées puis 690 après traitement maillage jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0.82\text{Å}^{-1}$ (690 unique) R(F)=7.4%. $U_{ij}\times 100$ en Å ²								

Volumes	Individus 1 et 3 : 0.502(7)		Individus 2 et 4 : 0.498(7)	
Distances Co-O _{plan}	1.9621(2)×4		Distances La- O	2.336(4)×1-2.490(4)×2- 2.792(2)×2-2.541(8)×2- 2.703(2)×2
Distances Co-O _{apical}	2.301(3)×2		Angle de tilt /O _{apical}	7°

Tableau 4.1 : Résultats de l'affinement maillé du monocristal nIacoredz6. Distances en Å.

$La_2CoO_{4.09}$ à T=297 K		Paramètres de maille réels : a=5.504(16) Å, b=5.563(16) Å, c=12.71(2) Å Monocristal mono domaine, affinement dans le groupe <i>Fmmm</i> , <i>Diffraction des neutrons 5C2 (Saclay) $\lambda=0.830$ Å. $U_{ij}\times 100$ en Å²</i>						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.36130(9)	0.74(6)	1.25(6)	0.24(6)	0	2.0
Co	0.0	0.0	0.0	0.13(19)	0.13(19)	0.13(19)	0	0.90(5)
O1	0.25	0.25	0.0	0.58(9)	0.83(9)	3.31(12)	-0.18(4)	1.98(2)
O2	0.0	0.0	0.1751(2)	3.14(19)	5.93(27)	0.89(14)	0	1.79(5)
O3	0.25	0.25	0.25	0.10(23)	-	-	-	0.09(1)
259 réflexions mesurées jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0.83\text{Å}^{-1}$ (227 unique) $R_{int}=1.62\%$ $R(F^2)=5.88\%$								

Distances Co-O _{plan}	1.956(3)×4	Distances La-O _{int}	2.414(3)
Distances Co-O _{apical}	2.226(4)×2	Distances La-O _{apical}	2.367(4)×1-2.634(4)×4- 2.790(5)×2-2.820(5)×2
Angle de tilt /O _{apical}	Jusqu'à 20°		

Tableau 4.2 : Résultats de l'affinement du monocristal nIacoredz4. Distances en Å.

$La_2CoO_{4.12}$ à T = 297 K		Paramètres de maille moyens : a=5.486(15)Å, b=5.486(15)Å, c=12.56(3)Å structure moyenne affinée dans le groupe <i>F4/mmm</i> , $2\Delta=1.2^\circ$ <i>Diffraction des neutrons 5C2 (Saclay) $\lambda=0.830$ Å. $U_{ij}\times 100$ en Å²</i>						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.3609(1)	0.88(5)	0.88(5)	0.69(6)	0	2.02(12)
Co	0.0	0.0	0.0	0.29(20)	0.29(20)	1.37(30)	0	1
O1	0.25	0.25	0.0	0.65(8)	0.65(8)	3.15(15)	-0.12(6)	2.02(14)
O2a	0.0	0.0	0.1723(5)	1.31(32)	-	-	-	1.00(16)
O2b	0.0525(44)	0.0525(44)	0.1755(12)	2.75(46)	-	-	-	0.99(16)
O3	0.25	0.25	0.25	0.52(86)	-	-	-	0.12(4)
315 réflexions mesurées jusqu'à $\sin\theta/\lambda=0.85\text{Å}^{-1}$ (181 unique). $R(F^2)=3.5\%$								

Distances Co-O _{plan}	1.939(5)×4	Distances La-O _{int}	2.388(5)
Distances Co-O _{apical}	2.164(8)×2 / 2.24(2)×2	Distances La-O moyennes	2.36(2)×1-3.08(2)×2- 2.51(2)×2-2.610(5)×4
Distances O _{int} -O _{apical}	2.526(10)		
Angle de tilt /O _{apical}	10°		

Tableau 4.3 : Résultats de l'affinement du monocristal nIacoredz2. Distances en Å.

I.B.2 Stratégies d'affinement et discussion

Après l'intégration et la correction de Lorentz, aucune correction d'absorption n'a été apportée puisque la valeur $\mu_r=0.07 \text{ cm}^{-1}$ est très faible (chapitre 2). Les affinements ont été généralement menés dans la phase moyennée pseudo quadratique correspondant au groupe $F4/mmm$. En effet, le désordre induit l'augmentation de la symétrie. Deux types de stratégie ont été employés dans les cas de figures un peu particuliers. Tout d'abord dans le cas du composé stœchiométrique $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ qui a fait l'objet du paragraphe I.A, la présence des raies de surstructure a permis de mener l'affinement du cristal maclé dans le groupe $Bmab$. Seule la phase stœchiométrique permet généralement la résolution de la structure réelle. Le second cas particulier a été obtenu par chance. En effet, lors de la réduction du cristal laco2r4, nous avons obtenu un monocristal orthorhombique monodomaine. La symétrie orthorhombique implique que si l'on moyenne les raies équivalentes par symétrie dans le groupe pseudo-quadratique le R_{int} avoisine les 10% alors qu'en utilisant mmm , on obtient 1.6%. Ce monocristal a donc été affiné dans le groupe d'espace $Fmmm$ et rend possible l'affinement de la structure réelle. Pour tous les autres cristaux, nous avons du traiter le problème dans la phase pseudo-quadratique $F4/mmm$ du fait que le maclage induit un effet de moyenne sur les directions a et b (chapitre 2).

Dans les affinements en $F4/mmm$, nous avons eu recours à une position que l'on nomme « split » x,x,z $z \sim 0.17$ pour décrire le désordre statique de l'oxygène apical. En effet, la position $0,0,z$ permet de décrire des déplacements anisotropes selon $[100]$ et $[010]$ alors que des mouvements selon $[110]$ sont générés par la position x,x,z . Ces deux positions de l' O_{ap} sont directement liées aux directions de tilt des octaèdres (chapitre 1). La symétrie donne donc plusieurs positions possibles pour l' O_{ap} et par conséquent plusieurs distances $\text{Co}-\text{O}_{\text{ap}}$ ou $\text{O}_{\text{ap}}-\text{O}_{\text{int}}$. Le maclage et la description dans la phase moyenne impliquent que certaines distances n'ont qu'une signification en tant que valeur moyenne. L'oxygène interstitiel a été placé en position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ comme il a été démontré sur le monocristal $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ [51] par opposition à la position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ proposée par Jorgensen et al. [13] et Chailout et al. [14] à partir de la diffraction sur des poudres faiblement oxydées. L'atome O_{int} est considéré en première approximation comme désordonné sur toutes les positions générées dans la maille (8 positions) et son taux d'occupation est affiné. C'est d'ailleurs sur cette donnée complétée par la valeur du paramètre de maille c que nous nous basons pour déduire le taux d'oxygène interstitiel δ . Les affinements conduisent tous à de très bons facteurs d'accord comme le

montrent les tableaux 4.1 à 4.6. Après avoir obtenu le meilleur modèle possible avec la technique classique des moindres carrés, nous avons introduit les intensités phasées avec les erreurs dans le calcul par la Méthode du Maximum d'Entropie (MEM). Ce calcul aboutit à des cartes de densité nucléaire que l'on peut ensuite reconstruire (Fig. 4.5).

I.B.3 Résultats des affinements pour chaque stœchiométrie

Dans le cas du monocristal monodomaine $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$, la structure réelle est accessible par l'affinement puisque les directions a et b sont discernables. Les affinements classiques montrent que pour cette phase, une seule direction de tilt est présente puisque le résultat est bien meilleur en ne plaçant qu'un seul oxygène apical en $0,0,z$ (tableau 4.2) [67]. Les paramètres d'agitation thermique de l'oxygène apical sont alors remarquablement élevés, preuve que les déplacements des O_{ap} sont très importants.

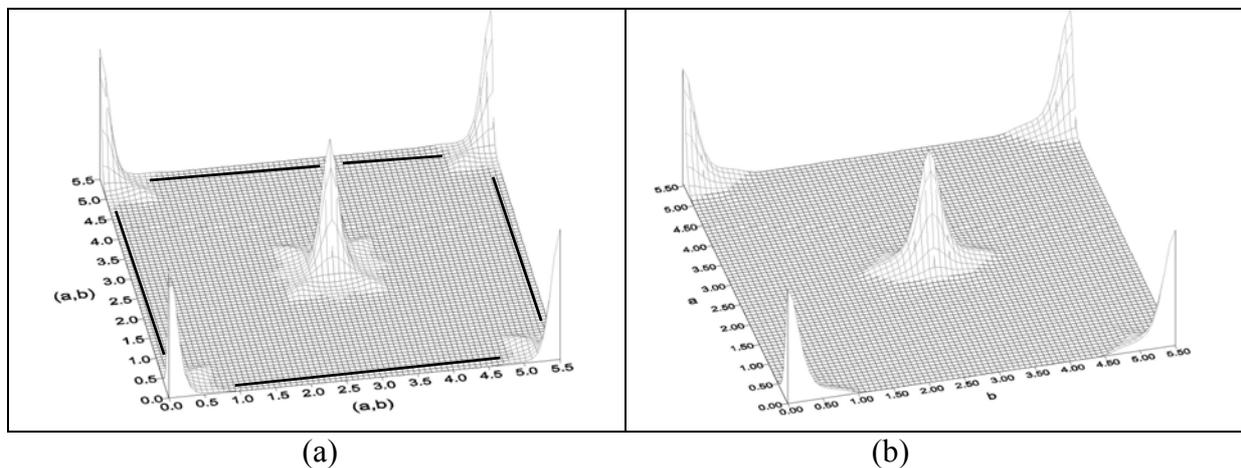


Fig. 4.5 : Reconstruction de la densité nucléaire dans le plan de l' O_{ap} $z \sim 0.17$ par MEM pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ dans le groupe $F4/mmm$ (en (a)). Plan identique à la figure 4.6-c vu selon le carré noir. En (b), pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$ dans le groupe $Fmmm$.

Seul le monocristal présentant la stœchiométrie $\delta=0.09$ présente uniquement la direction de tilt de la phase LTO (Tableau 4.2 et Fig. 4.5), c'est à dire un déplacement de O_{ap} parallèle à $[010]_{\text{LTO}}$. La figure 4.5-(a) représente le cas de la phase $\delta=0.20$ pour laquelle il y a présence des deux phases LTO et LTT caractérisées par leurs directions de tilt $[100]_{\text{HTT}}$ et $[110]_{\text{HTT}}$ respectivement. Dans ce cristal, l'effet de moyenne induit par le maillage provoque la superposition des déplacements de l' O_{ap} selon $[100]_{\text{LTO}}$ et $[010]_{\text{LTO}}$.

Au contraire, dans le cristal monodomaine de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$, les raies (hkl) et (khl) ne sont pas superposées. Ceci permet alors de distinguer la direction $[010]_{\text{LTO}}$ comme direction de tilt.

$\text{La}_2\text{CoO}_{4.16}$ à T = 297 K		Paramètres de maille moyens : $a=5.480(21)\text{Å}$, $b=5.480(21)\text{Å}$, $c=12.619(57)\text{Å}$ structure moyenne affinée dans le groupe $F4/mmm$, $2\Delta=1.2^\circ$ Diffraction des neutrons 5C2 (Saclay) $\lambda=0.830\text{Å}$. $U_{ij}\times 100 (\text{Å}^2)$						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.3608(1)	1.04(6)	1.04(6)	0.76(7)	0	2.04(13)
Co	0.0	0.0	0.0	0.44(23)	0.44(23)	1.52(34)	0	1
O1	0.25	0.25	0.0	0.86(8)	0.86(8)	3.38(16)	-0.12(6)	2.07(14)
O2a	0.0	0.0	0.1717(6)	1.20(38)	-	-	-	0.96(17)
O2b	0.051(4)	0.051(4)	0.1747(13)	2.81(47)	-	-	-	1.05(19)
O3	0.25	0.25	0.25	1.34(91)	-	-	-	0.16(4)
261 raies mesurées jusqu'à $\sin\theta/\lambda=0.82\text{Å}^{-1}$ (159 unique). $R(F^2)=2.82\%$								

Distances Co-O _{plan}	1.937(7)×4	Distance La-O _{int}	2.389(7)
Distances Co-O _{apical}	2.16(1)×2 / 2.24(2)×2	Distances La-O _{apical} moyennes	2.38(2)×1-3.07(2)×2- 2.52(7)×2-2.615(8)×4
Distance O _{int} -O _{apical}	2.519(10)		
Angle de tilt /O _{apical}	11°		

Tableau 4.4 : Résultats de l'affinement du monocristal nlaco4ox mesuré. Distances en Å.

$\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ à T = 297 K		Paramètres de maille moyens : $a=5.506(16)\text{Å}$, $b=5.506(16)\text{Å}$, $c=12.607(26)\text{Å}$ structure moyenne affinée dans le groupe $F4/mmm$, $2\Delta=1.2^\circ$ Diffraction des neutrons 5C2 (Saclay) $\lambda=0.830\text{Å}$. $U_{ij}\times 100 (\text{Å}^2)$						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.3606(1)	0.90(6)	0.90(6)	0.72(7)	0	2.0
Co	0.0	0.0	0.0	0.37(23)	0.37(23)	1.65(33)	0	0.98(2)
O1	0.25	0.25	0.0	0.74(9)	0.74(9)	3.27(14)	-0.16(6)	2.03(1)
O2a	0.0	0.0	0.1703(4)	1.06(62)	-	-	-	1.11(3)
O2b	0.060(4)	0.060(4)	0.1748(12)	2.66(50)	-	-	-	0.88(4)
O3	0.25	0.25	0.25	1.06(62)	-	-	-	0.20(1)
348 raies mesurées jusqu'à $\sin\theta/\lambda=0.85\text{Å}^{-1}$ (181 unique). $R(F^2)=3.97\%$								

Distances Co-O _{plan}	1.947(5)×4	Distance La-O _{int}	2.395(5)
Distances Co-O _{apical}	2.147(7)×2 / 2.25(2)×2	Distances La-O _{apical} moyennes	2.39(2)×1-3.13(2)×2- 2.49(2)×2-2.622(5)×4
Distance O _{int} -O _{apical}	2.595(10)		
Angle de tilt /O _{apical}	13°		

Tableau 4.5 : Résultats de l'affinement du monocristal nlaco2ox . Distances en Å.

$\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ à T = 297 K		Paramètres de maille moyens : $a=5.457(15)\text{Å}$, $b=5.457(15)\text{Å}$, $c=12.433(26)\text{Å}$ structure moyenne affinée dans le groupe $F4/mmm$, $2\Delta=1.2^\circ$ Diffraction des neutrons 5C2 (Saclay) $\lambda=0.830\text{Å}$. $U_{ij}\times 100 (\text{Å}^2)$						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.3596(1)	1.18(4)	1.18(4)	1.10(5)	0	2.04(9)
Co	0.0	0.0	0.0	0.7(1)	0.7(1)	1.38(21)	0	1
O1	0.25	0.25	0.0	1.13(6)	1.13(6)	3.85(11)	-0.01(5)	2.1(1)
O2a	0.0	0.0	0.1673(3)	1.1(2)	-	-	-	0.92(8)
O2b	0.0613(22)	0.0613(22)	0.1682(7)	2.9(3)	-	-	-	1.12(9)
O3	0.25	0.25	0.25	1.4(3)	-	-	-	0.25(3)
279 raies mesurées jusqu'à $\sin\theta/\lambda=0.82\text{Å}^{-1}$ (155 unique). $R(F^2)=3.88\%$								

Distances Co-O _{plan}	1.929(5)×4	Distance La-O _{int}	2.362 (5)
Distances Co-O _{apical}	2.080(6)×2 / 2.14(1)×2	Distances La-O _{apical} moyennes	2.43(1)×1-3.10(1)×2- 2.44(1)×2-2.602(5)×4
Distance O _{int} -O _{apical}	2.609(10)		
Angle de tilt /O _{apical}	18°		

Tableau 4.6 : Résultats de l'affinement du monocristal nlaco6ox . Distances en Å.

Pour les faibles dopages ($\delta < 0.09$), malgré les contraintes importantes induites par l'intercalation d'oxygène, le cristal subit le renversement de tilt des octaèdres, localement autour de l'oxygène interstitiel et reste dans la phase LTO. Ceci n'est possible que pour des faibles valeurs de dopage. Par conséquent, le cobaltate a un comportement structural différent du nickelate qui lui devient quadratique dès les faibles valeurs de δ et ne présente que la direction de tilt $[110]_{\text{HTT}}$ [60]. Pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$, une seule direction de tilt est donc présente et la mesure sur ce cristal non maclé indique que les oxygènes apicaux se déplacent parallèlement à $[010]_{\text{LTO}}$ (l'axe long dans cette maille). Ceci confirme que l'axe b, le plus long, est bien perpendiculaire à l'axe d'inclinaison des octaèdres contrairement à ce que l'on aurait imaginé. Le déplacement observé figure 4.5-(b) implique un angle de tilt de l'octaèdre très élevé jusqu'à 20° par rapport à l'axe c. Celui-ci implique des contraintes énormes dans le cristal.

Pour les valeurs de $0.09 < \delta \leq 0.20$, les affinements (tableaux 4.4 à 4.6) et les reconstructions (Fig. 4.6 et 4.7) montrent que les deux phases LTO et LTT sont présentes. Ces cristaux étant maclés, il y a superposition des axes a et b et par conséquent un effet de moyenne comme décrit précédemment pour le cristal $\delta=0.20$. Par conséquent, les deux directions de tilt engendrent un déplacement des O_{ap} dans les directions $[100]$ et $[110]$ (respectivement $[010]$ et $[1\bar{1}0]$ à cause du maclage). On note avec l'augmentation du taux d'oxygène δ , le renforcement de la densité nucléaire dans la direction $[110]_{\text{LTO}}$ qui correspond à la phase LTT. Les résultats donnent le taux d'occupation de l'oxygène interstitiel donc la stœchiométrie du cristal. Toutes ces valeurs sont en accord avec les paramètres c mesurés. Ces résultats montrent donc que l'introduction d'oxygène en plus grande quantité, de 0.3 à 0.8 atomes d'oxygène par maille $F4/mmm$, impose un tilt des octaèdres dans la direction qui minimise les contraintes. On comprend aisément que l'augmentation du nombre d'oxygène implique une densification de ceux-ci, on passe de 1 O_{int} pour 3 mailles à 4 oxygènes pour 5 mailles. Le réseau ne peut alors plus accommoder localement les contraintes de la phase LTO et passe dans la phase LTT avec moins de contraintes du fait que l'angle d'inclinaison de l'octaèdre est plus faible. Les résultats obtenus sur le cristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ sont présentés dans le tableau 4.6. L'affinement du taux d'oxygène sur le site interstitiel atteint la valeur $\delta=0.25$.

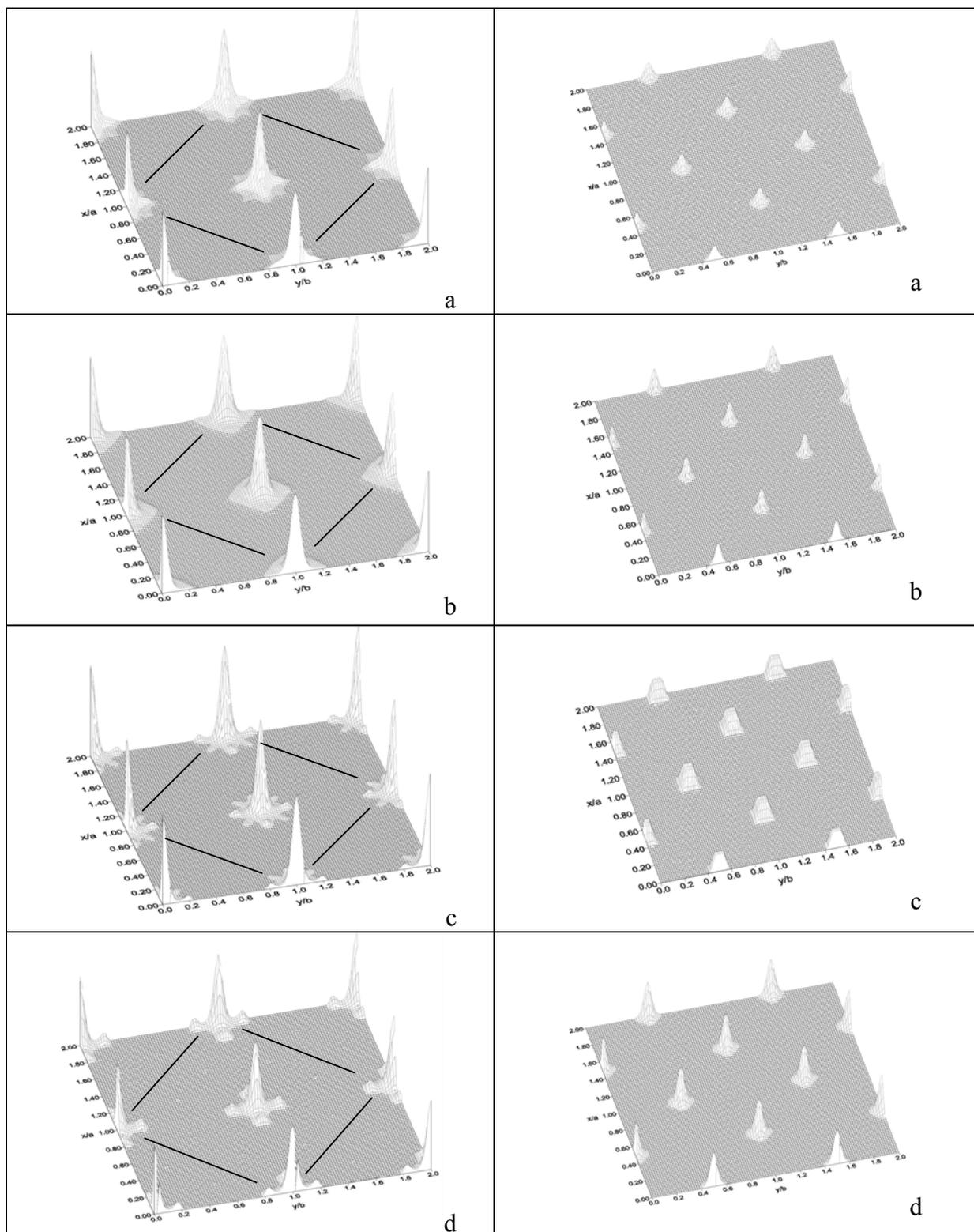


Fig. 4.6 : Reconstruction de la densité nucléaire par MEM à 297 K dans le plan de l' O_{ap} en $z \sim -0.17$ avec une même échelle dans le cas de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ avec $\delta=0.09$ (a), 0.12 (b), 0.20 (c) et 0.25 (d).

Fig. 4.7 : Reconstruction de la densité nucléaire par MEM à 297 K dans le plan de l' O_{int} en $z=0.25$ avec une même échelle dans le cas de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ avec $\delta=0.09$ (a), 0.12 (b), 0.20 (c) et 0.25 (d).

Ce cristal qui présente la plus forte valeur de δ observée dans ces phases, montre que lorsque l'on atteint 1 oxygène interstitiel par maille, une seule direction de *tilt* est présente. Ce monocristal ne contient que des oxygènes apicaux déplacés dans la direction $[110]_{LTO}$. Sur la Fig. 4.6-d, on observe nettement un pic de densité qui suppose un *tilt* de l'octaèdre d'un angle de 18° par rapport à l'axe *c*. Il semble qu'un ordre ou une modulation au niveau des octaèdres se soit propagé dans tout le cristal. L'angle de *tilt* de $\sim 20^\circ$ est bien supérieur aux valeurs rencontrées pour les phases analogues au Cu et au Ni [43].

I.B.4 Evolution de la structure en fonction du taux d'oxygène

Les résultats des affinements (Tableaux 4.1 à 4.6) ainsi que les plans de densité nucléaire (Fig. 4.6) montrent bien l'évolution du *tilt* des octaèdres avec le taux d'oxygène δ . Comme dans le cas du cuprate, uniquement la phase LTO (*Bmab*) est présente dans $La_2CoO_{4+\delta}$ pour $\delta < 0.09$. Au contraire, lorsque le taux d'oxygène augmente, la direction de *tilt* $[110]_{HTT}$ correspondant à la phase LTT apparaît et devient progressivement majoritaire. Au maximum de l'oxydation $\delta = 0.25$, cette dernière phase est majoritaire et le pic de densité nucléaire qui apparaît semble montrer une localisation de l' O_{ap} . L'apparition et la croissance de la phase LTT se voient aussi dans l'augmentation du paramètre d'occupation de l'oxygène apical O2b en position x, x, z . De même, on constate une augmentation de l'angle d'inclinaison des octaèdres CoO_6 de 7° pour la phase stœchiométrique à 18° pour la phase complètement oxydée. Ce résultat s'explique par l'ouverture du site tétraédrique dans la direction qui contribue à la diminution des contraintes dans le cristal. La position de l'oxygène interstitiel implique que quatre oxygènes apicaux doivent s'écarter dans la direction $[1\bar{1}0]_{HTT}$. On devrait retrouver ce facteur 4 entre le taux d'occupation de O_{int} et celui de l' O_{ap} en position x, x, z . Malgré l'augmentation du taux d'occupation de O2b, on constate que cette relation n'est pas respectée. Ceci peut s'expliquer par les corrélations importantes qui existent dans l'affinement entre les paramètres d'occupation et de Debye-Waller. Pour δ croissant, on observe en effet une diminution de $U[iso]$ de O2a et une augmentation de $U[iso]$ de O2b.

Sur la figure 4.7 sont représentés les plans de densité nucléaire au niveau de l'oxygène interstitiel, $z = 0.25$. Tous confirment que l'oxygène excédentaire se trouve bien en position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Pour des valeurs croissantes de δ , on voit nettement l'augmentation de la densité nucléaire qui traduit la concentration croissante en O_{int} . Alors que la densité est bien localisée pour $\delta \leq 0.12$, on note un élargissement pour $\delta = 0.20$. Nous verrons par la suite que l'on retrouve une densité plus fine lors de l'élévation en température. Au contraire, pour $\delta = 0.25$,

l'oxygène interstitiel semble bien localisé puisque l'on observe des maxima prononcés sur la carte de densité. Les valeurs affinées (tableaux 4.1 à 4.6) du taux d'oxygène sont en accord avec celles obtenues en confrontant le paramètre de maille c expérimental avec la figure 4.4. On remarque dans les tableaux que quel que soit δ , le facteur de température U_{33} ($//z$) de O1 est 3 à 4 fois plus élevé que dans le plan. Les octaèdres étant rigides, le mouvement des O_{ap} vers $[110]$ ou $[100]$ impose donc un déplacement important de l'oxygène équatorial O1 parallèlement à c . Une autre évolution des facteurs de température U_{equiv} semble se dessiner. Les figures 4.8 et 4.9 représentent l'augmentation nette du facteur de Debye Waller avec le taux d'oxygène pour le lanthane, le cobalt et l'oxygène équatorial. Toutes ces mesures ayant été réalisées à 297 K, ces paramètres devraient être plus ou moins constants. Cette augmentation peut traduire des déplacements statiques ou dynamiques de ces atomes voire des modulations positionnelles. Nous verrons par la suite l'explication de cette augmentation.

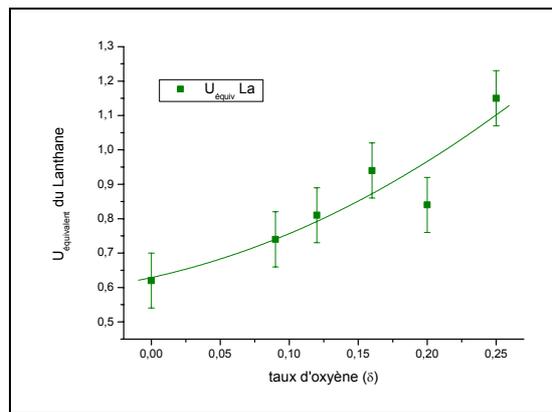


Fig. 4.8 : Evolution du facteur de température U_{equiv} du lanthane en fonction de δ .

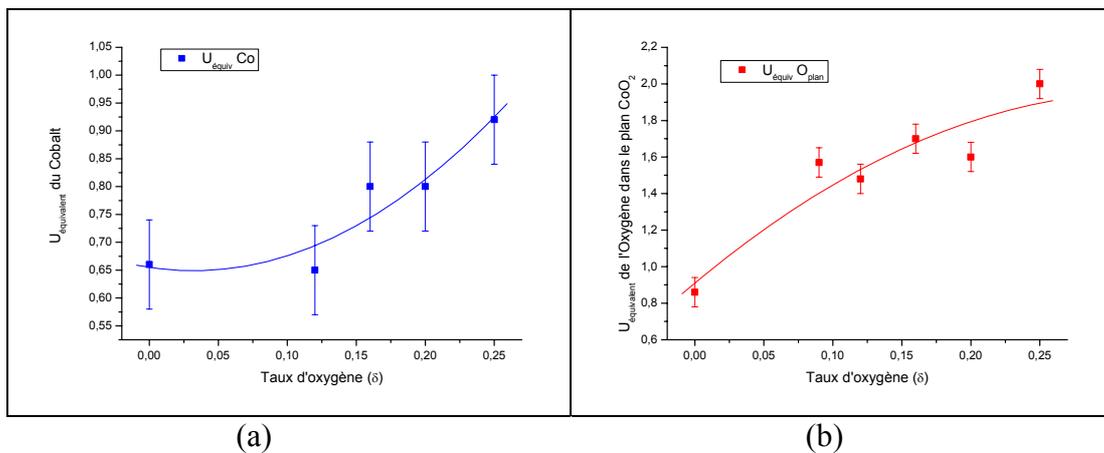


Fig. 4.9 : Evolution du facteur de température U_{equiv} en fonction de δ (a) pour le Co, et (b) pour l'oxygène équatorial.

On constate notamment une augmentation des paramètres $U[11]=U[22]$ de l'oxygène équatorial de 0.74(9) pour $\delta=0.20$ à 1.13(6) pour $\delta=0.25$ alors que la composante $U[33]$ augmente plus modérément.

Avant de s'intéresser aux distances inter atomiques, on doit définir quels atomes ont été utilisés pour les calculs notamment dans le cas des affinements dans la structure moyenne avec l' O_{ap} en position « split ». Les distances Co-O_{ap} ont été calculées à partir des positions de l' O_{ap} en $0,0,z$ pour $\delta=0.0$ et 0.09 et en x,x,z lorsque le tilt dans la direction $[110]_{\text{HTT}}$ est prépondérant. Le calcul de la distance $\text{O}_{\text{ap}}-\text{O}_{\text{int}}$ est basé sur la position des O_{ap} qui écartent le site tétraédrique.

L'observation des distances entre atomes nous montre tout d'abord que l'intercalation de l'oxygène, donc l'oxydation, induit une diminution des longueurs de liaison Co-O dans l'octaèdre (Fig. 4.10-(a)). En effet, les distances $\text{Co-O}_{\text{plan}}$ et Co-O_{ap} diminuent fortement. La baisse la plus importante a été constatée dans le cas de l'oxygène apical pour lequel la distance passe de 2.30 Å pour $\delta=0.0$ à 2.14 Å pour $\delta=0.25$, soit une diminution de 7%. Alors que la distorsion de l'octaèdre CoO_6 est forte pour le composé stœchiométrique, elle diminue avec l'oxydation. L'anisotropie semble se réduire avec l'insertion d'oxygène interstitiel. La diminution générale de la distance Co-O dans l'octaèdre traduit l'augmentation du taux d'oxygène. Elle est causée soit par l'attraction coulombienne Co-O , soit par la localisation de la charge sur le cobalt qui implique l'augmentation de sa valence. Ensuite, on déduit aisément de la figure 4.10-(b), que l'inclinaison de l'octaèdre dans la direction $[110]_{\text{LTO}}$ (phase LTT) permet d'augmenter la distance $\text{O}_{\text{ap}}-\text{O}_{\text{int}}$ et donc de diminuer les contraintes par effet stérique.

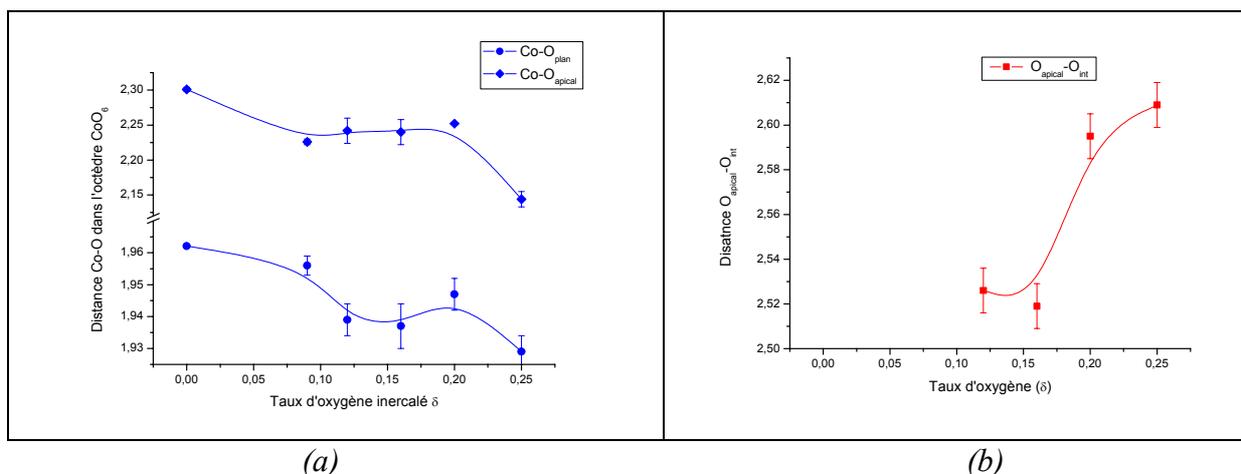


Fig. 4.10 : En (a), variation des distances Co-O (en Å) dans les octaèdres CoO_6 en fonction de δ . En (b), variation de la distance $\text{O}_{\text{ap}}-\text{O}_{\text{int}}$ (en angström) en fonction de δ .

La figure 4.11 présente l'évolution de quelques distances La-O au voisinage d'un oxygène interstitiel puisque nous avons utilisé dans le calcul la moyenne des 5 distances La-O_{ap} . On observe que les distances La-O_{int} et $\text{La-O}_{\text{équatorial}}$ tendent à diminuer avec l'augmentation de δ . On note que les changements sont surtout prononcés pour les phases extrêmes $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$. Au contraire, la distance $\text{La-O}_{\text{apical}}$ tend à augmenter. Le tilt des octaèdres permet bien de diminuer les contraintes puisque la distance $\text{La-O}_{\text{apical}}$ augmente sensiblement. On note que les longueurs de liaison $\text{La-O}_{\text{apical}}$ et $\text{La-O}_{\text{équatorial}}$ se rejoignent pour $\delta=0.25$. En moyenne, la distance lanthane-oxygène augmente avec le taux d'oxygène.

Enfin, la diminution de la distance Co-O associée à l'augmentation moyenne de la liaison La-O se traduit par l'augmentation du facteur de Goldschmidt t [9]. Ce résultat montre que l'intercalation d'une forte quantité d'oxygène stabilise la structure de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. Le calcul est basé sur des distances moyennes La-O et Co-O. Par conséquent, la valeur de t ne doit pas être prise en compte, seule l'augmentation est significative. La symétrie reste orthorhombique compte tenu des distorsions locales qui restent importantes. De plus, l'inclinaison des octaèdres CoO_6 dans la direction $[100]_{\text{HTT}}$ augmente également avec le taux d'oxygène (Fig. 4.12). Dans le cas du cristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$, la direction de tilt reste $[110]_{\text{HTT}}$ malgré de très fortes contraintes dues à l'angle de tilt élevé. L'intercalation d'une quantité importante d'oxygène sur le site tétraédrique permet à la fois de stabiliser la structure selon le critère de Goldschmidt mais aussi d'augmenter le tilt de l'octaèdre ce qui est aussi une condition de stabilité selon Goodenough [46].

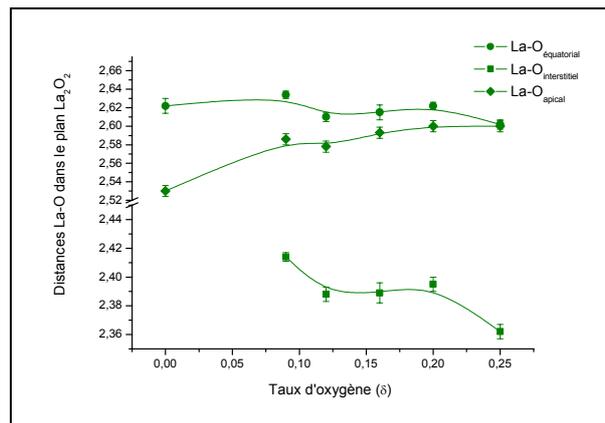


Fig. 4.11 : Evolution des distances La-O (en Å) dans les plan La_2O_2 en fonction de δ .

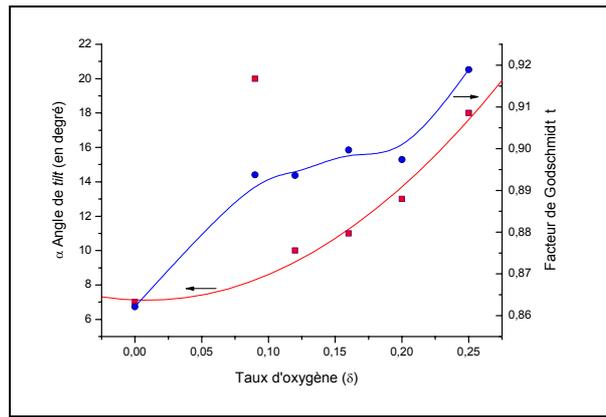


Fig. 4.12 : Evolution du facteur de Goldschmidt t (courbe bleue) et de l'angle de tilt (courbe rouge) en fonction du taux d'oxygène δ .

I.C. Evolution structurale de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ en fonction de T

I.C.1 Transitions de phase à basse température dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$

Dans le système $\text{La}_2\text{MO}_{4.00}$, le comportement des phases stœchiométriques à basse température fait depuis longtemps l'objet de discussions. Dans le cas du cuprate, la symétrie reste toujours orthorhombique [43]. Par contre, $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ subit une transition qui a tout d'abord été interprétée comme une transition vers la phase quadratique LTT (groupe d'espace $P4_2/nm$) [50]. A cause de cristaux plusieurs fois maclés, d'une mosaïcité élevée ou d'études réalisées sur poudre, cette transition a été interprétée comme une transition LTO-LTT. Il a été montré par la suite sur un monocristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ une seule fois maclé et de très haute qualité que cette transition était mieux décrite comme LTO-LTLO, c'est à dire d'une phase orthorhombique vers une phase moins orthorhombique mais pas quadratique [51]. Dans le but de caractériser le comportement de la phase stœchiométrique $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ vers les basses températures, nous avons placé le monocristal étudié à température ambiante dans un cryostat à hélium. Le comportement à basse température a été rapporté pour la première fois dans une étude par diffusion inélastique des neutrons sur un monocristal réduit sous CO/CO_2 [56]. Dans cette étude magnétique, les auteurs ont montré qu'il existe plusieurs transitions de phases magnétiques successives. Cette étude, réalisée sur un diffractomètre 3-axes, n'a pas permis de résoudre les structures nucléaires et magnétiques. Ils ont aussi montré que les fluctuations magnétiques au-dessus de T_N étaient purement 2D et élastique, contrairement aux fluctuations fortement inélastiques dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$. Nous avons donc étudié le comportement vers les basses températures dans le but de comprendre d'un point de vue structural ces transitions de phase qui modifient les propriétés physiques. Le cristal a été refroidi avec une vitesse constante de $0.25^\circ/\text{min}$ jusqu'à $T=20$ K. Les profils de raies caractéristiques ont été enregistrés à la remontée en température par palier tous les 1 K. Des scans en ω ont été réalisés sur le monocristal orienté. Contrairement à cette étude réalisée sur diffractomètre 3-axes, le bruit de fond sur l'appareil 5C2 (source chaude) est plus élevé, par conséquent une étude des raies purement magnétiques de faible intensité est plus difficile. Cependant, une étude sur un diffractomètre 4-cercles permet de mesurer toutes les raies de Bragg pour affiner les structures nucléaires et magnétiques et valider un modèle.

Les figures 4.13 (a) et (b) montrent l'évolution des profils pour les raies purement structurales (440) et (504) en fonction de la température. On remarque une transition surprenante vers une phase moins orthorhombique à basse température. En effet, il semble que la symétrie passe

d'orthorhombique à quadratique. On se trouve dans le même cas que pour la phase au Ni. Aucun élargissement de raies n'est observé à la transition ni pour des réflexions (hh0) ni pour des (00l). En effet, au-dessus de la transition le triplet est très bien modélisé par des gaussiennes de largeur à mi hauteur $0.557(8)^\circ$ alors qu'en dessous une gaussienne de largeur $0.558(5)$ suffit à modéliser cette raie (Fig. 4.14 (a) et (b)). Contrairement au cas du Ni, $La_2CoO_{4.00}$ semble devenir réellement quadratique en dessous de $T_s=110$ K. La transition intervient sur quelques 10° (125 à 115 K) ce qui diffère de la transition abrupte mesurée pour le nickelate [51]. La température de transition déterminée est proche de $T=135$ K rapportée par Yamada et al. [56].

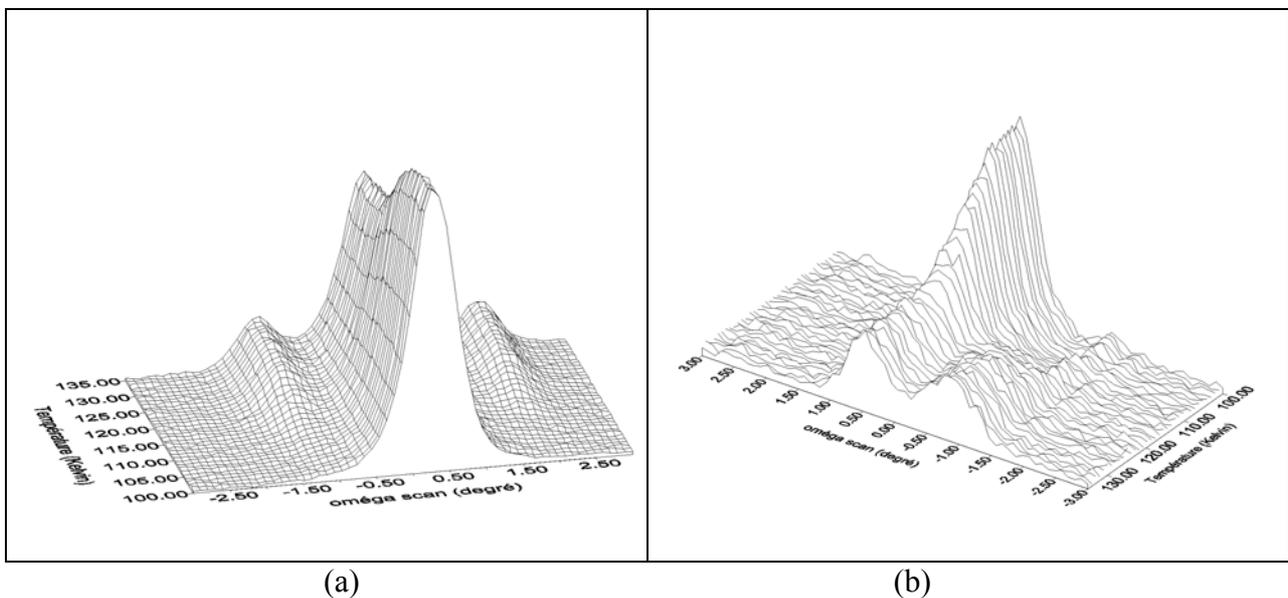


Fig. 4.13 : Suivi du profil de raies caractéristiques pendant la transition orthorhombique-moins orthorhombique (LTO-LTLO). A gauche, la raie de base (440) (a). A droite, les raies de surstructure (504/054) présentes à la fois en $Bmab$ et en $P4_2/ncm$ (b).

Les raies de cristal présentent une largeur à mi-hauteur un peu plus élevée que la résolution du diffractomètre. Les erreurs d'interprétation rencontrées dans la littérature sur la transition dans $La_2NiO_{4.00}$ nous poussent donc à la prudence quant à la conclusion sur la symétrie quadratique. En effet, il se peut que la phase soit simplement moins orthorhombique LTLO comme pour le Ni.

Juste en dessous de la température ambiante, nous avons observé une première transition d'origine magnétique. En effet, dès $277 (\pm 2)$ K (Fig. 4.15), on observe la croissance d'une raie interdite dans le groupe d'espace $Bmab$. Son indexation est (101) et son profil montre deux raies qui correspondent à $(101)_{Bmab}$ et $(011)_{Abma}$. Comme dans le cas du Cu et du Ni, un ordre antiferromagnétique tridimensionnel se propage en dessous de T_N dans la phase stoechiométrique.

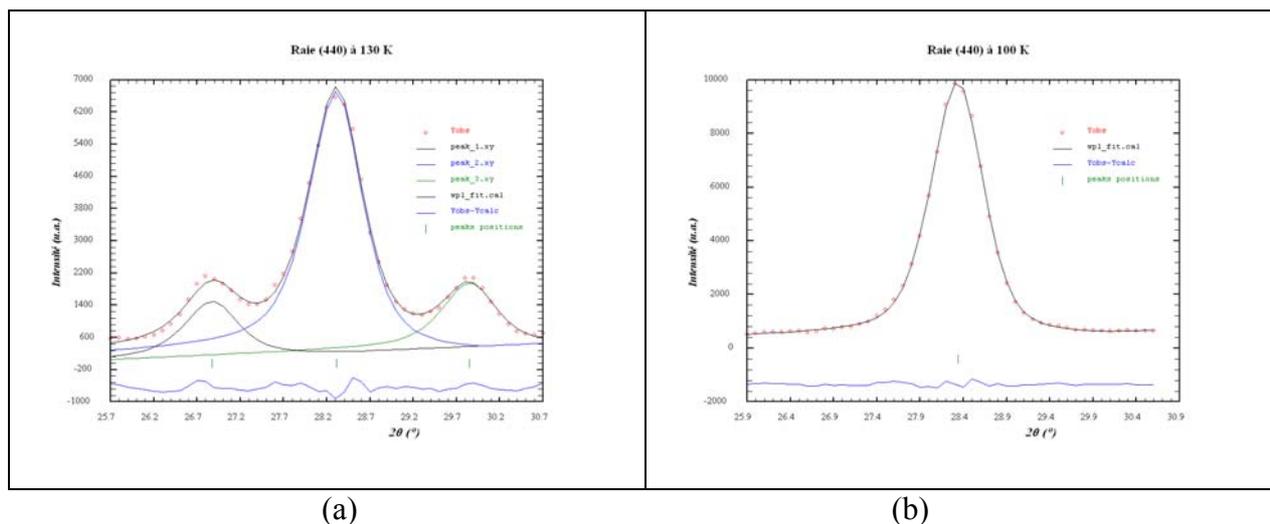


Fig. 4.14 : Modélisation par des fonctions gaussiennes du profil de la raie (440) : en (a) au-dessus de la transition et en (b) en dessous de celle-ci.

La raie magnétique la plus intense (101) (respectivement (011) pour l'autre individu) est présentée sur la Fig. 4.15. Le rapport des intensités mesurées pour les raies purement magnétiques implique que la mise en ordre des moments magnétiques est la même que celle observée dans le composé au Ni. Cependant, la transition structurale à 110 K engendre une modification des rapports d'intensité. En effet, les raies fortes deviennent alors les (h00, h impair). Selon Yamada et al., la transition structurale s'accompagne d'un « spin flip » ou rotation de 90° dans le plan CoO_2 . La structure magnétique devient alors proche de celle rencontrée dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$. Il est très important de remarquer que si la structure est réellement quadratique, groupe d'espace $P4_2/nm$, alors les moments ne sont pas forcément parallèles entre deux plans CoO_2 successifs. La structure magnétique est alors non colinéaire.

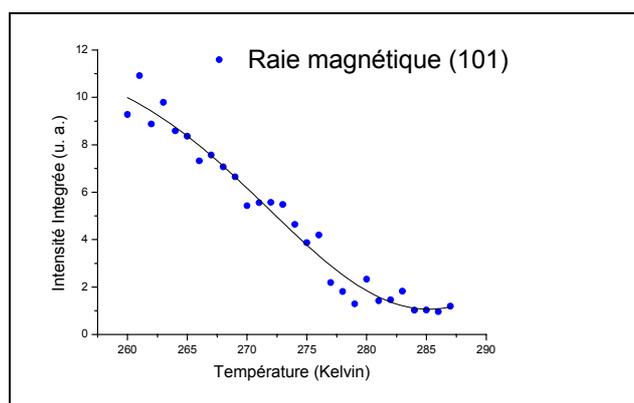


Fig. 4.15 : Croissance de la raie magnétique (1,0,1) (respectivement (0,1,1)) interdite dans le groupe $Bmab$ (respectivement $Abma$) en fonction de la température. Cette courbe montre l'apparition d'un ordre magnétique 3D.

Nous avons mesuré le cristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ en dessous de T_s pour déterminer cette nouvelle structure et vérifier le modèle magnétique proposé par Yamada et al. [56]. La mesure a été réalisée sur le diffractomètre 5C2 (paramètres de mesure et d'affinement dans l'Annexe A) à 50 K dans un cryostat hélium. Les paramètres de maille obtenus par centrage de sept raies donnent des valeurs $a=5.520(32)$ Å, $b=5.513(45)$ Å, $c=12.63(9)$ Å et sont en accord avec une symétrie quadratique dans les limites de la résolution de l'appareil. Les raies de type P ($-h \rightarrow h$, $0 \rightarrow k$ et $0 \rightarrow l$) ont été collectées dans le groupe de Laue mmm . Les structures magnétique et nucléaire de ce cristal maclé ont pu être résolues à l'aide du programme *Fullprof* [89] dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ pour l'affinement du magnétisme. Ce choix s'explique par la nécessité de calculer les raies purement magnétiques interdites dans le groupe $Pccn$. Les déplacements des atomes ont été contraints selon leurs positions spéciales ou générales dans le groupe $Pccn$. Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau 4.7. Différents modèles magnétiques ont été testés sur les 19 raies magnétiques. Cependant, la symétrie quadratique entraîne la formation de domaines magnétiques. Il existe donc un nombre très important de solutions pour la structure magnétique. Quelques modèles avec une symétrie mmm ont été testés et celui qui donne le meilleur résultat est présenté. La symétrie quadratique implique que la direction du moment dans le plan CoO_2 est indéterminée. Les résultats présentés dans le tableau 4.7 montrent les principaux changements qui interviennent en dessous de T_s . En effet, on voit que le déplacement de l'oxygène apical O1 se fait à la fois selon a et selon b donc avec une direction de tilt $[100]_{\text{HTT}}$. La transition induit donc un changement de direction de tilt des octaèdres CoO_6 . Alors que pour $T > T_s$, la direction d'inclinaison des CoO_6 est parallèle à $[110]_{\text{HTT}}$, elle devient parallèle à $[100]_{\text{HTT}}$ en dessous de T_s , c'est alors la phase LTT dans l'hypothèse où la symétrie est réellement quadratique.

On remarque aussi dans le tableau des distances que les longueurs de liaison La-O_{ap} deviennent plus grandes. Ceci va dans le sens d'une diminution des contraintes et de l'augmentation du critère de Goldschmidt t . Ce dernier se rapproche de 1 donc les contraintes deviennent moins importantes. En revanche, aucune modification des distances Co-O n'est à signaler malgré l'ordre antiferromagnétique qui apparaît en dessous de $T_N=277$ K et le « spin flip » à T_s .

$\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ à T=50 K		Paramètres de maille : $a=5.513(45) \text{ \AA}$, $b=5.520(32) \text{ \AA}$, $c=12.63(9) \text{ \AA}$ Diffractomètre neutrons 5C2 $\lambda=0.830 \text{ \AA}$, affinement dans le groupe $P\bar{1}$ avec contraintes Pccn STRUCTURE MACLEE ET MAGNETIQUE			
Atom	X	Y	Z	U[iso] $\times 100 \text{ \AA}^2$	Occ
La1	0.0090(10)	0.0110(9)	0.36250(6)	0.1862(10)	1.0
Co1	0.0	0.0	0.0	0.3009(4)	0.5
O1	0.9665(7)	0.9542(6)	0.1800(1)	0.43(2)	1.0
O2	0.25	0.25	0.0208(2)	0.40(3)	0.5
O3	0.25	0.75	-0.0380(5)	0.26(2)	0.5
1265 réflexions mesurées puis 1024 après traitement maillage et suppression raies contaminées jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0.81 \text{ \AA}^{-1}$ (1024 unique et 16 paramètres) $R_{\text{int}}=R(F^2)=8,7\%$					
Volumes		Individus 1 et 2 : 0.506(10)		Individus 3 et 4 : 0.494(10)	
Moment magnétique 50K		3.21(5) μB et moment parallèle à l'axe b.			
Distances Co-O _{plan}		1.9510(2) $\times 2$ /1.9681(3) $\times 2$		Distances La- O _{apical} 2.338(2) 2.508(6)-2.580(7)- 3.054(7)-3.120(6)	
Distance Co-O _{apical}		2.2951(13)		Distances La- O _{plan} 2.507(4) -2.640(7) 2.586(7)-2.739(4)	

Tableau 4.7 : Résultats de l'affinement du monocristal nIacoredz6 à 50 K mené dans le groupe $P\bar{1}$ mais avec les contraintes du groupe Pccn. Seule une position est indiquée, les autres se déduisent par symétrie. Les distances sont données en Å .

I.C.2 $La_2CoO_{4.20}$: transitions de phase à haute T.

Après avoir caractérisé le monocristal oxydé par électrochimie $La_2CoO_{4.20}$ à température ambiante, nous avons étudié l'évolution lors du chauffage de certaines raies comme les (hh0) qui renseignent directement sur l'orthorhombicité donc le tilt des octaèdres et les contraintes présentes dans le cristal (voir chapitre 2). L'écartement 2Δ entre les raies observées sur le profil est un très bon paramètre pour suivre les transitions de phase. Nous avons montré que le tilt des octaèdres permet de diminuer les contraintes. A l'inverse, l'introduction d'oxygène entraîne des tensions à cause des liaisons courtes $O_{ap}-O_{int}$. Le type de direction de tilt des octaèdres CoO_6 , la distance entre les oxygènes ainsi que les contraintes sont des données importantes pour comprendre la réactivité et les propriétés physiques. Par conséquent, il est nécessaire de suivre l'effet de la température sur ces paramètres. Grâce aux précédents travaux menés sur les phases au Cu et au Ni [43], on peut prévoir la transition vers la phase haute température de symétrie quadratique $I4/mmm$. Cette phase HTT est aussi accessible lorsque le matériau est oxydé.

Nous avons collé ce monocristal $La_2CoO_{4.20}$ avec l'axe c perpendiculaire au plan de diffusion dans un four installé sur le diffractomètre 5C2 (LLB). Après avoir effectué un centrage à T ambiante, nous avons enregistré les profils de raies telles que la (440) lors du chauffage de 25 à 400°C (2°C/min). Les résultats sont présentés sur la figure 4.17.

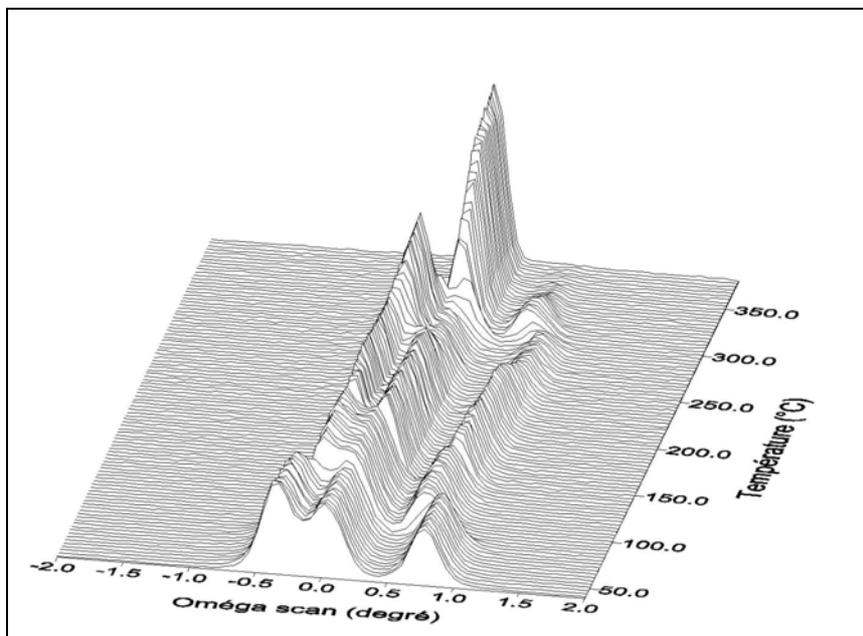


Fig. 4.17: Evolution du profil de la raie (440) lors du chauffage du monocristal $La_2CoO_{4.20}$. Cette raie caractéristique permet de suivre les changements d'orthorhombicité 2Δ en fonction de T.

Sur cette figure, on peut nettement distinguer 2 transitions. La première à lieu à $112 (\pm 2)^\circ\text{C}$ et concerne uniquement une diminution abrupte de l'orthorhombicité de 1.2° à 0.8° (réduction de $\sim 25\%$). La seconde transition était prévisible car elle a déjà été observée dans les phases iso-structurales et met en jeu le passage de la phase orthorhombique vers la phase quadratique HTT. Alors que la première transition est du premier ordre, la seconde, vers la phase HTT, est continue. On remarque une évolution surprenante des intensités à l'approche de la transition. En effet, le pic situé à gauche voit son intensité croître au dépens de celle des autres.

$\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ à $T = 423 \text{ K}$		<i>Paramètres de maille moyens : $a=5.519(35) \text{ \AA}$, $b=5.519(35) \text{ \AA}$, $c=12.573(70) \text{ \AA}$ structure moyenne affinée dans le groupe $F4/mmm$, $2\Delta=0.8^\circ$ Diffraction des neutrons 5C2 (Saclay) $\lambda=0.830 \text{ \AA}$. U_{ij} en \AA^2</i>						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.3604(2)	1.13(9)	1.13(9)	0.86(10)	0	1.97(8)
Co	0.0	0.0	0.0	0.67(35)	0.67(35)	1.86(51)	0	1.0
O1	0.25	0.25	0.0	1.00(13)	1.00(13)	3.84(25)	-0.22(10)	2.02(12)
O2a	0.0	0.0	0.1704(8)	1.48(42)	-	-	-	1.00(18)
O2b	0.060(5)	0.060(5)	0.1755(16)	2.29(59)	-	-	-	0.92(20)
O3	0.25	0.25	0.25	1.3(1.2)	-	-	-	0.19(2)
264 raies mesurées jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$ (160 unique). $R(F^2) = 3.57\%$								

Distances Co-O _{plan}	1.95(1)×4	Distance La-O _{int}	2.394(11)
Distances Co-O _{apical}	2.14(1)×2 / 2.26(2)×2	Distances La-O moyennes	2.37(2)×2-3.14(2)×4- 2.49(3)×2-2.62(1)×4
Distance O _{int} -O _{apical}	2.59(2)		
Angle de tilt /O _{apical}	12°		

Tableau 4.8 : Résultats de l'affinement du monocristal nlaco2ox à 423 K. Distances en \AA .

Après la première transition, nous avons arrêté le chauffage, effectué un centrage à 150°C pour affiner la matrice d'orientation du cristal. Du fait que les raies caractéristiques de l'ordre des octaèdres CoO_6 sont toujours absentes, nous avons collecté les raies en considérant uniquement la maille moyenne $F4/mmm$. Les raies ($-h \rightarrow h$, $0 \rightarrow k$ et $0 \rightarrow l$) ont été mesurées. Les paramètres concernant la mesure et l'affinement des données se trouvent dans l'annexe A. Les résultats de la résolution structurale apparaissent dans le tableau 4.8.

Les facteurs d'accord après affinement sont toujours de très bonne qualité et on peut tirer quelques conclusions issues des résultats. Premièrement, on note que les facteurs de Debye Waller de La(1), Co(1), O(1) sont plus importants que ceux observés à température ambiante. Ceci va tout à fait dans le sens d'une augmentation normale de l'agitation thermique à haute température. De plus, l'occupation de l'oxygène O2A tend à diminuer au profit de O2B, c'est à dire celui qui représente la phase LTT. Cependant, l'observation des plans de densité nucléaire obtenus par MEM devrait nous fournir davantage d'informations. Enfin, on observe

que les distances La-O, $\text{O}_{\text{int}}\text{-O}_{\text{ap}}$ et Co-O restent pratiquement inchangées, du moins dans la limite de l'incertitude.

A partir des résultats de l'affinement classique, nous avons recalculé la densité nucléaire dans la maille par la MEM pour connaître la cause de ce changement soudain de l'orthorhombicité. La figure 4.18, permet de comparer la répartition de la densité dans les plans $z=0.17$ et $z=0.25$ entre 300 K et 423 K. On remarque immédiatement que la direction de tilt $[110]_{\text{HTT}}$ a complètement disparu comme pouvait le suggérer la diminution de l'occupation de O2A au profit de O2B. Au-delà de la première transition, seule la phase LTT persiste. On comprend que l'activation thermique rend possible un changement de la direction de tilt. Ainsi, les octaèdres inclinés $[110]_{\text{HTT}}$ se tournent de 45° pour finir inclinés selon $[100]_{\text{HTT}}$ donc dans la phase LTT. Cette dernière direction étant celle qui engendre le moins de contrainte, le cristal peut ainsi relâcher les tensions dues à l'insertion d'oxygène. Dans le plan de l'oxygène apical, nous voyons aussi un effet puisque la largeur de la densité nucléaire à 423 K est plus faible que celle observé à T ambiante, ce qui va à l'encontre de la variation normale du facteur de Debye. Le pic fin observé en $z=0.25$ à 423 K traduit la localisation de l'oxygène interstitiel. Celle-ci n'est possible que lorsque la direction de tilt est $[100]_{\text{HTT}}$, c'est à dire quand les contraintes sur l'oxygène interstitiel sont plus faibles.

La seconde transition observée conduit à la phase HTT quadratique $I4/mmm$, elle se passe entre 573 et 613 K. Sur la figure 4.17, on remarque une évolution de la structure en domaine. En effet, les changements observés depuis 523 K sont assez surprenants et ne sont pas induits par une modification de la répartition des domaines pour laquelle on verrait soit la raie centrale disparaître au profit des deux latérales soit l'inverse. Après la seconde transition, nous avons arrêté le chauffage pour mesurer ce cristal dans la phase HTT. Pendant la mesure et sans que la température n'ait changé, le cristal est devenu à nouveau orthorhombique. La diffraction des neutrons réalisée après cette expérience sur ce monocristal a montré que le taux d'oxygène est passé de $\delta=0.20$ à $\delta=0.16$. Ce résultat montre que le matériau est en permanence en équilibre avec le milieu extérieur et notamment du point de vue de la pression partielle d'oxygène. Cette transition est à rapprocher de celles observées dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $0.05 < \delta < 0.11$ par Tranquada et al. [72]. En effet, ces auteurs montrent qu'une transition survient vers 290 K et qu'elle se caractérise par le passage de la phase quadratique HTT vers différentes phases orthorhombiques selon la valeur de δ avec une mise en ordre des oxygènes interstitiels.

I.C.3 $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$: une structure plus ordonnée à basse T.

Ce même cristal a été mesuré en fonction de T toujours pour comprendre l'évolution des longueurs de liaisons et des directions de tilt. La mesure a été effectuée à 20 K dans un cryostat hélium. De même que pour la mesure à haute température, aucune raie caractéristique de l'ordre des octaèdres n'est observée donc la collecte a été réalisée dans la phase moyennée dont le groupe est $F4/mmm$ (en mesurant $-h \rightarrow h$, $0 \rightarrow k$, $0 \rightarrow l$). Les détails de la mesure et de l'affinement se trouvent dans l'Annexe A. tandis que les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau 4.9. Aucune différence particulière n'a été remarquée lors de la descente en température, l'orthorhombicité est restée inchangée à $2\Delta=1,2^\circ$ pour la raie (440).

D'après le tableau 4.9, on s'aperçoit que les paramètres traduisant l'agitation thermique sont réduits comme on peut s'y attendre pour les basses températures. Au niveau des facteurs d'occupation, on note une prédominance de la phase LTO, c'est à dire une direction de tilt parallèle à $[100]_{\text{LTO}}$. L'observation des distances inter-atomiques montre une différence marquante par rapport à la mesure effectuée à température ambiante. On note une augmentation de la distance $\text{O}_{\text{ap}}-\text{O}_{\text{int}}$ de 2.61 à 293 K à 2.64 à 20 K. Toutes les autres distances restent inchangées dans la limite des incertitudes. Cette variation va dans le sens d'une diminution des contraintes dans le cristal. En effet, l'augmentation de la distance $\text{O}_{\text{ap}}-\text{O}_{\text{int}}$ minimise les tensions provoquées par l'insertion de l'oxygène interstitiel.

$\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ à T = 20 K		<i>Paramètres de maille moyens : $a=5.488(11) \text{ \AA}$, $b=5.488(11) \text{ \AA}$, $c=12.574(20) \text{ \AA}$ structure moyenne affinée dans le groupe $F4/mmm$, $2\Delta=1.2^\circ$ Diffraction des neutrons 5C2 (Saclay) $\lambda=0.830 \text{ \AA}$. U_{ij} en Å^2</i>						
Atome	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.3607(1)	0.51(6)	0.51(6)	0.56(8)	-	2.09(15)
Co	0.0	0.0	0.0	0.12(25)	0.12(25)	1.08(35)	-	1.0
O1	0.25	0.25	0.0	0.50(10)	0.50(10)	2.94(17)	-0.04(7)	2.13(19)
O2a	0.0	0.0	0.1707(4)	1.30(24)	-	-	-	1.35(16)
O2b	0.069(5)	0.069(5)	0.1761(18)	2.40(72)	-	-	-	0.72(16)
O3	0.25	0.25	0.25	0.54(74)	-	-	-	0.19(5)
444 raies mesurées jusqu'à $\sin\theta/\lambda=0.85 \text{ \AA}^{-1}$ (181 unique). $R(F^2)=4.14\%$								
Distances Co- O_{plan}		1.940(4)×4		Distances La- O_{int}		2.388(3)		
Distances Co- O_{apical}		2.146(6)×2 / 2.28(2)×2		Distances La-O moyennes		2.38(2)×1-3.18(2)×2- 2.44(2)×2.614(4)×4		
Distance $\text{O}_{\text{int}}-\text{O}_{\text{apical}}$		2.64(2)						
Angle de tilt/ O_{apical}		14°						

Tableau 4.9 : Résultats de l'affinement du monocristal nlaco2ox à 20 K. Distances en Å .

Comme pour les expériences précédentes, nous avons utilisé la MEM pour obtenir des informations sur le désordre des oxygènes apicaux, c'est-à-dire les directions de tilt présentes dans ce cristal à basse température. Sur la figure 4.18, on remarque que la densité au niveau de l'oxygène interstitiel est bien plus localisée qu'elle ne l'est à l'ambiante ou à haute température. On en déduit que les contraintes dans la phase basse température sont aussi réduites notamment par la diminution des longueurs de liaison $O_{int}-O_{ap}$. Le relâchement des contraintes s'effectue non pas par une activation thermique de la direction de tilt la moins contraignante comme à $150^\circ C$ mais plutôt par un angle d'inclinaison plus important de l'octaèdre. Sur la figure 4.18 qui représente, la densité nucléaire dans le plan de l'oxygène apical, on remarque des pics de densité dans les directions $[100]_{LTO}$ et $[110]_{LTO}$. Ils sont plus éloignés du pic central que pour les autres températures. Par conséquent, les oxygènes apicaux sont plus écartés et les octaèdres forment un angle plus grand avec l'axe c . Les deux directions sont présentes dans le cristal et le désordre dans la position des O_{ap} semble moindre à 20 K. On peut aussi remarquer que la phase LTO est encore majoritaire à 20 K.

Entre 20 et 423 K, seuls des changements minimes interviennent sur la direction de tilt des octaèdres CoO_6 . Compte tenu des modifications structurales qui ont été observées dans la phase stœchiométrique à basse température, on comprend que l'oxygène interstitiel stabilise la structure en diminuant les contraintes. La phase LTO est donc stable jusqu'à 20 K.

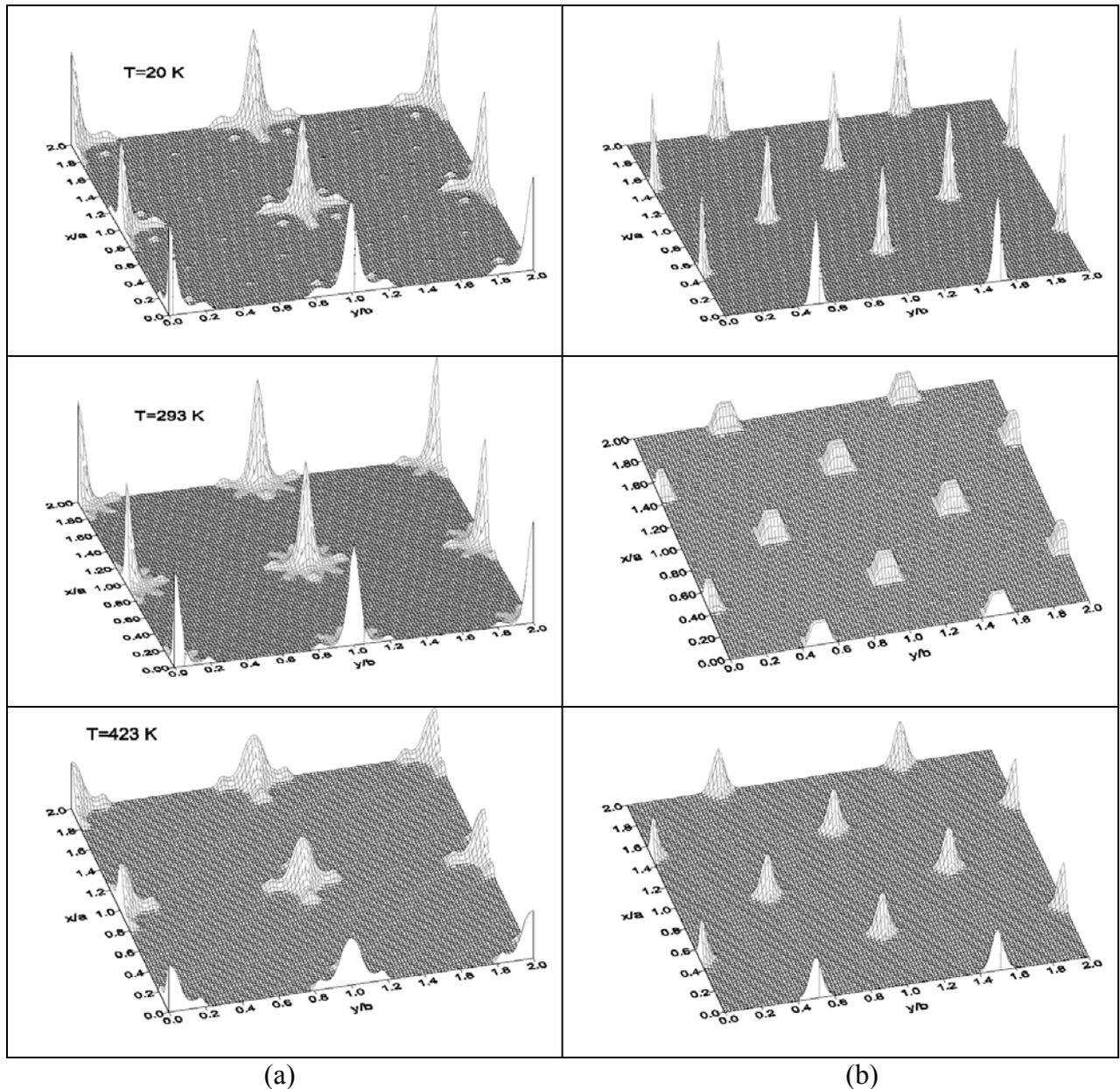


Fig. 4.18 : Reconstruction de la densité nucléaire par MEM en fonction de la température pour le plan $z \sim 0.17$ de l'oxygène apical (a) et pour le plan $z \sim 0.25$ de l'oxygène interstitiel (b). Représentations réalisées avec la même échelle.

II Retour de l'ordre du tilt des octaèdres

L'insertion d'oxygène dans les phases $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$ induit une déformation du site tétraédrique qui accueille l'oxygène excédentaire. Lorsque δ est faible, la modification du tilt des octaèdres CoO_6 ne peut se propager de manière tridimensionnelle, la structure est partiellement désordonnée et les raies caractéristiques de cet ordre disparaissent. Cependant, on envisage aisément une valeur de δ critique, comme un seuil de percolation, pour laquelle il y a propagation des tilts des octaèdres et mise en ordre des oxygènes interstitiels dans toute la structure. Dans le nickelate $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, cette mise en ordre a déjà été observée par diffraction des neutrons. Elle est associée à la localisation des charges sur le métal de transition dans les composés dopés avec de l'oxygène et dopé au strontium [72-74]. Contrairement au Cu et au Ni, le cobaltate permet d'intercaler beaucoup plus d'oxygène du fait de la stabilité du degré d'oxydation +III du cobalt. Cette phase doit donc fournir des informations structurales sur la mise en ordre des oxygènes mais aussi des charges. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X et des neutrons sur monocristal pour tenter de comprendre le retour de l'ordre dans ces phases partiellement désordonnées et observer les effets de la mise en ordre des oxygènes et des charges sur les atomes de cobalt.

II.A. Mise en ordre incommensurable pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$

II.A.1 L'indexation des satellites et le rôle du maillage

Un monocristal de forme sphérique ($\varnothing 0.14$ mm) de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ oxydé par méthode électrochimique pendant 3 jours a été mesuré par diffraction des rayons X. Les paramètres de maille mesurés ont pour valeurs $a=5.4886(1)$ Å $b=5.5291(2)$ Å et $c=12.6127(2)$ Å. Ceux-ci correspondent à une stœchiométrie $\text{La}_2\text{CoO}_{4.19}$ selon la figure 4.4. L'utilisation d'un diffractomètre kappa CCD nous a permis de reconstruire des plans réciproques. Sur la figure 4.19 qui représente le plan $(hk1)^*$, on observe deux réseaux de taches. Le premier correspond aux taches fortes qui peuvent s'indexer dans une maille pseudo-cubique $F4/mmm$ du fait de la combinaison du désordre et du maillage (chapitre 2). Le second sous réseau est constitué de raies d'intensité 100 à 1000 fois plus faible et dont les indices de Miller sont irrationnels. Cette structure est modulée. Ces raies ne sont pas observables sur les plans réciproques du composé stœchiométrique $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ (Fig. 4.3). L'observation des raies incommensurables montre qu'elles brisent la symétrie quadratique et leur indexation requiert un groupe de Laue mmm . Ces satellites peuvent s'indexer dans une maille orthorhombique centrée F en utilisant les paramètres de maille a, b et c et deux vecteurs de modulation :

- $q_1 = -0.77 \times a^* + 0.56 \times b^*$
- $q_2 = 0.77 \times a^* + 0.56 \times b^*$

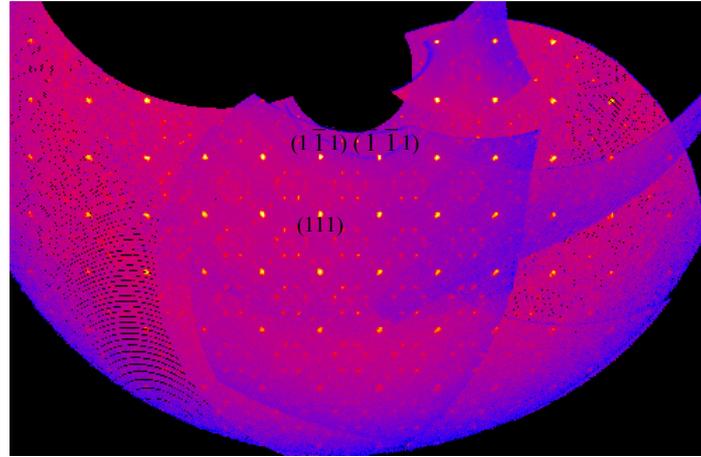


Fig. 4.19 : Reconstruction du plan réciproque $(hkl)^*$ obtenue après la mesure d'un monocristal de $La_2CoO_{4+\delta}$ ($\delta \sim 0.19$) par diffraction des rayons X sur un diffractomètre kappaCCD. L'indexation des raies de base est donnée dans la maille décrite plus haut.

On note que ces satellites sont observables jusqu'à des valeurs de $\sin\theta/\lambda = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ et à l'ordre trois en q_1 et q_2 . Ces raies incommensurables ont aussi été observées au delà de 0.5 \AA^{-1} par diffraction des neutrons. La présence de satellites à grand $\sin\theta/\lambda$ en diffraction des rayons X et des neutrons implique une périodicité à longue distance dans l'espace direct. Afin de caractériser l'influence du maillage sur la modulation, nous avons mesuré ce même monocristal sur le diffractomètre kappaCCD en plaçant le détecteur à une distance $dx=130$ mm du cristal pour séparer les raies et profiter d'une meilleure résolution en ω et 2θ . La figure 4.20-(a) montre que tous les satellites sont en fait constitués de plusieurs raies. De plus nous avons utilisé la bonne collimation du diffractomètre 4-cercles W22 installé au synchrotron LURE pour réaliser des q-scan. Ceux-ci montrent que chaque satellite est composé de deux raies fines (Fig. 4.20-(b)). En effet, les largeurs à mi hauteur FWHM mesurées en ω -scan pour $\lambda/3=0.33 \text{ \AA}$ sont de 0.09° pour le satellite $(0.18, 2.48, 1)$, 0.08° pour (006) et comprise entre 0.08 et 0.14° pour les raies (220) . La faible largeur à mi hauteur des satellites confirme que cette modulation est induite par un ordre tridimensionnel à longue distance. Les variations d'intensité entre les raies (Fig. 4.2-(b)) sont dues au facteur de structure mais aussi aux raies qui ne sont pas exactement sur l'axe du scan (la flèche rouge Fig. 4.2-(a)). Il est donc difficile de comparer la répartition des individus et d'en tirer des informations sur le maillage.

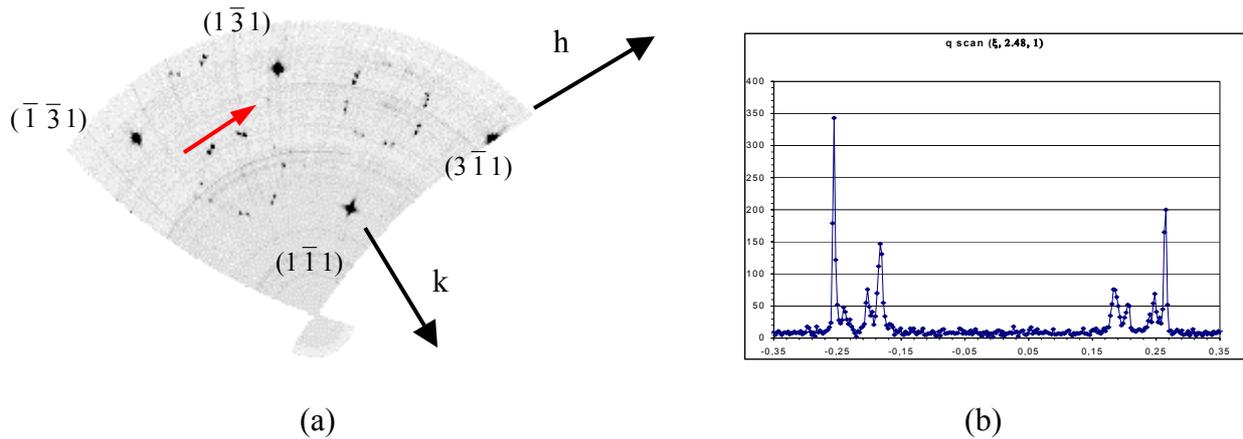


Fig. 4.20 : En (a) reconstruction du plan réciproque $(hk1)^*$ obtenu après la mesure d'un monocristal de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\delta \sim 0.19$) par diffraction des rayons X sur un diffractomètre kappaCCD avec le détecteur éloigné à $dx=130$ mm. En (b) q-scan réalisé sur le diffractomètre 4-cercles W22 au synchrotron Lure. La flèche rouge sur la figure (a) représente le q scan (b).

Cependant, l'indexation de toutes les raies de base et des satellites est possible dans la maille précédemment décrite. La figure 4.21 montre l'indexation de toutes les raies dans cette maille. On remarque que la position des pics prédite par la métrique (en rouge) est toujours légèrement décalée vers le bas. La répartition non homogène des individus peut engendrer un positionnement de la matrice d'orientation plutôt sur un individu. La maille orthorhombique centré F avec les deux vecteurs de modulation q_1 et q_2 permet d'indexer raisonnablement toutes les raies observées à partir de la phase moyenne mais elle ne tient pas compte du maillage observé par diffraction des rayons X. Pour comparaison, nous avons aussi mesuré un monocristal ($0.3 \times 0.2 \times 0.2$ mm³) issu d'un cristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ étudié par diffraction des neutrons. La mesure sur le diffractomètre KappaCCD a montré que la symétrie est quadratique et que les paramètres de maille sont $a = 5.538(3)$ Å et $c = 12.728(4)$ Å. Les plans réciproques $(hk1)^*$ et $(h0l)^*$ sont représentés sur la figure 4.22. On remarque deux choses importantes. Premièrement sur le plan $(hk1)^*$, les taches de surstructures sont d'intensité plus faible et elles ne brisent pas la symétrie quadratique. De plus, on observe un ordre dans le plan $(h0l)^*$ (Fig. 4.22-(b)) qui n'est pas présent dans le cobaltate. Ces taches n'ont pu être toutes indexées mais elles correspondent à l'ordre des oxygènes observés par Tranquada et al. par diffraction des neutrons sur des cristaux de même composition.

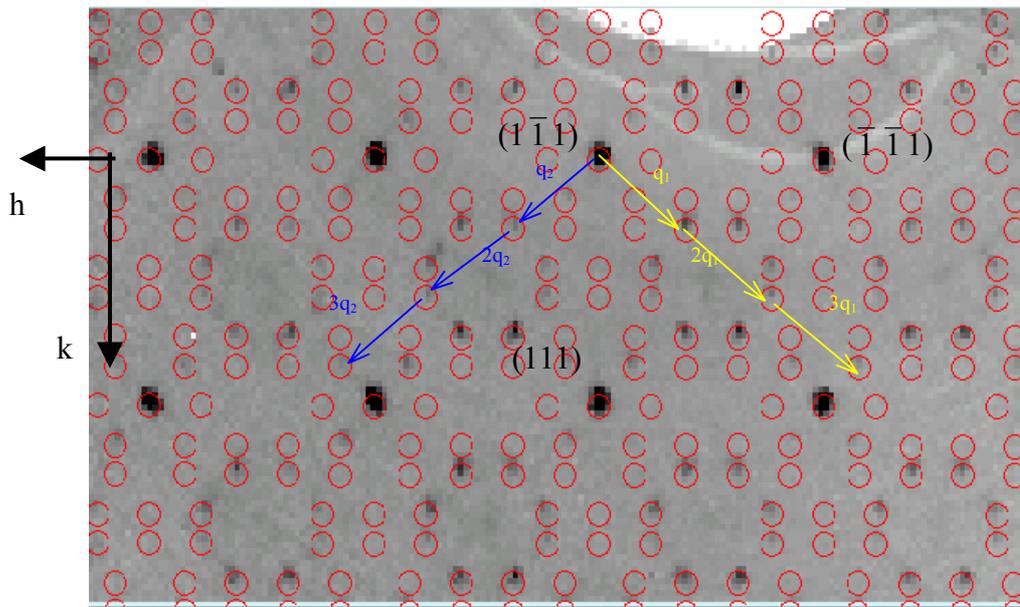


Fig. 4.21 : En (a) reconstruction du plan réciproque $(hk1)^*$ obtenue après la mesure d'un monocristal de $La_2CoO_{4+\delta}$ ($\delta \sim 0.19$) par diffraction des rayons X sur un diffractomètre kappaCCD. Les positions des satellites sont indiquées dans la maille $Fmmm$ à partir de la raie $(1, \bar{1}, 1)$ en utilisant les vecteurs de modulation q_1 et q_2 .

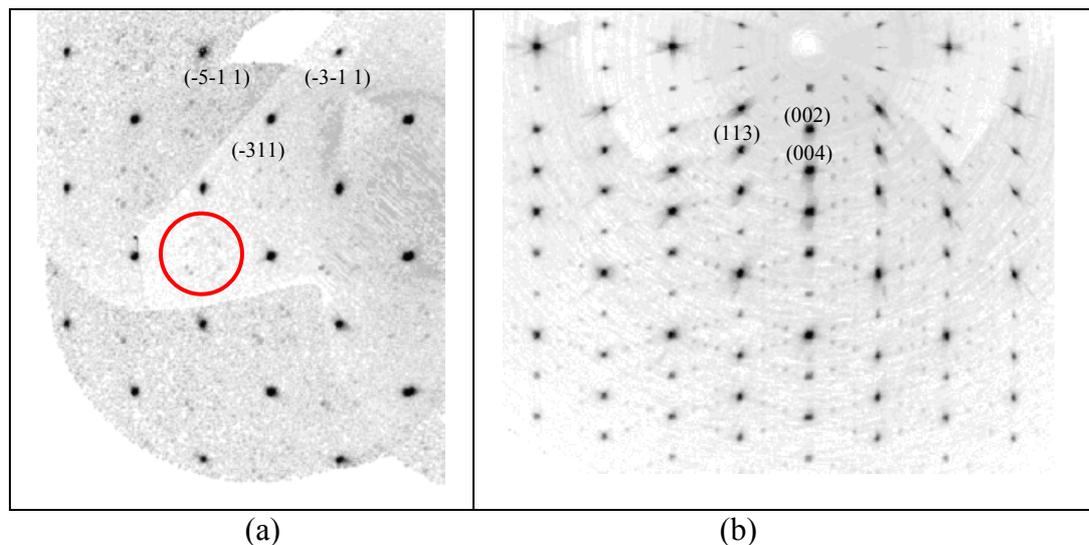


Fig. 4.22 : En (a) reconstruction du plan réciproque $(hk1)^*$ obtenue après la mesure d'un monocristal de $La_2NiO_{4.14}$ par diffraction des rayons X sur un diffractomètre kappaCCD. En (b) le plan réciproques $(h0l)^*$. Ces deux plans montrent des taches de surstructure.

II.A.2 Tentative d'affinement structural

Dans le paragraphe I.B, nous avons montré par diffraction des neutrons sur monocristal une augmentation importante des paramètres d'agitation thermique du Co, du La et de l'oxygène équatorial avec le taux d'oxygène δ . Ces résultats semblent indiquer que cette modulation

affecte ces trois atomes. Toutes les intensités ont été intégrées dans la maille $Fmmm$ en utilisant le programme EvalCCD [114] fourni avec le diffractomètre kappaCCD et spécialement conçu pour les structures modulées. Une correction d'absorption sphérique a été appliquée ($\mu=1.82$) en utilisant le logiciel *Wingx*[121]. Pour l'affinement, le groupe d'espace choisi est $Fmmm (-pq0, pq0)mm0$ selon la description de Yamamoto [132]. Celui ci a été mené en deux temps avec le logiciel *Jana2000* [117].

II.A.2.(a) L'affinement de la structure moyenne

Tout d'abord nous avons affiné la phase moyenne dans le groupe d'espace $F4/mmm$. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.10. Ils montrent principalement que les facteurs de température du La dans le plan sont très forts pour un atome aussi lourd. De même, la valeur de U_{33} de l'atome O1 est très élevée. Ce résultat corrobore ceux obtenus par diffraction des neutrons puisqu'on constatait une augmentation significative du facteur de température du La avec l'oxydation. Ce tableau montre aussi que le rapport La/Co dans ce cristal est bien égal à 2.0. Comme nous l'avons évoqué précédemment les rayons X donnent une très bonne estimation relative des quantités d'atomes lourds présents dans le matériau cristallisé.

$La_2CoO_{4.20}$ à $T = 297\text{ K}$		<i>Paramètres de maille moyens : $a=5.508(1)\text{ \AA}$, $b=5.508(1)\text{ \AA}$, $c=12.6127(26)\text{ \AA}$ structure moyenne affinée dans le groupe d'espace $F4/mmm$ Diffractomètre Kappa CCD, $\lambda=0.710\text{ \AA}$</i>						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.36034(2)	1.12(1)	1.12(1)	0.79(1)	0	2.0
Co	0.0	0.0	0.0	0.59(2)	0.59(2)	1.34(3)	0	1.00(1)
O1	0.25	0.25	0.0	0.53(7)	0.53(7)	3.97(20)	-0.07(8)	2.0
O2a	0.0	0.0	0.1703(9)	0.15(73)	-	-	-	0.5(2)
O2b	0.046(6)	0.046(6)	0.172(1)	3.61(44)	-	-	-	1.5(2)
O3	0.25	0.25	0.25	1.6(1.1)	-	-	-	0.20
3327 raies mesurées jusqu'à $\sin\theta/\lambda=0.95\text{ \AA}^{-1}$ (244 unique). $R(F^2)=1.7\%$ w-R=4.1%								

Distances Co-O _{plan}	1.9474(4)×4	Distance La-O _{int}	2.3935(3)
Distances Co-O _{apical}	2.147(11)×2 / 2.20(2)×2	Distances La-O moyennes	2.403(1)×1-2.626(1)×4- 2.781(4)×2-3.049(3)×2
Distance O _{int} -O _{apical}	2.511(10)		

Tableau 4.10 : Résultats de l'affinement de données de diffraction des rayons X sur un monocristal sphérique ($\varnothing 0.14\text{ mm}$) de $La_2CoO_{4+\delta}$ ($\delta=0.19$) dans la phase moyenne $F4/mmm$. Les facteurs de température sont donnés en $100\times U_{ij}$ (Å^2).

L'affinement des facteurs de température et d'occupation des oxygènes O2a et O2b montre que la direction de tilt $[100]_{HTT}$ est prépondérante, c'est à dire la phase LTT. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par diffraction des neutrons. L'affinement du taux d'occupation de O_{int} n'est pas possible sur des données de diffraction des rayons X.

II.A.2.(b) L'affinement de la phase modulée

Après l'affinement des données dans la phase moyenne, nous avons utilisé l'ensemble des intensités collectées dans une maille orthorhombique F avec les deux vecteurs de modulation q_1 et q_2 . A l'aide du programme *Jana2000*, nous avons commencé à affiner la structure modulée. Cette phase est en cours de résolution. Les premiers résultats montrent que les modulations positionnelles placées sur les atomes de La sont importantes et permettent de descendre à des valeurs de $R < 30\%$ sur les satellites du premier ordre.

En revanche, les modulations placées sur les atomes d'oxygène n'améliorent pas ou peu l'affinement. Plusieurs hypothèses sont en cours d'étude. Premièrement, il se peut que la description dans le groupe d'espace ne soit pas pertinente. On sait d'ailleurs que le maillage joue un rôle mais nous avons essayé de résoudre, dans un premier temps, cette structure modulée à partir de la phase moyenne. Il est relativement compliqué de discerner entre les effets du maillage et ceux de la modulation (1D ou 2D). Malgré le poids important des atomes de lanthane dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, il est probable que nous puissions résoudre cette structure. Dans ce but, une stratégie possible consiste à affiner les octaèdres CoO_6 en tant que groupe rigide pour limiter les déplacements des atomes d'oxygènes.

II.B. Mise en ordre commensurable pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$.

Par oxydation électrochimique, nous avons montré qu'il est possible d'atteindre dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ des taux d'oxygène bien supérieurs à ceux rencontrés dans le nickelate ou dans le cuprate. Ainsi, nous avons atteint après un an d'oxydation électrochimique à courant constant un maximum de $\delta=0.25$ pour le cobaltate. Un morceau (0.001 mm^3) du monocristal étudié par diffraction des neutrons a été mesuré par diffraction des rayons X sur le diffractomètre kappa CCD. Les paramètres de maille mesurés sont $a= 5.4746(2) \text{ \AA}$, $b= 5.5330(2) \text{ \AA}$ et $c= 12.5248(2) \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en accord avec la stœchiométrie $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$. Ils correspondent aux paramètres réels d'un seul individu. En effet, sur la reconstruction du plan réciproque $(hk0)^*$ (Fig. 4.23), on remarque que ce cristal est une seule fois maillé. En effet, les réflexions type $(hh0)$ sur la figure 4.23 sont composées de 2 raies contre une seule pour les $(h\bar{h}0)$. De plus, les raies de surstructure observées sur cette figure sont commensurables. Par conséquent, il semble que l'on soit en présence d'une phase « lock in » du point de vue du taux d'oxygène. L'insertion d'une faible quantité d'oxygène entre $\delta=0.20$ et $\delta=0.25$ semble favoriser l'accrochage des vecteurs de modulation à des valeurs commensurables.

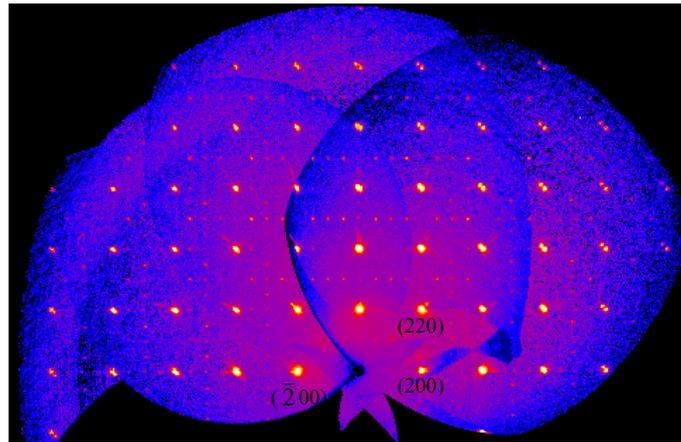


Fig. 4.23 : Reconstruction du plan réciproque $(hk0)^*$ obtenue après la mesure d'un monocristal de $La_2CoO_{4.25}$ par diffraction des rayons X sur un diffractomètre kappaCCD.

II.B.1 Indexation de toutes les raies

II.B.1.(a) La diffraction des rayons X

La reconstruction du réseau réciproque $(hk0)^*$ (Fig. 4.23) montre que l'indexation des tâches supplémentaires nécessite la multiplication des paramètres de maille a et b par 2. On obtient une maille quatre fois plus grande dont les paramètres sont $a_1=2 \times a$, $b_1=2 \times b$ et $c_1=c$. Sur la figure 4.23, on remarque aisément que le cristal est une seule fois maclé. Cependant, on note que dans cette strate aussi bien que dans les autres, des tâches restent non indexées dans la maille $Pmmm$ a_1 , b_1 , c_1 (Fig. 4.24 et 4.25). Celles-ci peuvent être classées en deux catégories. La première est repérée par les flèches oranges sur la figure 4.25. Elles correspondent à un doublement de l'axe a_1 . Les autres sont simplement décalées (flèches vertes sur la Fig. 4.24) par rapport aux positions prédites selon la métrique (cercle rouge). Nous nous sommes alors demandés pourquoi les raies de surstructure ne sont pas doubles comme les raies de base. Si on compare l'écart angulaire (Fig. 4.23) qui existe entre les deux individus sur la raie (880), on remarque qu'il correspond exactement à l'écart entre les raies (10 7 0) ou (14 7 0) et leurs prédictions. Par conséquent, ces raies correspondent à l'individu deux et elles sont éteintes pour l'individu un. Au contraire, les raies (11 10 0) ou (15 6 0) correspondent exactement à la prédiction, donc elles appartiennent uniquement à l'individu 1. Ces résultats sont très importants puisque l'on peut en déduire certaines règles d'extinction du groupe d'espace. Le doublement de l'axe a et le maillage impliquent les conséquences suivantes pour les raies de surstructure décrites précédemment :

- (12 12 0) devient pour l'individu 1 : (24 12 0) et pour l'individu 2 : (12 24 0)
- (11 10 0) devient pour l'individu 1 : (22 10 0) et pour l'individu 2 : (11 20 0)
- (15 6 0) devient pour l'individu 1 : (30 6 0) et pour l'individu 2 : (15 12 0)
- (10 7 0) devient pour l'individu 1 : (20 7 0) et pour l'individu 2 : (10 14 0)
- (14 7 0) devient pour l'individu 1 : (28 7 0) et pour l'individu 2 : (14 14 0)
- (7 12 1) devient pour l'individu 1 : (14 12 1) et pour l'individu 2 : (7 24 1)
- ...

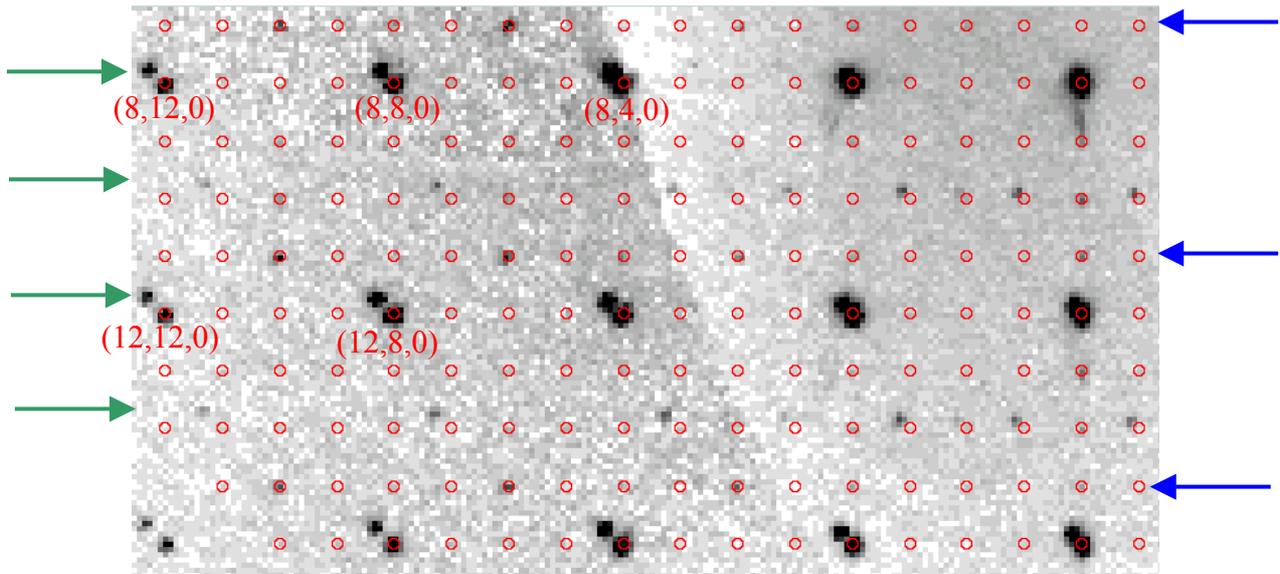


Fig. 4.24 : Reconstruction du plan réciproque $(hk0)^*$ obtenue par agrandissement de la figure 4.23. Les cercles rouges correspondent aux raies prédites dans le groupe de Laue mmm et dans la maille P de paramètres a_1, b_1, c_1 . L'indexation des taches fortes (rouge) est donnée dans cette maille. Les flèches vertes marquent les raies du second individu. Les flèches bleues marquent les raies de surstructure qui correspondent à l'individu 1 (rouge).

Les raies qui sont éteintes pour un individu sont marquées en rouge. De cette simple transformation, on déduit que les raies $h+k=2n+1$ sont éteintes et que les extinctions s'expliquent par un réseau de bravais de type C. De plus, seul un centrage de type C persiste après le doublement des axes a et b à partir d'un réseau F. L'indexation de toutes les raies se fait donc dans une maille $Cmmm$ avec les paramètres de maille :

$$a_2=2 \times a_1=4 \times a=21.90 \text{ \AA} \quad b_2=2 \times b=11.07 \text{ \AA} \quad c_2=c=12.53 \text{ \AA}$$

Le fait que le réseau réciproque soit toujours centrosymétrique ne nous permet pas de distinguer entre le groupe de Laue mmm et les autres groupes ponctuels 222 ou $mm2$. Le rapport d'intensité entre une raie de surstructure de l'individu 1 et la même pour l'autre

individu $\frac{I(200)_1}{I(200)_2} \sim 3$ conduit à une fraction volumique de 75% pour 1 et 25% pour 2. A ce niveau de la résolution structurale, nous pouvons constater que les paramètres de maille (4a,2b,c) trouvés pour cette phase commensurable $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ correspondent parfaitement avec une hypothèse de phase « lock in » à partir de la phase incommensurable $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ pour laquelle $q_1 = -0.77 \times a^* + 0.56 \times b^*$. En effet, la modulation selon l'axe a est proche de 0.75 donc $\frac{1}{4}$ alors que selon b elle est proche de $\frac{1}{2}$.

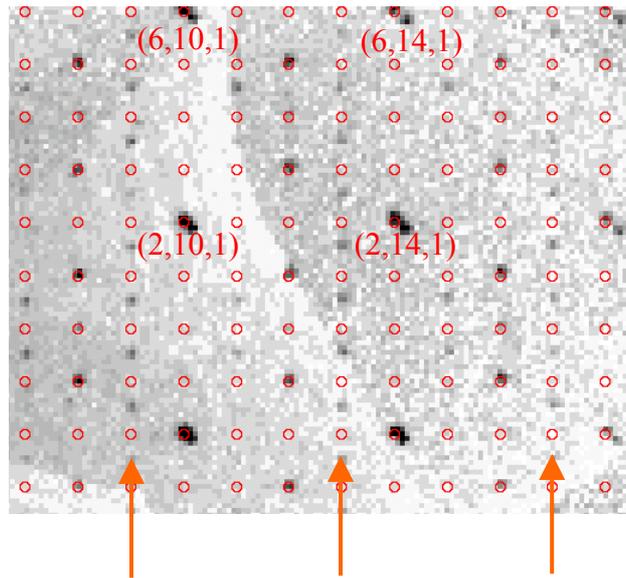


Fig. 4.25 : Reconstruction du plan réciproque $(hkl)^*$. Les cercles rouges correspondent aux raies prédites dans le groupe de Laue mmm et dans la maille primitive $P a_1, b_1, c_1$. L'indexation des taches fortes (rouge) est donnée dans cette maille. Les flèches oranges marquent les raies qui induisent une multiplication par 2 de l'axe a.

II.B.1.(b) La diffraction des neutrons

Pour avoir une meilleure sensibilité vis-à-vis de l'oxygène, nous avons utilisé la diffraction des neutrons sur le monocristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$. Ce monocristal (20 mm^3) oxydé pendant 1 an par méthode électrochimique présente aussi des raies de surstructure. Afin de caractériser ces raies d'intensité faible, nous l'avons étudié par diffraction sur le spectromètre 3-axes (source froide) IN12 (CRG-ILL, Jülich, CEA) qui présente un faible niveau de bruit de fond. La mesure a été réalisée sur le monocristal orienté avec l'axe c perpendiculaire au plan de diffusion et en utilisant $k_i = k_f = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ pour obtenir une longueur d'onde égale à 2.856 \AA . Cette dernière permet d'observer uniquement les raies de faibles indices de Miller. Nous avons tout d'abord réalisé des q-scan à travers le réseau réciproque. La figure 4.26 représente le scan $(\xi 10)$ et montre que cinq raies interdites dans la symétrie de la phase moyenne $F4/mmm$ sont présentes. Le profil de ces raies supplémentaires montre qu'elles proviennent de plusieurs

individus. Contrairement au petit cristal rayons X une seule fois maclé, celui-ci est composé de quatre individus. L'observation de raies d'indices demi-entiers (Fig. 4.26) indique que les paramètres de maille a et b doivent être multipliés au moins par 2. Ce résultat rejoint celui obtenu par diffraction des rayons X. Cependant aucune raie avec des indices nécessitant une multiplication par 4 d'un paramètre n'a pu être observée dans le plan $(hk0)^*$. Cependant, elles peuvent être présentes, comme pour la diffraction des rayons X, dans le plan $(hk1)^*$. Cette orientation du cristal ne nous a pas permis de le vérifier. L'évolution de l'intensité et du profil de ces raies a été suivie au cours du refroidissement. Aucune évolution significative ni de la largeur des raies ni de l'intensité intégrée n'a été constatée jusqu'à 1.5 K.

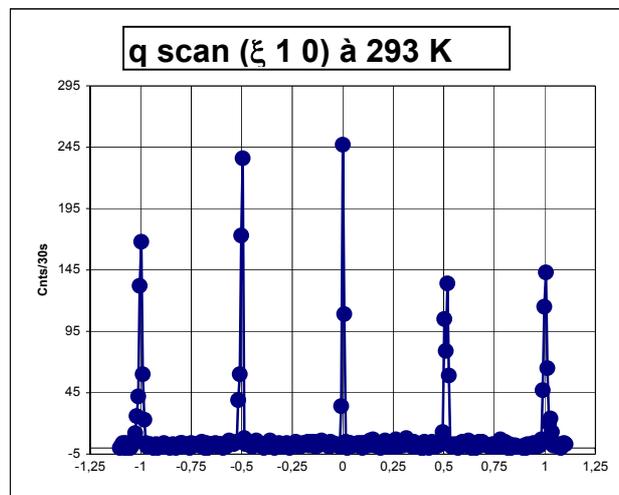


Fig. 4.26 : Q -scan réalisé autour de la raie $(0,1,0)$ et parallèlement à la direction $[100]$ par diffraction des neutrons sur le spectromètre IN12 à l'ILL avec une longueur d'onde fixe $\lambda=2.856 \text{ \AA}$.

En revanche, en dessous de $T=40\text{K}$, nous avons vu apparaître des raies type $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Celles ci semblent d'origine magnétique, elles seront décrites dans le paragraphe II.C sur la mise en ordre des spins

II.B.2 Comparaison avec les modèles proposés dans la littérature

Les systèmes $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$ avec $M=\text{Cu}, \text{Ni}$ et Co et les composés dopés au strontium sont très étudiés du fait des fortes corrélations électroniques qui régissent leurs propriétés physiques. Les phases $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MO}_4$ avec $M=\text{Cu}, \text{Ni}$ et Co mais aussi la manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ sont toujours de symétrie quadratique car le Sr permet d'augmenter le rayon moyen sur le site de la terre rare. Tous ces matériaux montrent des propriétés d'ordre de charges (OC) et de spins (OS). En effet, il a été montré dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [72] que les oxygènes interstitiels et apicaux, les spins et les charges s'ordonnent. Dans l'étude approfondie de l'ordre des charges dans

$\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$, Tranquada et al. [72-74] ont montré que chaque type d'ordre (spins, charge et atomes d'oxygène) crée un réseau de raies de surstructure commensurables ou non.

Pour le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$, il a été montré que les charges sont ordonnées en dessous de $T=750$ K [87] comme dans les phases au Ni [72], au Cu [74] et au Mn [130-131]. Dans la phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ quadratique, le phénomène d'ordre de charge est facilement observable par la croissance de raies type $(1+2\varepsilon, 0, l)$ [131]. Au contraire, $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ présente des raies supplémentaires dues à l'ordre des oxygènes. Il faut dans ce cas différencier les raies selon le mécanisme d'ordre (oxygènes, charges et spins). La mise en ordre des spins est uniquement observable par diffraction des neutrons et les raies doivent suivre le facteur de forme magnétique qui est nul au delà de $\sin\theta/\lambda=0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Puisque nous avons observé en diffraction des neutrons des raies au-delà de cette valeur, nous pouvons donc dire que, mise à part la raie $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ qui apparaît en dessous de 40 K, elles ne sont pas d'origine magnétique. Les raies observées sur la figure 4.26 sont donc la conséquence de l'ordre des oxygènes apicaux et interstitiels mais peuvent aussi être provoquées par la mise en ordre des charges sur le Co qui implique des distances Co-O différentes. Contrairement au facteur de diffusion des neutrons, celui des rayons X est sensible à l'état de valence. Les différences induites concernent un électron mais peuvent se voir notamment en utilisant des diffractomètres équipés de détecteur 2D.

II.B.3 Modélisation de la structure de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$

Il a été proposé dans les composés $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [87] et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [131] que l'ordre des charges suit un modèle type « checkerboard » (en damier). La figure 4.27-(b) est issue de la littérature [87] et représente un schéma possible de mise en ordre des charges dans $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [87]. En effet, le remplacement de 0.5 La par du Sr et un taux d'oxygène $\delta=0.25$ conduisent à la valence formelle « 2.5 » du cobalt soit une moitié des cobalt à l'état d'oxydation +II et l'autre moitié à l'état +III. Ce modèle explique la présence de raies $h+k+l=2n+1$ mais pas le doublement des paramètres de maille. Dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$, il a été montré que les charges se mettent en ordre sous forme d'une alternance périodique de bandes riches et pauvres en charges selon le modèle de « Stripes ». Une description structurale précise de ce phénomène dans le cobaltate est par conséquent nécessaire pour comprendre la relation qui relie l'ordre des atomes d'oxygène et l'ordre des charges. Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la diffraction des rayons X requiert une maille orthorhombique centrée C et des paramètres de maille $4 \times a, 2 \times b, c$. L'insertion d'un oxygène dans la maille induit l'écartement des quatre oxygènes apicaux qui constituent le site tétraédrique. Pour les

faibles valeurs de δ , l'ordre 3D ne peut pas se propager. Au contraire, pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ ($Z=4$), un oxygène interstitiel est présent dans chaque maille. La figure 4.27-(a) représente l'aspect coopératif du tilt des octaèdres MO_6 . de même dans les autres couches octaédriques, ce schéma de tilt est observé.

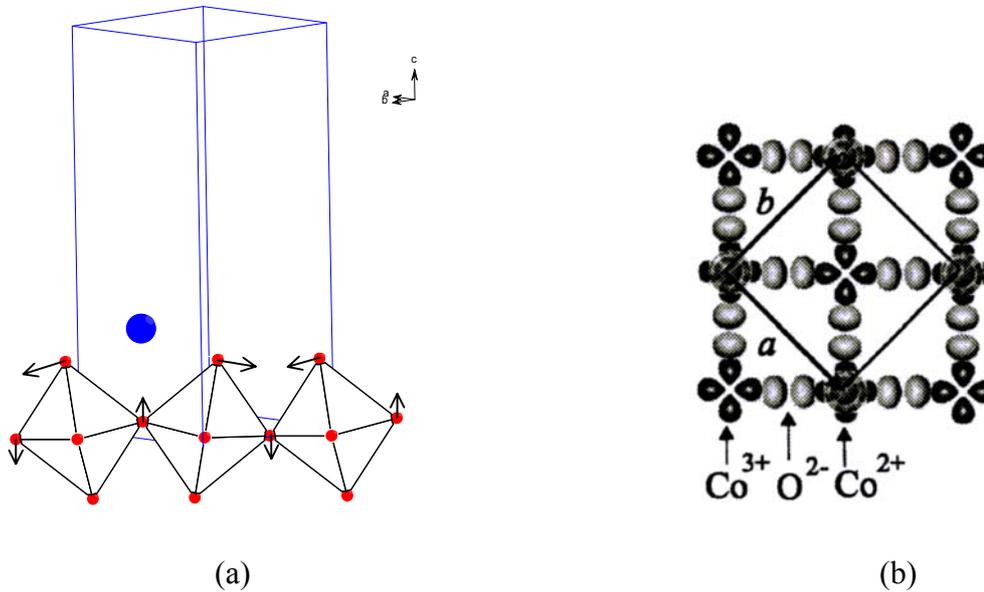


Fig. 4.27 : En (a): Représentation schématique de l'aspect coopératif du tilt des octaèdres CoO_6 (plan $z=0$) lorsque l'on insère un oxygène interstitiel (bleu). En (b) : modèle de l'ordre des charges tiré de la littérature [87] pour $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$.

L'insertion d'un atome d'oxygène par maille plus le tilt coopératif des octaèdres CoO_6 réduit considérablement le nombre de modèles compatibles dans l'hypothèse d'une maille centrée C avec les paramètres $4a, 2b, c$. Seulement deux modèles vérifient toutes ces conditions mais ils sont en fait identiques à un changement d'origine près. Sur la base des résultats de diffraction des rayons x et des neutrons, nous pouvons proposer un modèle de mise en ordre des oxygènes interstitiels et apicaux dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. Celui ci ne tient pas compte de la localisation des charges sur les atomes de cobalt ni des effets sur les distances qui en découlent. Ce modèle est schématisé sur la figure 4.28. Seuls les octaèdres CoO_6 et les oxygènes interstitiels (bleu) sont représentés pour des raisons de clarté. On remarque que du plan $z=0.25$ au plan $z=0.75$, les oxygènes interstitiels s'ordonnent selon la direction $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ par rapport à la maille moyenne $F4/mmm$ a, b, c . Ce modèle ne correspond pas à celui proposé pour le nickelate $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ [74] pour lequel le taux d'oxygène est plus faible et l'ordre se décrit dans une maille $(5 \times a, 3 \times b, 5 \times c)$ selon $[100]$. Les auteurs en ont alors déduit que les charges sont alignées et forment des bandes dopées séparant des zones pauvres en charge.

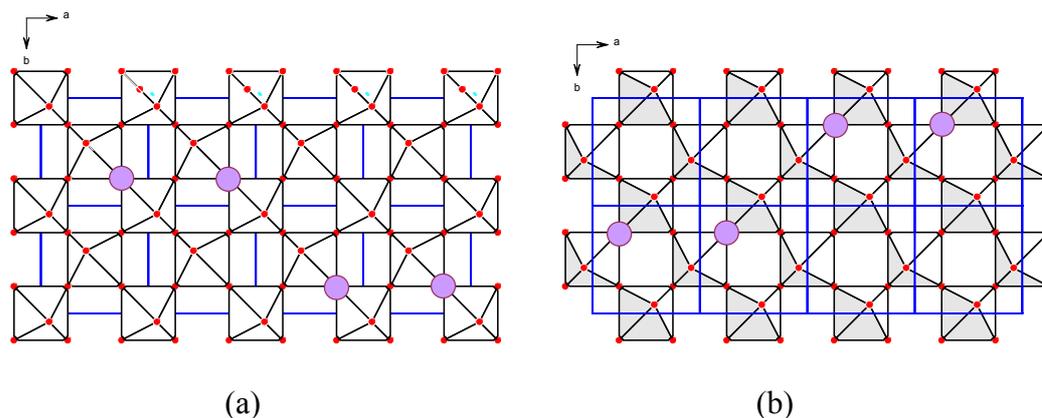


Fig. 4.28 : Représentation schématique d'un modèle possible de mise en ordre des oxygènes interstitiels et des octaèdres CoO_6 dans la maille orthorhombique centrée C $4 \times a, 2 \times b, c$. En (a), les oxygènes interstitiels en $z=0.25$ (violet) et les octaèdres situés en dessous, notamment les oxygènes apicaux en $z \sim 0.17$. En (b), les oxygènes interstitiels en $z=0.75$ (violet) et les octaèdres situés en dessous (oxygène apicaux en $z \sim 0.67$).

II.B.4 Affinement de la structure moyenne

II.B.4.(a) Diffraction des rayons X

Le monocristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ ($\sim 0.001 \text{ mm}^3$), une seule fois maclé, a été mesuré par diffraction des rayons X sur le diffractomètre KappaCCD. L'intégration a été réalisée à l'aide du logiciel EvalCCD. Une seule collecte a été nécessaire pour mesurer les raies de base et de surstructure. Nous avons dans un premier temps utilisé uniquement les raies de la phase moyenne pour l'affiner dans le groupe d'espace $F4/mmm$ avec les paramètres de maille moyens $a=5.514(1) \text{ \AA}$, $b=5.514(1) \text{ \AA}$, $c=12.564(1) \text{ \AA}$. Les résultats de l'affinement avec le logiciel *CRYSTALS2000*[122] sont présentés dans le tableau 4.11.

Les principaux changements au niveau des distances, entre $\delta=0.19$ et $\delta=0.25$, confirment les résultats obtenus par diffraction des neutrons. On constate une augmentation des distance $\text{O}_{\text{int}}-\text{O}_{\text{ap}}$ et $\text{La}-\text{O}_{\text{ap}}$. On constate aussi que les facteurs de température des atomes de La et de Co ont augmenté par rapport à $\delta=0.19$. La plus forte augmentation est observée pour l'oxygène équatorial de l'octaèdre dont les paramètres $U[11]=U[22]$ passent de $0.53(7)$ pour la phase incommensurable à $1.04(13)$ alors que $U[33]$ reste très élevé mais constant.

La₂CoO_{4.25} à T = 297 K		<i>Paramètres de maille moyens : a=5.514(1) Å, b=5.514(1) Å, c=12.564(1) Å</i> <i>structure moyenne affinée dans le groupe d'espace F4/mmm</i> <i>Diffractomètre Kappa CCD, λ=0.7107 Å</i>						
Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	Occ
La	0.0	0.0	0.35969(3)	1.19(1)	1.19(1)	0.93(2)	0	2.0
Co	0.0	0.0	0.0	0.75(4)	0.75(4)	0.95(5)	0	0.99(1)
O1	0.25	0.25	0.0	1.04(13)	1.04(13)	3.8(3)	-0.08(17)	2.0
O2a	0.0	0.0	0.169(1)	0.9(4)	-	-	-	0.83(15)
O2b	0.061(7)	0.061(7)	0.171(2)	2.6(5)	-	-	-	1.17(15)
O3	0.25	0.25	0.25	0.8(7)	-	-	-	0.12(9)
6822 raies mesurées (456 ind) jusqu'à $\sin\theta/\lambda=1.0\text{Å}^{-1}$ (436 unique). R(F)= 4.5%, w-R=5.3%								

Distances Co-O _{plan}	1.9495(3)	Distance La-O _{int}	2.3874(4)
Distances Co-O _{apical}	2.120(13) / 2.20(3)	Distances La-O moyennes	2.40(1)×1-2.47(3)×2-3.13(2)×2-2.6284(4)×4
Distance O _{int} -O _{apical}	2.595(10)		

Tableau 4.11 : Résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X par un monocristal de La₂CoO_{4.25} dans la phase moyenne. Les facteurs de température sont donnés en $100 \times U_{ij}$ [Å²]

Ce résultat confirme les observations obtenues par diffraction des neutrons. Par conséquent, il semble que l'oxydation complète produise un changement important au niveau de l'oxygène équatorial dans le plan. Il se peut que ce phénomène soit le résultat de l'ordre des charges sur le cobalt. En effet, cette hypothèse implique des distances Co-O1 courtes et d'autres plus longues.

II.B.4.(b) Diffraction des neutrons

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons dans la phase moyenne F4/mmm ont été présentés et décrits dans le paragraphe I.B.3. Plus encore que pour les rayons X, la maille 4×a,2×b,c est très grande pour réaliser une mesure par diffraction des neutrons. En effet, les raies sont plus larges et la mesure complète des intensités demande beaucoup de temps. Une alternative a été trouvée par la mesure sur le diffractomètre Vivaldi de l'ILL. Cet appareil est construit dans la géométrie Laue avec les neutrons qui arrivent sur l'échantillon sous la forme d'un faisceau blanc avec $0.6 < \lambda < 3\text{Å}$. L'intensité diffractée est enregistrée sur un cylindre type « Image plate ». Cette expérience a permis de mettre en évidence d'autres raies magnétiques en dessous de 40 K. Cependant, l'intégration des intensités pose des problèmes du fait de la taille de la maille et du maillage.

II.B.5 Affinement de la structure de La₂CoO_{4.25} : commensurable

Comme dans le cas de la structure modulée de La₂CoO_{4.19}, l'étude de la structure est en cours. Elle s'avère particulièrement délicate compte tenu de la taille de la maille et de l'utilisation de

la diffraction des rayons X. En effet, l'affinement du déplacement des atomes d'oxygène est rendu difficile par la différence des facteurs de diffusion du La et de l'O. Les travaux que nous réalisons en ce moment consistent à affiner la structure à partir d'octaèdres rigides. Par conséquent, nous n'avons pas encore d'indication structurale que les charges sont ordonnées sur les atomes de cobalt. En revanche, nous savons que les oxygènes interstitiels et les octaèdres sont ordonnés et nous verrons les conséquences que cela entraîne sur les propriétés physiques dans le système $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$.

II.C. Ordre magnétique à basse température pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$

II.C.1 Etude du magnétisme sur spectromètre 3-axes neutrons.

II.C.1.(a) Etude élastique

Pour $T < 36$ K, nous avons observé la croissance de raies par diffraction des neutrons sur les spectromètres 3-axes IN12 (CRG CENG-Jülich) et IN22 (CRG CENG). Ces raies indexées (0.5,0,0) (1.5,0,0) ou (0.5,0,1.5) par rapport à la maille moyenne $F4/mmm$ semblent d'origine magnétique. L'évolution de la raie (1.5,0,0) en fonction de la température est présentée sur la figure 4.29. La température de transition est de ~ 36 K. L'information importante de cette étude, outre le retour d'un ordre magnétique, vient de l'observation de raies magnétiques dans la strate $l=1/2$. Ceci s'explique soit par le doublement de la maille selon c soit par une structure magnétique avec plusieurs vecteurs k . L'ordre magnétique habituellement observé dans les phases $\text{La}_2\text{MO}_{4.0}$ stœchiométriques est lié aux corrélations dans le plan (ab) des octaèdres. Dans le modèle de mise ordre des charges en damier pour $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [87] et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [131], la maille magnétique proposée est $2 \times a$, $2 \times b$, $2 \times c$. Par conséquent, le doublement de la maille magnétique selon c semble être une conséquence de la mise en ordre des charges. Aucune modification des raies d'ordre de charge n'est observé à $T_{0\delta}$ dans la limite de la résolution. Ceci tend à démontrer que les charges sont déjà ordonnées à température ambiante comme c'est le cas dans $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [87]. Ceci explique le fait que nous ayons observé des raies de surstructure à 297 K par diffraction des rayons X. La forte anisotropie dans le composé au cobalt associée à l'ordre des charges en damier dans les plans CoO_2 conduit à un arrangement des moments magnétiques en carré avec des frustrations importantes [87]. L'observation des profils de la raie (0.5 0 1.5) enregistrés, à 1.5 K sur le spectromètre IN22 ($k_i=k_f=2.662 \text{ \AA}^{-1}$), en scan transverse et longitudinal (voir Fig. 4.30) montre une largeur de raie plus importante et un bruit de fond nettement plus fort pour le scan parallèle à c^* (Fig. 4.31-(b)).

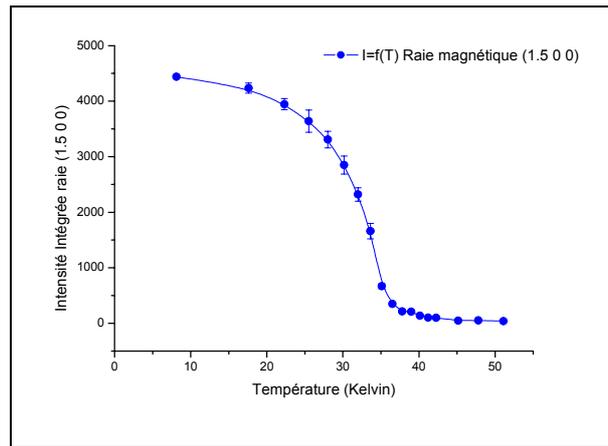


Fig. 4.29 : Evolution de la raie magnétique (1.5,0,0) par rapport à la maille moyenne $F4/mmm$ de $La_2CoO_{4.25}$ en fonction de la température. Mesure réalisée par diffraction des neutrons sur le spectromètre IN22 (CRG CENG).

La mesure du bruit de fond en position (0.5 0 1.67) montre l'existence d'une ligne de diffusion diffuse parallèle à c^* (Fig. 4.30 et 4.31-(c)) qui est caractéristique d'un désordre parallèle à la direction c donc aux couches d'octaèdres CoO_6 . Ce résultat montre donc que l'ordre magnétique est fortement bi-dimensionnel (2D) dans les couches et désordonné perpendiculairement. L'abaissement de la température permet de vaincre les frustrations dans le plan mais pas celles qui sont perpendiculaires. On est donc en présence d'une structure antiferromagnétique 2D qui est légèrement incommensurable compte tenu des deux raies observées sur la Fig. 4.31-(c). Cette modulation est très probablement associée à la mise en ordre des charges sur les atomes de cobalt et aux faibles corrélations magnétiques qui sont induites par la présence du Co^{3+} dans un état de spin bas ou intermédiaire. La structure magnétique se décrit par conséquent avec deux vecteurs \vec{k} tels que $\vec{k}_1 = (0.5 \ 0 \ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0.5 \ 0 \ 0.5)$.

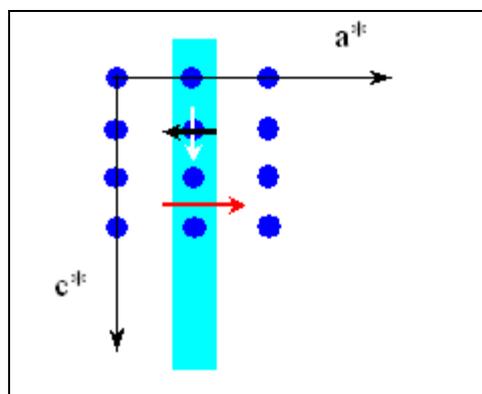


Fig. 4.30 : Représentation schématique des scans réalisés lors de la mesure du monocristal $La_2CoO_{4.25}$ sur le spectromètre neutrons IN22 (CRG CENG). En blanc, scan transverse. En noir, scan longitudinal. En rouge, scan du bruit de fond.

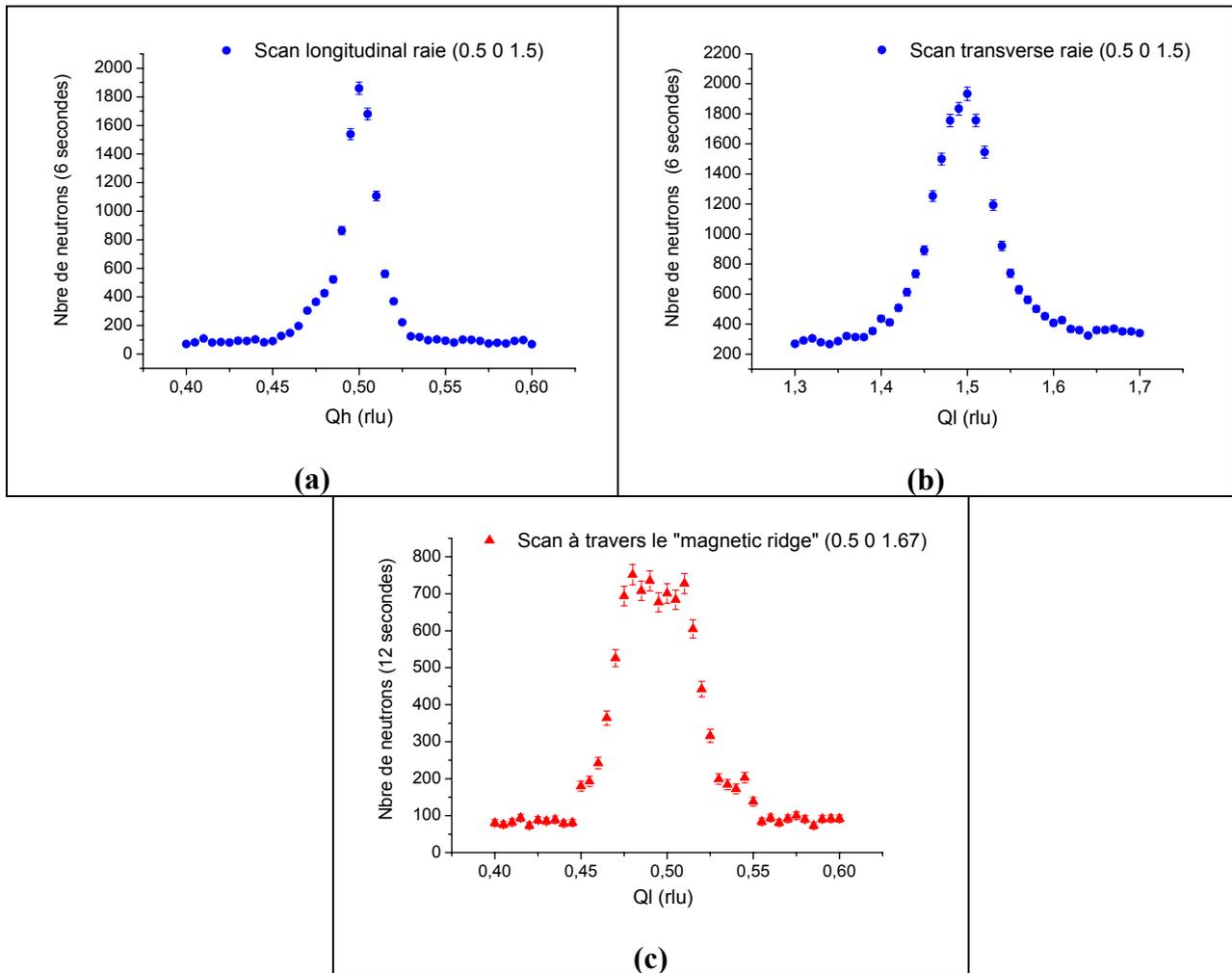


Fig. 4.31 : Profils enregistrés autour de la raie (0.5 0 1.5) sur le spectromètre 3-axes IN22 (CRG CENG) dans le cas du cristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ à 1.5 K. En (a) : scan longitudinal parallèle à h . En (b) : scan transverse parallèle à l . En (c) : scan à travers le « magnetic ridge ».

II.C.1.(b) Etude inélastique

Le comportement magnétique du monocristal de composition $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ a aussi été étudié par diffusion inélastique des neutrons sur le spectromètre IN22 pour des vecteurs d'onde incidents de $k_i = 2.662, 1.97$ et 1.640 \AA^{-1} . Il a été mesuré dans deux directions, avec l'axe c dans le plan de diffusion et avec l'axe c perpendiculaire au plan. Les premiers résultats ont permis de tracer la courbe de dispersion magnétique $E_n = f(Q_h)$ en $(Q_h 0 2.5)$. Celle-ci montre une dispersion significative et qu'il existe deux branches acoustiques avec des gaps de ~ 3.5 et 4.5 meV . Les travaux de modélisation de cette courbe de dispersion sont actuellement en cours et devraient nous permettre d'obtenir les informations sur les énergies de couplage magnétique J , notamment pour les interactions $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ et $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$.

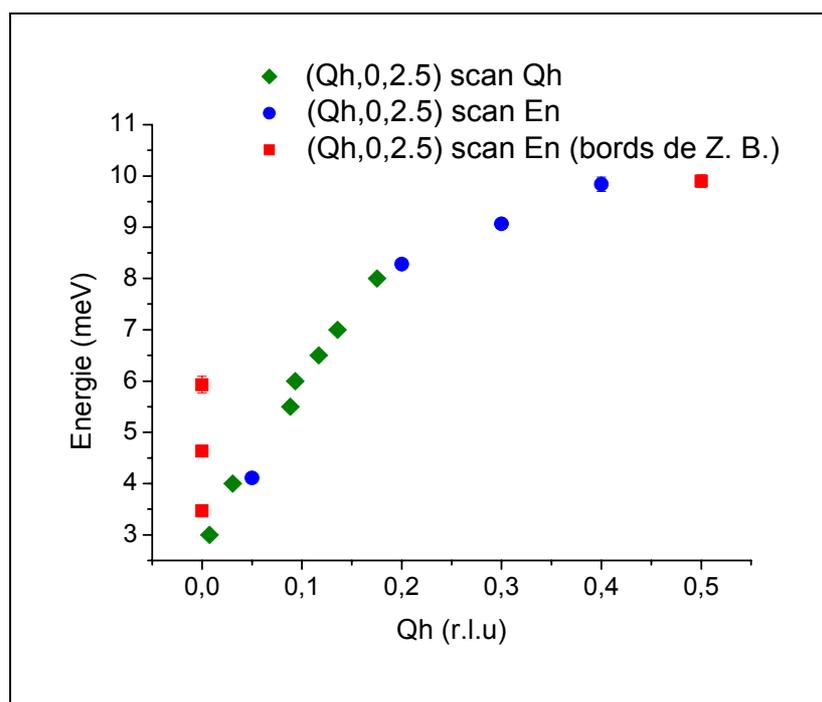


Fig. 4.32 : Courbe de dispersion magnétique enregistrée sur le spectromètre 3-axes IN22 (CRG CENG) pour le cristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ à 1.5 K. Scans longitudinaux en Q_h et en énergie.

III Influence de δ sur les propriétés physiques de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$

Selon le modèle Zaanen, Sawatsky et Allen [77-78], les composés stœchiométriques $\text{La}_2\text{MO}_{4.00}$ sont classés dans les isolants de Mott avec $\Delta > U$ (§ 1.II.D). Dans le cas du nickelate ou du cuprate, les phases stœchiométriques ont été largement étudiées. Les divers travaux ont pu montrer leur caractère isolant et la mise en ordre antiferromagnétique (AF) des spins des métaux 3d en dessous de T_N . Nous avons pu montrer que le cobaltate $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ semble se comporter comme le nickelate car il subit une transition structurale vers une phase moins orthorhombique et même quadratique à $T=110$ K. Celle-ci s'accompagne d'une modification de la structure magnétique. Nous allons donc dans un premier temps étudier le comportement magnétique de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ sur des monocristaux orientés en fonction de la température.

Dans cette famille, il est possible de modifier la valence du métal de transition par intercalation d'oxygène notamment par méthode électrochimique à température ambiante. Dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, l'insertion d'oxygène en site interstitiel induit localement du désordre pour les faibles valeurs de δ et une réduction rapide des corrélations magnétiques qui se traduit par l'abaissement de la température de Néel et la disparition de l'ordre AF 3D. Au contraire, nous avons montré que pour les fortes valeurs de δ , on assiste à la mise en ordre des oxygènes interstitiels, à la propagation d'un ordre des tilts des octaèdres et à la possible mise en ordre des charges sur les atomes de cobalt. La mise en évidence de corrélations magnétiques tridimensionnelles donnant lieu à une nouvelle structure magnétique montre l'influence énorme des atomes d'oxygène interstitiel sur les propriétés physiques. L'exemple de la supraconductivité dans le cuprate reste le plus formidable. Connaissant l'influence de δ sur la structure de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, nous avons étudié l'évolution des propriétés physiques $\rho=f(T)$ et $\chi=f(T)$ sur des monocristaux orientés de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ avec $0 < \delta < 0.25$. A la différence des études sur poudre, les monocristaux permettent de s'affranchir des phénomènes de joints de grains et de voir l'effet de l'anisotropie. La possibilité d'étudier un cristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ oxydé pendant 1 an et qui présentent la première mise en ordre commensurable des O interstitiels représente une réelle opportunité pour étudier les phénomènes d'ordre de charges et de spins dans les systèmes fortement corrélés. De plus, la mesure des propriétés physiques de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ permet d'étudier l'effet des modulations incommensurables et commensurables.

III.A. Le magnétisme de la phase stœchiométrique $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$

Dans le but de caractériser le comportement magnétique de la phase stœchiométrique $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ par susceptométrie, nous avons réduit un monocristal de masse $m=20.2$ mg par du Zr. L'ampoule scellée a été ouverte dans une boîte à gants sous He pour éviter tout contact avec l'air. Le cristal collé avec l'axe c vertical dans une capsule d'Al étanche, a été testé et orienté sur le diffractomètre 5C2 (Saclay). Comme le cristal étudié en I.A, il montre une orthorhombicité $2\Delta=3^\circ$ en ω scan sur la raie (220) et la raie (504) est présente. Nous avons donc obtenu un monocristal réduit de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0}$.

Ce cristal a ensuite été placé dans une matrice d'araldite (diamagnétique) pour le protéger de l'oxygène de l'air en repérant les axes cristallographiques. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un magnétomètre SQUID (Chapitre 2).

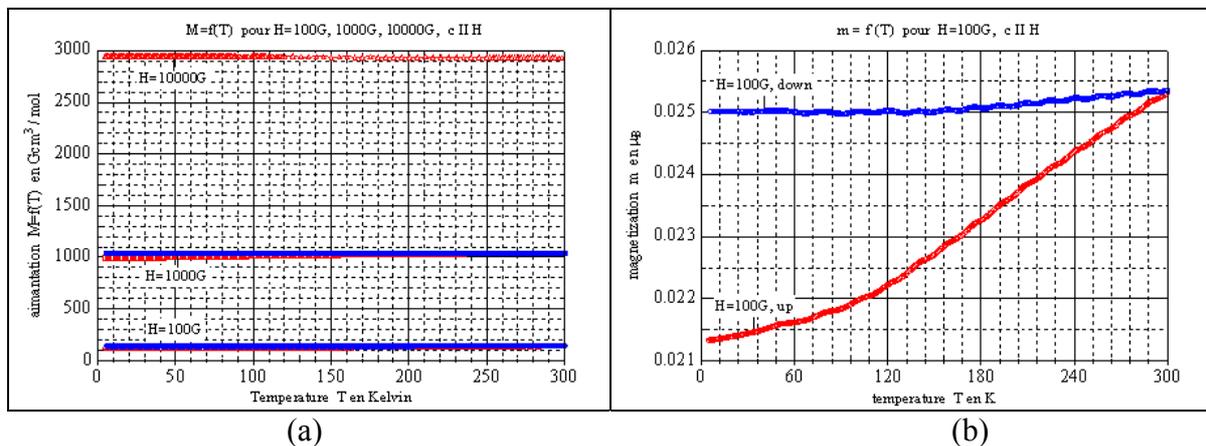


Fig. 4.33 : Courbes représentant l'évolution de l'aimantation m en μB en fonction de la température sur un monocristal de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0}$ orienté avec l'axe c parallèle au champ appliqué H . (a) : Comparaison pour différentes valeurs de champ H . (b) : Différence de comportement entre la montée et la descente en température pour $H=100\text{G}$.

L'allure générale de la courbe $m=f(T)$ (Fig. 4.33) ne correspond pas à ce que l'on attend d'un composé présentant un ordre antiferromagnétique 3D. En effet, on constate que l'aimantation est pratiquement constante en fonction de la température. En revanche, la figure 4.33-(b) montre une différence de comportement entre le chauffage et le refroidissement qui traduit probablement un désordre des moments magnétiques. Lorsque la température K augmente, on remarque un changement de pente qui intervient à la température de la transition structurale ($T=110\text{K}$) observée par diffraction. On montre aussi d'après la figure 4.34-(a) que le champ magnétique appliqué induit une composante ferromagnétique significative pour les deux orientations du champ H par rapport aux plans octaédriques.

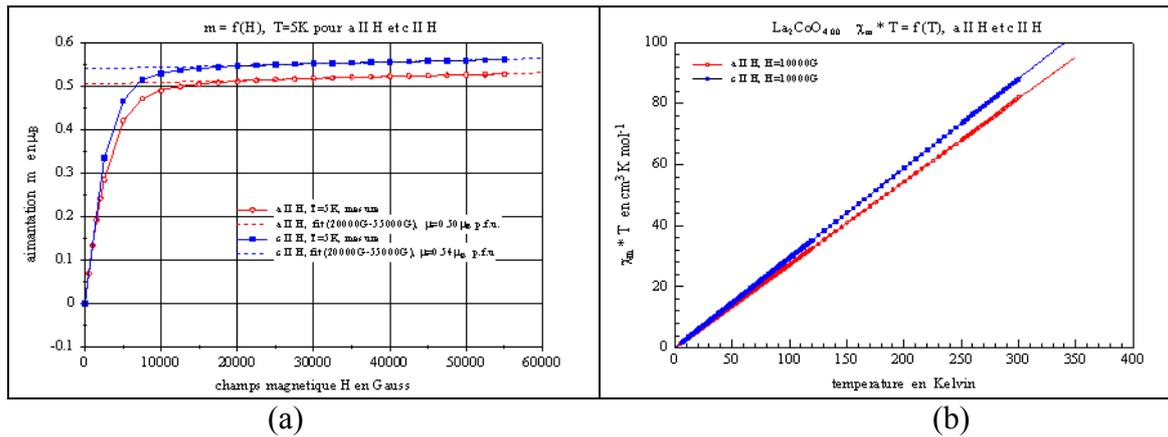


Fig. 4.34 : Courbes obtenues sur le monocristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0}$ orienté avec successivement les axes a et c parallèles au champ appliqué H . (a). Evolution de l'aimantation $m=f(H)$ à $T=5\text{K}$ pour les deux orientations de H . (b). Représentation de l'évolution du produit $\chi_m * T=f(T)$ en fonction de la température pour les deux orientations de H .

Le moment à saturation obtenu par extrapolation à champ nul est de $\mu=0.5\text{ }\mu\text{B}$ à 5K pour H parallèle à a et de $0.54\text{ }\mu\text{B}$ pour H perpendiculaire au plan CoO_2 . Cette valeur est bien supérieure à celles observées dans les phases stœchiométriques au Ni [51]. Le comportement type ordre à courte distance observé est en désaccord avec les raies magnétiques observées par diffraction des neutrons sur monocristal. La figure 4.34-(b) montre la linéarité de $\chi_m * T=f(T)$ et traduit l'invariance de la susceptibilité magnétique χ en fonction de T . Une explication possible pour ce résultat est la présence d'oxygène résiduel en faible quantité dans le monocristal. Dans les composés $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, il a été montré que seules les phases réduites avec une pression partielle $p(\text{O}_2) < 10^{-10}$ permettent d'observer les transitions magnétiques à T_N et l'apparition du couplage ferromagnétique à la transition structurale [86]. En dessous de cette pression partielle, la courbe d'aimantation reste plutôt constante en fonction de T .

III.B. Influence du taux d'oxygène δ sur les propriétés électroniques

Nous avons vu l'influence que peut avoir une faible quantité d'oxygène sur la structure. Nous avons donc étudié l'influence de δ sur la résistivité et le magnétisme de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ pour $\delta = 0.20$ et 0.25 . Les mesures de résistivité ont été effectuées sur les monocristaux préalablement orientés et mesurés par diffraction des neutrons. Des petits morceaux d'environ 20 mg ont été coupés à la scie diamantée pour mesurer les propriétés magnétiques. L'intercalation électrochimique dans $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$ suppose une diffusion significative de l'oxygène à T ambiante. Nous avons donc commencé des études pour mettre en évidence, quantifier et caractériser les mécanismes de la diffusion. Ainsi nous avons réalisé des mesures de

spectroscopie d'impédance sur des monocristaux orientés pour voir la part de la conductivité anionique et son anisotropie. Nous avons aussi entrepris une étude de la diffusion de l'oxygène dans le cuprate $\text{La}_2\text{CuO}_{4.07}$ par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide.

III.B.1 Les mesures de transport.

III.B.1.(a) La conductivité électrique

L'évolution de la résistivité $\rho(T)$ a été suivie en fonction de la température sur des monocristaux orientés en utilisant la méthode von der Pauw. L'anisotropie de la résistivité est accessible par des mesures sur des monocristaux par opposition à celles réalisées sur des poudres. Les mesures ont été effectuées en courant continu avec $1 < i < 5 \mu\text{A}$ et une vitesse de $1^\circ/\text{min}$.

Sur la figure 4.35, on remarque très nettement le caractère isolant des phases $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. Comme dans les phases au cuivre et au nickel, la conductivité est beaucoup plus élevée dans le plan (ab) que dans la direction cristallographique c (tableau 4.12). Ceci peut s'expliquer par la structure en couche de ces matériaux.

Phases	$\rho_{//ab}$	Energie d'activation en meV // ab	$\rho_{\perp ab}$
$\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$	3804	338	47800
$\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$	190	137	1434

Tableau 4.12 : Valeurs de la résistivité anisotrope mesurées en $\Omega\cdot\text{cm}$ à 273 K pour les stœchiométries $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ avec $\delta=0.20$ et 0.25 .

Pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ (Fig. 4.35-(a)), la résistivité dans le plan reste faible jusqu'à 180 K. Elle est aussi plus faible que celle observée pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ dans les mêmes conditions (Fig. 4.36). L'anisotropie semble aussi diminuer fortement avec l'augmentation du taux d'oxygène. On note aussi que l'intercalation d'oxygène provoque une diminution très nette de la résistivité parallèlement et perpendiculairement aux plans CoO_2 . De même, l'énergie d'activation, obtenue par l'affinement de la courbe de résistivité pour $T > 220$ K dans le modèle thermiquement activé, diminue lorsque δ augmente.

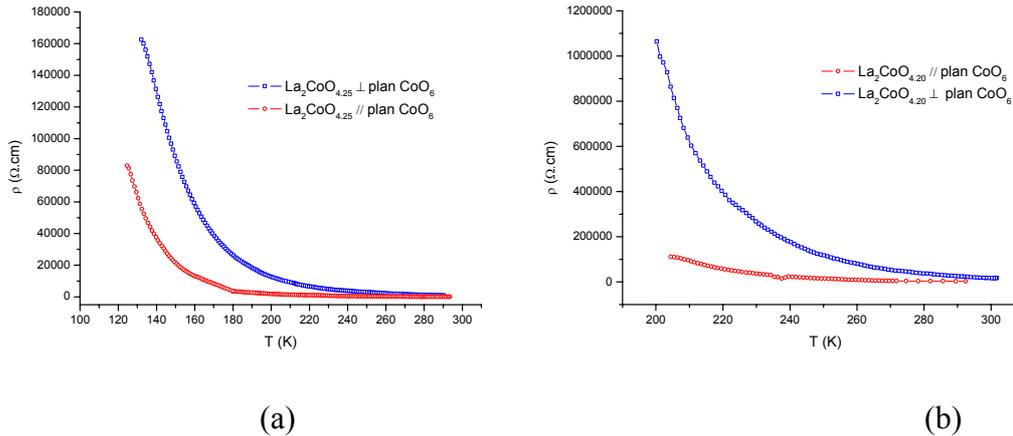


Fig. 4.35 : Evolution de la résistivité ρ (en $\Omega\text{.cm}$) parallèle (rouge) et perpendiculaire (bleu) aux plans CoO_2 en fonction de la température sur des monocristaux orientés de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ $\delta=0.25$ (a) et 0.20 (b).

Dans la littérature, les valeurs basées sur le même modèle sont proches. L'énergie d'activation rapportée pour $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [82] est de ~ 500 meV et de ~ 100 meV pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.01 < \delta < 0.16$) [64]. Dans le cas d'un semi-conducteur classique, on s'attend à ce que la résistivité diminue avec l'augmentation à une température donnée du nombre de porteurs de charge. Dans notre cas, il semble que cela soit le cas. Aucune transition de phase n'a été observée pour ces deux composés jusqu'à $T=10$ K. La diminution très importante de l'anisotropie de résistivité peut s'expliquer par la présence de l'oxygène interstitiel. Celui-ci entraîne des corrélations fortes entre les plans CoO_2 . En effet, les distances $\text{Co-O}_{\text{apical}}$ de l'octaèdre diminuent fortement lorsque le taux d'oxygène δ augmente. Nous montrerons que les conséquences de la diminution de l'anisotropie sont encore plus importantes en magnétisme (III.B.3).

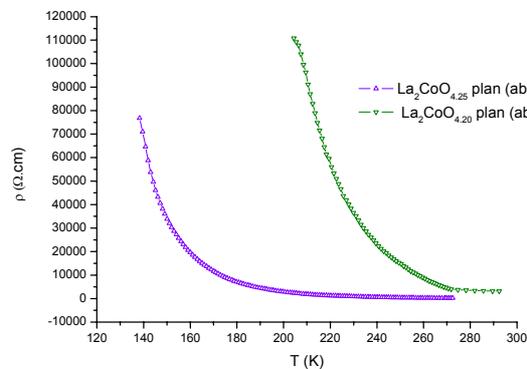


Fig. 4.36 : Comparaison de la résistivité ρ_{ab} parallèle aux plans CoO_2 en fonction du taux d'oxygène pour $\delta=0.20$ et 0.25 mesurée sur des monocristaux de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ orientés.

Malgré un taux d'oxygène intercalé très important $\delta=0.25$, le cobaltate reste isolant. Comme pour la phase au Ni, aucune propriété de supraconductivité n'est observée jusqu'à 10K. Même avec des dopages plus élevés, accessibles en remplaçant le La par le Sr, la phase au Co ne devient pas métallique [82,87]. En revanche dans $LaSrNiO_4$ [83], une conductivité très faiblement métallique a été observée. Il faut cependant rester prudent sur l'interprétation des courbes $\rho=f(T)$ puisque la conductivité ionique joue probablement un rôle non négligeable surtout à l'ambiante. Les matériaux $La_2MO_{4+\delta}$ sont des conducteurs mixtes et la diffusion est significative.

III.B.1.(b) La conductivité ionique

Pour déterminer la part de la conductivité ionique dans notre matériau, nous avons eu recours à des mesures de spectroscopie d'impédance AC qui permettent après modélisation de séparer les parties électronique et ionique de la conductivité. Cette étude a été réalisée sur un monocristal de $La_2CoO_{4.18}$ orienté afin de mesurer l'anisotropie de la diffusion. De plus, les monocristaux donnent la contribution intrinsèque de la diffusion contrairement aux pastilles frittées pour lesquelles les joints de grain jouent un rôle majeur. Des contacts en or ont été réalisés par évaporation. Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre AC (Solartron) pour des fréquences comprises entre 12Hz et 10 MHz. Les spectres obtenus dans les directions parallèles et perpendiculaires aux plans des octaèdres sont représentés sur la figure 4.37.

Au delà de la différence de résistivité entre les mesures réalisées dans le plan des octaèdres (Fig. 4.37-(a)) et perpendiculairement (Fig. 4.37-(b)), on voit que l'allure des spectres est différente. Les demi-cercles observés sont caractéristiques de la diffusion dans le volume du monocristal. Pour la mesure dans le plan des octaèdres, on voit nettement, à haute fréquence, une droite de pente ~ 1 . Celle-ci n'apparaît pas dans la direction perpendiculaire. Cette droite appelée Warburg est caractéristique de la diffusion ionique. Les grandeurs caractéristiques du système sont données dans le tableau 4.13.

Grandeurs Caractéristiques	// ab	\perp ab
r	750 Ω	0 Ω
R	56000 Ω	770000 Ω
Fréquence caractéristique ω_0	2.5 kHz	25 kHz

Tableau 4.13 : grandeurs caractéristiques mesurées par spectroscopie d'impédance sur un monocristal $La_2CoO_{4.18}$ orienté.

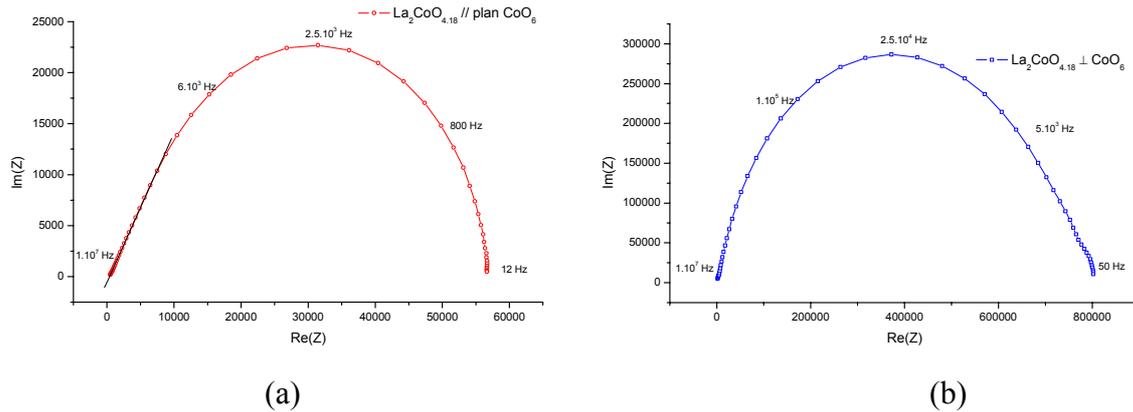


Fig. 4.37 : Spectre de l'impédance complexe Z représentée en Partie Imag.(Z)= f (Partie Réelle(Z)) (plan de Nyquist) mesuré sur un monocristal de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.18}$ orienté. Le spectre (a) correspond à la mesure dans le plan CoO_2 tandis que (b) correspond à une mesure perpendiculaire aux plans. La droite de Warburg est repérée en noir. Les fréquences sont indiquées sur la courbe.

Les mesures de spectroscopie d'impédance montrent que la diffusion de l'oxygène dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ se passe de façon majoritaire dans les feuillets La_2O_2 . Une étude en température a aussi été entreprise afin de déterminer l'énergie d'activation globale à partir de la conductivité. Les spectres sont représentés sur la figure 4.38 et montrent une très nette diminution des impédances réelles et imaginaires lorsque la température augmente. On note aussi que le temps caractéristique $\tau=1/\omega_0$ diminue sensiblement de 0.4 ms à 25°C à 0.1 ms pour 100°C . Un affinement de la conductivité totale $\sigma=\sigma_0 \times \exp(-E_a/k_B T)$ nous a permis d'en déduire la valeur de l'énergie d'activation $E_a=184$ meV. Cette valeur est proche de celle obtenue par mesure de résistivité électrique. Cette valeur ne correspond pas uniquement à la diffusion puisque le matériau est un conducteur mixte.

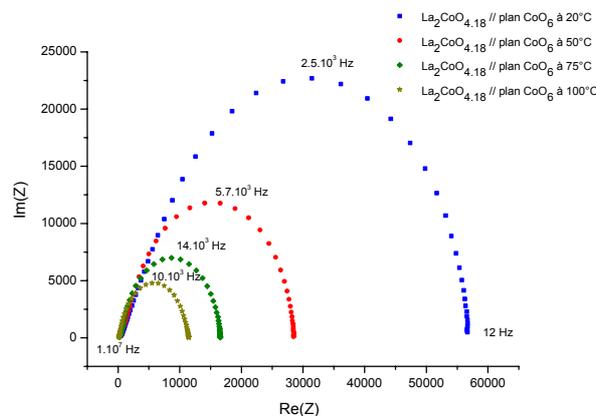


Fig. 4.38 : Evolution du spectre de l'impédance complexe Z représentée en Partie Imag.(Z)= f (Partie Réelle(Z)) (plan de Nyquist) mesuré sur un monocristal de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.18}$ orienté pour $T=25, 50, 75$ et 100°C . Les fréquences sont indiquées en noir sur la courbe.

Un travail de modélisation, par un circuit électrique équivalent, a été entrepris pour séparer les parties ionique et électronique de la conductivité, remonter au coefficient de diffusion de l'oxygène.

III.B.2 La diffusion mise en évidence par la RMN de ^{17}O

Dans les phases La_2MO_4 avec $\text{M}=\text{Cu}$, Ni et Co , l'intercalation des oxygènes interstitiels implique leur diffusion à travers la structure. L'environnement de l'oxygène interstitiel est constitué de quatre oxygènes apicaux formant un tétraèdre. Nous avons montré que les distances $\text{O}_{\text{ap}}-\text{O}_{\text{int}}$ sont longues et qu'il n'existe donc pas de liaison oxygène-oxygène. Cependant, il est important de savoir si la diffusion des oxygènes interstitiels se fait uniquement dans le plan La_2O_2 ou bien si l'échange avec les oxygènes apicaux est possible. Ainsi nous avons entrepris d'intercaler de ^{17}O par méthode électrochimique et de caractériser sa position et son environnement par RMN du solide. L'isotope ^{17}O est un spin $5/2$.

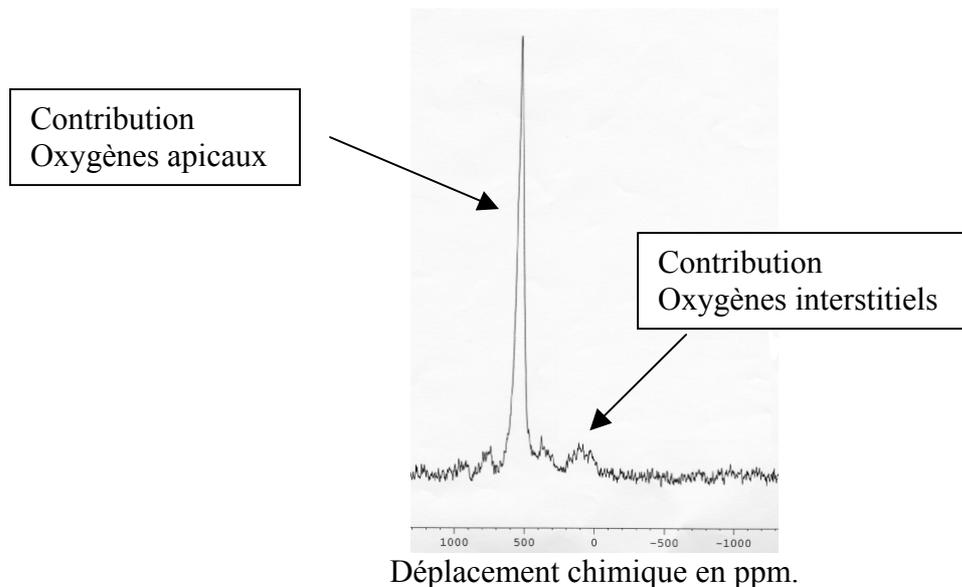


Fig. 4.39 : Spectre RMN du solide à l'angle magique à 12 kHz de ^{17}O .

Des pastilles du matériau $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ ont été synthétisées à partir des oxydes CuO et La_2O_3 . Afin de réaliser une électrode, une pastille a été contactée à un fil de platine pour former l'électrode de travail. Nous avons alors réalisé quinze cycles red-ox de 3 jours chacun en utilisant le montage à 3 électrodes (Chapitre 2). Afin d'intercaler le marqueur ^{17}O , l'électrolyte utilisé a été fabriqué à partir de pastilles de KOH mises en solution dans H_2O enrichie à 20% en ^{17}O . La réaction ci dessous a été réalisée sous atmosphère inerte (argon) et dans une cellule d'électrolyse étanche.



Le nombre de cycles a été déterminé pour obtenir 1.10^{19} spins $5/2$. La poudre a été caractérisée par RMN du solide sur un spectromètre 300 MHz à l'Université de Münster dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur H. Eckert. Sur le spectre à l'angle magique (MAS) (Fig. 4.39), on observe deux contributions, l'une forte et symétrique à 500 ppm. attribuée à l'oxygène apical et une beaucoup plus faible attribuée probablement aux oxygènes interstitiels en faible quantité. La présence d' ^{17}O sur le site de l'oxygène apical implique de façon univoque l'échange des oxygènes interstitiels et apicaux pendant la réaction électrochimique. Il semble donc que le chemin de diffusion de l'oxygène se fasse par des sauts vers les positions des oxygènes apicaux. D'autres expériences de ce type, notamment en utilisant la spectroscopie de masse, sont prévues afin de quantifier ce phénomène.

III.B.3 Les propriétés magnétiques

III.B.3.(a) Evolution du magnétisme en fonction de δ

Nous avons étudié l'influence du taux d'oxygène δ sur le magnétisme sur des monocristaux de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ orientés. Des morceaux de masse ~ 20 mg ont été coupés à l'aide d'une scie diamantée dans les monocristaux $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ étudiés par diffraction des neutrons. Quant à la phase $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$, elle a été obtenue par réduction par le Zr d'un monocristal *as grown* de masse $m=18.0$ mg (Chapitre 2). Les mesures ont été effectuées sur un susceptomètre SQUID dans le cadre d'une collaboration avec le Dr W. Treutmann de l'Université de Marburg (Allemagne). Les figures 4.40 et 4.41 représentent l'évolution de l'aimantation en fonction de la température et du taux d'oxygène δ pour un champ magnétique $H=1$ T appliqué soit parallèlement soit perpendiculairement aux plans CoO_2 . On note une différence importante par rapport au composé stœchiométrique puisque m varie en fonction de la température. Pour les valeurs de $\delta=0.09$ et 0.20 , les courbes sont quasiment monotones avec une augmentation de m à partir de 75 K. Seule une bosse apparaît dans la courbe de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ vers 75 K uniquement lorsque le champ est parallèle à l'axe a (respectivement b du fait du maillage). L'observation des courbes $m=f(T)$ pour $\delta=0.09$ et $\delta=0.20$ est en accord avec la disparition des raies magnétiques observée en diffraction des neutrons. Ces dernières disparaissent en même temps que les raies de surstructure caractéristiques de l'ordre des tilts des octaèdres CoO_6 . Des résultats similaires sont rapportés pour le nickelate [84-86].

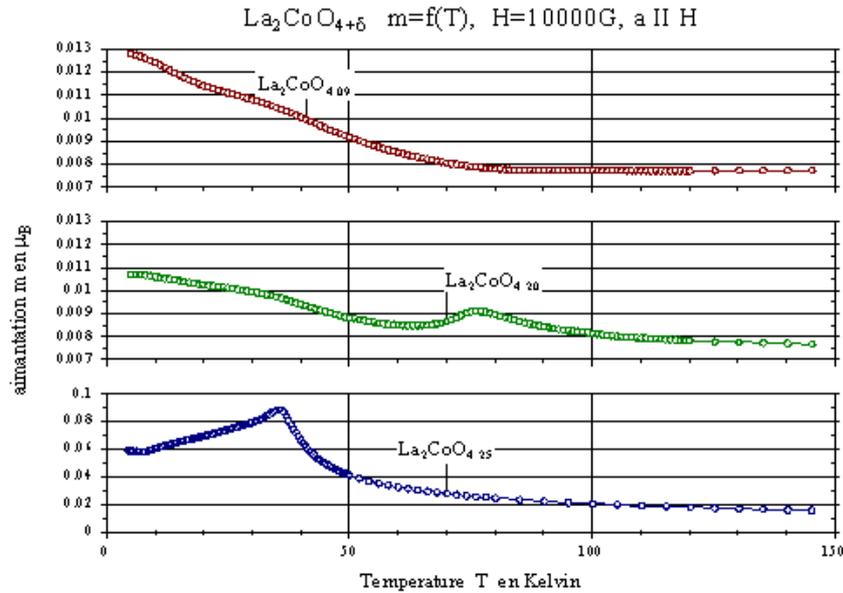


Fig. 4.40 : Aimantation en magnéton de Bohr en fonction de la température et du taux d'oxygène dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. Mesure réalisée sur des monocristaux orientés avec le champ magnétique H parallèle à l'axe a .

Au contraire pour $\delta=0.25$, on observe, dans les deux directions une courbe typique d'un composé antiferromagnétique. La mise en ordre des moments portés par les atomes de cobalt intervient vers 36 K et donne un signal fort dans les deux directions de mesure. Une observation attentive des courbes de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$ montre aussi un changement de pente pour des températures voisines de 36 K.

Lorsque le champ est appliqué perpendiculairement aux plans, on observe une seconde transition vers 15 K qui n'implique probablement qu'une faible modification des corrélations magnétiques inter-plans (Fig. 4.41).

L'étude du magnétisme des phases $\delta=0.09$ et $\delta=0.20$ montre que l'insertion d'oxygène détruit l'ordre antiferromagnétique 3D présent dans la phase stœchiométrique. En revanche, nous avons montré que pour $\delta=0.25$, les oxygènes interstitiels et les octaèdres (paragraphe II.B) sont ordonnés de manière tridimensionnelle. L'observation d'une transition similaire dans le composé $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ quadratique montre que l'ordre AF n'est pas dû simplement à la mise en ordre des oxygènes interstitiels [82-87]. Les auteurs attribuent ce phénomène à la mise en ordre des charges sur les atomes de cobalt. Cependant, on constate que les courbes de susceptibilité présentées par Moritomo et al. [82] ne montrent pas de transition AF nette mais plutôt un large maximum sur la courbe $\chi=f(T)$. D'ailleurs, ils considèrent l'arrangement des spins de cobalt dans le plan (ab) comme un système fortement frustré. Pour $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$, la

transition AF est nette dans les deux directions. Il semble donc que l'oxygène interstitiel situé entre les plans CoO_2 renforce les corrélations magnétiques 3D. Ce résultat est en accord avec la diminution de l'anisotropie observée sur les courbes de résistivité en fonction de δ .

Par conséquent, deux comportements magnétiques se dégagent en fonction de δ , le premier pour $0 < \delta < 0.25$ pour lequel on a probablement un ordre magnétique à courte distance verre de spin alors que pour $\delta = 0.25$, le composé est antiferromagnétique. Pour ce dernier, l'hypothèse d'une mise en ordre des charges implique qu'une moitié des atomes de cobalt est dans l'état d'oxydation +II et l'autre moitié dans l'état +III. On peut alors se demander quel est le comportement du Co^{3+} . Soit il se trouve dans une configuration bas spin (LS) comme dans LaCoO_3 auquel cas il est non magnétique et n'agit que comme un pont dans l'interaction $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$. Soit il porte un moment, ce qui signifie qu'il est dans un état de spin haut ou intermédiaire.

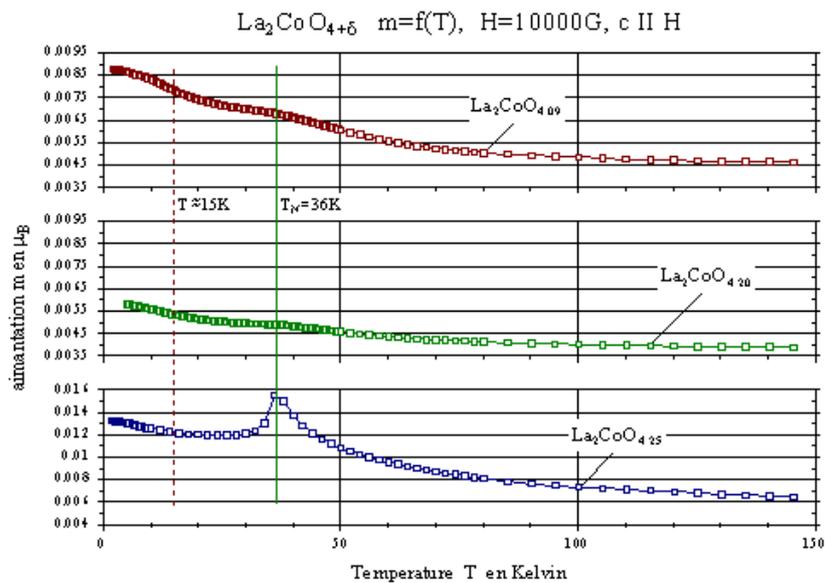


Fig. 4.41 : Aimantation en magnéton de Bohr en fonction de la température et du taux d'oxygène dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ mesuré sur des monocristaux orientés avec le champ magnétique H parallèle à l'axe c .

III.B.3.(b) Deux comportements magnétiques en fonction de δ

i Pour $\delta = 0.25$, nouvelle structure antiferromagnétique

Les figures 4.42-(a) et (b) présentent l'évolution de la susceptibilité magnétique observée et calculée dans le modèle de Curie Weiss. Les paramètres issus de l'affinement montre que l'axe a (superposé à b du fait du maillage) est la direction de facile aimantation avec $\mu_{\text{CW}} = 3.61 \mu\text{B}$ et $\Theta_{\text{p}} = -54.8 \text{ K}$ pour $H = 1 \text{ T}$. Au contraire, selon l'axe c , les valeurs obtenues dans les

mêmes conditions sont $\mu_{\text{CW}}=3.73 \mu\text{B}$ et $\Theta_{\text{p}}=-310.8 \text{ K}$. Avec une telle différence entre les températures de Curie Weiss Θ_{p} selon a et selon c, ce composé a un comportement proche du matériau AF modèle : MnF_2 . Il semble donc que l'application d'un champs même faible permette de lever les frustrations et propager un ordre magnétique 3D. La diffraction des neutrons a montré que, sans champs magnétique appliqué, l'ordre antiferromagnétique est 2D. Le moment magnétique paramagnétique calculé est supérieur à $3.5 \mu\text{B}$ et quasiment identique dans les deux directions. Le taux d'oxygène implique une formule chimique $\text{La}_2(\text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}})\text{O}_{4.25}$. Il semble que les charges soient localisées à température ambiante dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$. Un modèle de mise en ordre en damier a même été proposé par analogie avec le système $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [131].

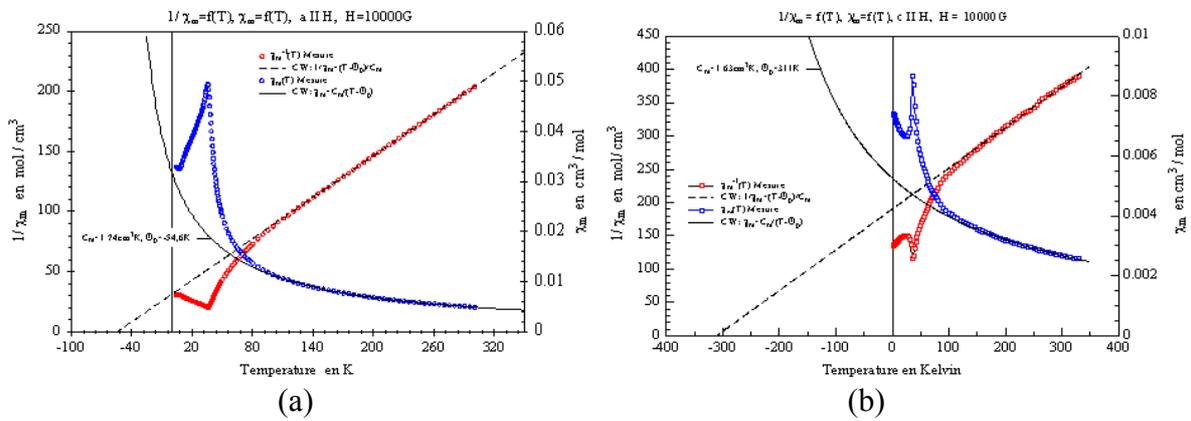


Fig. 4.42 : Courbes de la susceptibilité $\chi_m=f(T)$ et de son inverse $1/\chi_m=f(T)$ pour $H=1 \text{ T}$ mesurée sur un monocristal orienté de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$. Les courbes en noir ont été obtenues par affinement dans le modèle de Curie Weiss au dessus de T_N . En (a) la courbe pour H parallèle à a et en (b) pour H parallèle à c .

Dans le cobaltate, l'anisotropie élevée implique que l'arrangement des spins se fasse dans le plan et selon un ordre AF en carré avec des frustrations importantes [87]. La valeur du moment effectif pour $\delta=0.25$ est consistante avec celles rapportées dans la littérature pour $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ ($4 \mu\text{B}$) [82]. Cependant, leur cristal montre une température de Curie Weiss $\Theta_{\text{p}}=-160 \text{ K}$, deux fois plus faible que dans notre cas, et surtout une transition AF beaucoup plus large. Dans l'hypothèse où les charges sont ordonnées sur les atomes de cobalt, un cobalt sur deux est dans l'état d'oxydation $+II$. Ceci implique que le moment magnétique paramagnétique par Co^{2+} vaut $\mu_{\text{CW}}=2.828 \times \sqrt{\frac{C_m}{z}} = 3.79 \times \sqrt{2} = 5.36 \mu\text{B}$ avec $z=0.5$ ($H //$ à c).

Le cobalt dans cet état de valence a rarement un comportement de type spin seul ($L=0$). Par conséquent, cette valeur est en accord avec celle tirée de la littérature [119] (tableau 4.14). La

mesure du moment magnétique effectif obtenu pour $\delta=0.25$ semble montrer que le Co^{3+} se trouve dans un état bas spin donc peu ou pas magnétique.

Configurations électroniques pour Co^{3+} et Co^{2+} en site octaédrique.	Co^{2+}		Co^{3+}	
	Haut Spin HS	Bas Spin LS	Spin Intermédiaire IS	Haut Spin HS
Moment S (μB)	3.87	0	2.83	4.90
Moment L+S (μB)	5.20	-	-	5.48

Tableau 4.14 : Configurations de spins possibles pour les Co^{2+} et Co^{3+} en site octaédrique. Les valeurs des moments magnétiques en modèle spin seul (S) et avec la contribution orbitale ($L+S$) sont issues de la littérature [119]

La figure 4.43-(a) montre une différence de comportement selon la direction d'application du champ magnétique H . En effet, on voit que selon l'axe d'aimantation facile, la valeur du moment magnétique n'est pas simplement proportionnelle à H comme dans la direction perpendiculaire. Le champ H induit une composante ferromagnétique. Il semble que plusieurs états ou orientations des moments existent dans le plan. Ce phénomène peut être dû à une réorientation des spins comme dans le nickelate [118] et dans $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [119].

La mesure étant limitée à 5.5 T sur l'appareil utilisé, la saturation du moment n'a pu être observée (Fig. 4.43-(b)). Des mesures complémentaires sont en cours pour y remédier en utilisant un magnétomètre équipé pour les champs pulsés.

Les figures 4.44-(a) et (b) présentent deux autres caractéristiques de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$. Tout d'abord, on remarque que l'anisotropie magnétique est bien supérieure pour les fortes valeurs de H . Ce résultat s'explique bien par la courbe 4.43-(a) car le moment magnétique mesuré dans les directions a et c s'écarte lorsque le champ augmente, notamment du fait de cette composante ferromagnétique. Le système agit comme si il existait différentes orientations discrètes des moments magnétiques nécessitant chacune une certaine énergie. Sur la figure 4.44-(b), les courbes « zero field cooled » (ZFC) et « field cooled » (FC) sont comparées en fonction du champ appliqué dans la direction de facile aimantation. Elles montrent une différence de comportement en dessous de T_N . Ce phénomène peut être causé par des frustrations magnétiques qui persistent localement en dessous de T_N et imposent qu'une partie des moments magnétiques reste dans un état type verre de spin.

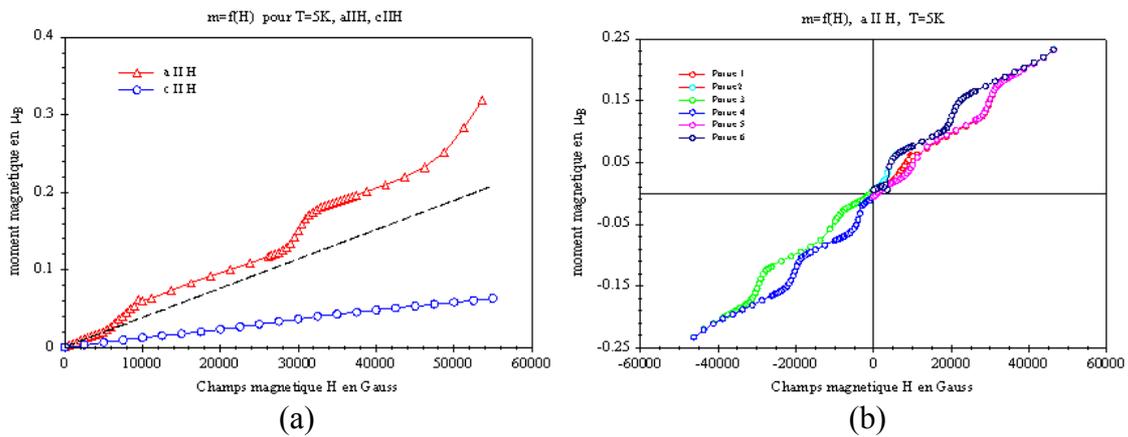


Fig. 4.43 : Mesure du moment magnétique $m=f(H)$ à $T=5\text{K}$ réalisée sur le monocristal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ orienté. En (a) selon la direction d'application du champs. En (b), courbe d'hystérésis pour H parallèle à a .

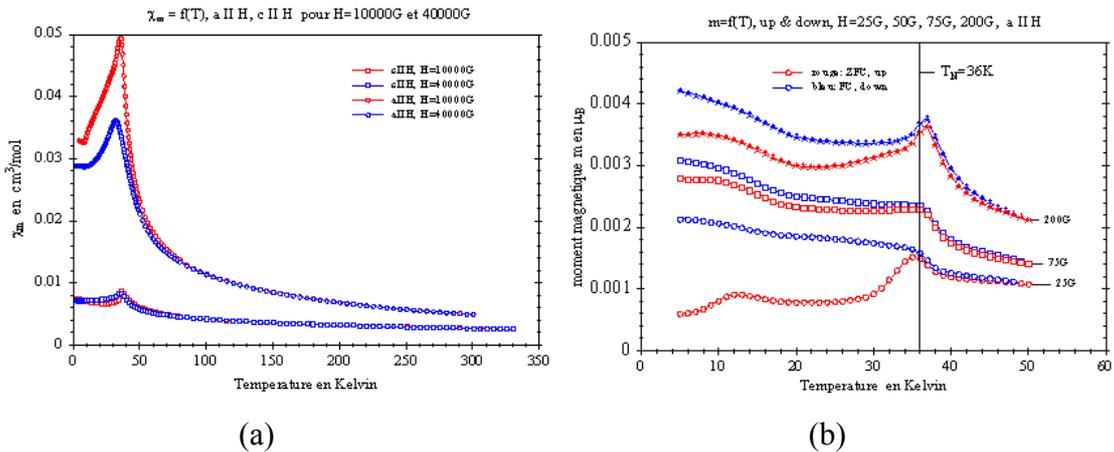


Fig. 4.44 : En (a), évolution de la susceptibilité χ en fonction de T pour différentes valeurs du champ appliqué. En (b), comparaison des courbes « field cooled » (FC) et « zero field cooled » (ZFC) pour différentes valeurs du champ H .

Pour comparer les résultats obtenus par diffraction des neutrons sur le spectromètre 3-axes IN22 (CRG CENG) et par susceptométrie, nous avons regroupé les résultats de ces deux expériences sur la figure 4.45. On note la coïncidence parfaite des températures de transition mesurées avec ces deux techniques. La température de Néel $T_N=36\text{K}$. Ces deux monocristaux sont issus du cristal oxydé pendant 1 an par méthode électrochimique (chapitre 2). Par conséquent, cette étude montre l'influence, sur les propriétés magnétiques, à la fois de l'état de valence mixte présent dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ mais aussi des corrélations 3D induites par les atomes d'oxygène intercalés par méthode électrochimique.

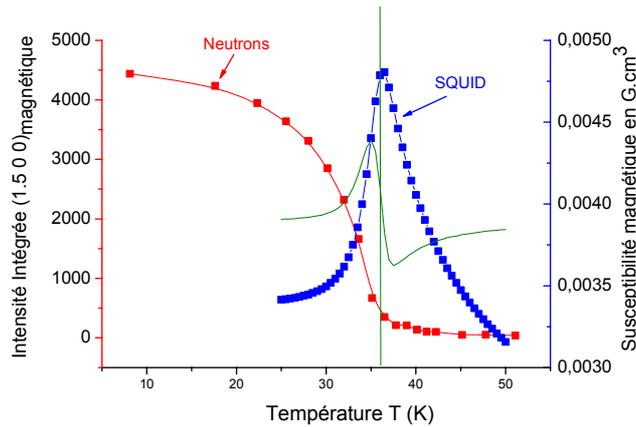


Fig. 4.45 : Comparaison des résultats obtenus par diffraction des neutrons (évolution de la raie magnétique $(1.5\ 0\ 0)$ en fonction de la température) et par mesure magnétique SQUID sur monocristal.

ii Un ordre à courte distance pour $\delta=0.09$ et $\delta=0.20$

Dans les composés au Cu, au Ni et au Co, les raies magnétiques présentes dans la phase stœchiométrique disparaissent dès l'insertion d'une quantité très faible d'oxygène. Cependant, des corrélations magnétiques fortes subsistent dans le matériau. Dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$, Moritomo et al. ont montré que le moment magnétique effectif diminue très rapidement pour des dopages $x > 0.5$. Nous avons étudié les propriétés magnétiques pour des cristaux plus faiblement dopés $\delta < 0.25$. Les figures 4.46-(a) et 4.47-(a) montrent que la susceptibilité χ_m commence à augmenter vers 75 K et subit un changement de pente vers 36 K. Cette température correspond exactement à la mise en ordre des spins pour $\delta=0.25$. Ce phénomène peut s'expliquer par une mise en ordre au niveau local des moments magnétiques. La différence qui existe entre ces composés de stœchiométrie $\delta=0.20$ et $\delta=0.25$ réside dans la mise en ordre des oxygènes et des charges. Pour l'une la structure est modulée et pour l'autre l'ordre est commensurable. Cependant, on remarque que leurs comportements magnétiques sont très différents. Pour $\delta=0.20$ et 0.09 , des hypothèses de « verre de spins » peuvent permettre d'expliquer l'allure des courbes de $\chi=f(T)$ ainsi que la bosse observée sur la figure 4.47-(a). En effet, la mise en ordre au niveau local des moments magnétiques requiert moins d'énergie qu'une mise en ordre 3D. De plus, des comportement type « verre de spin » ont aussi été rapportés pour les phase $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ [82] et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ [130].

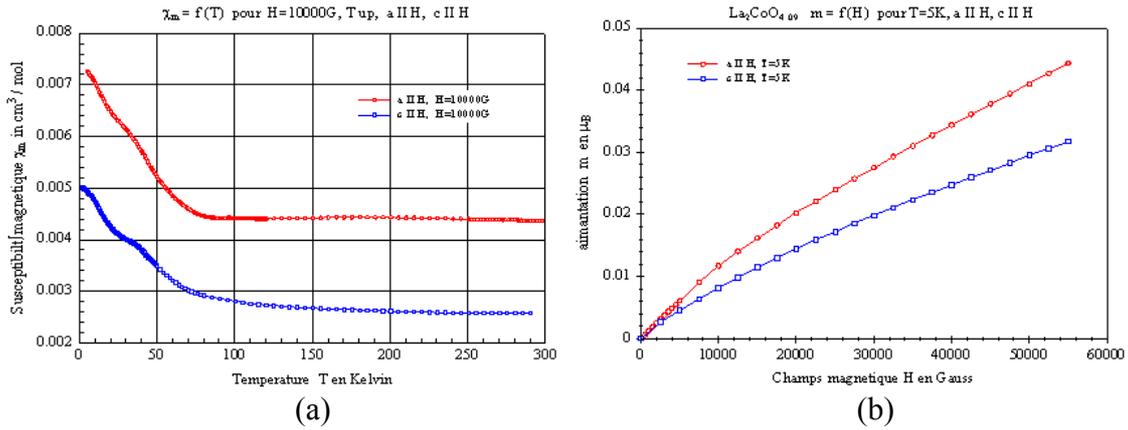


Fig. 4.46 : Courbes obtenues sur un monocristal de $La_2CoO_{4.09}$ avec le champ H orienté parallèlement aux plans CoO_2 ou perpendiculairement. En (a), évolution de la susceptibilité magnétique $\chi_m(T)$ pour $H=1$ T. En (b), aimantation $m=f(H)$ à 5 K.

Sur les figures 4.46-(b) et 4.47-(b), l'aimantation m est pratiquement proportionnelle à H pour les deux orientations du champ, contrairement à ce qui est observé pour $\delta=0.25$. Une faible courbure intervient pour les faibles valeurs de H , elle peut s'expliquer par une composante ferromagnétique faible induite par le champ appliqué. Les courbes de susceptibilité des deux phases ont été affinées avec un modèle type Curie Weiss modifié. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.15. Ils montrent sans équivoque que pour les plus faibles valeurs de δ , les corrélations magnétiques sont fortement diminuées puisque les températures de Curie Weiss n'excèdent pas 20 K. On observe une réduction drastique du moment magnétique effectif en Curie Weiss de $\mu_{CW} > 3.5 \mu\text{B}$ pour $\delta=0.25$ à moins de $1 \mu\text{B}$ pour les taux d'oxygène inférieurs. Il semble donc que le phénomène d'ordre de charges ne soit présent que pour $\delta=0.25$ et qu'il soit responsable de la mise en ordre AF des spins.

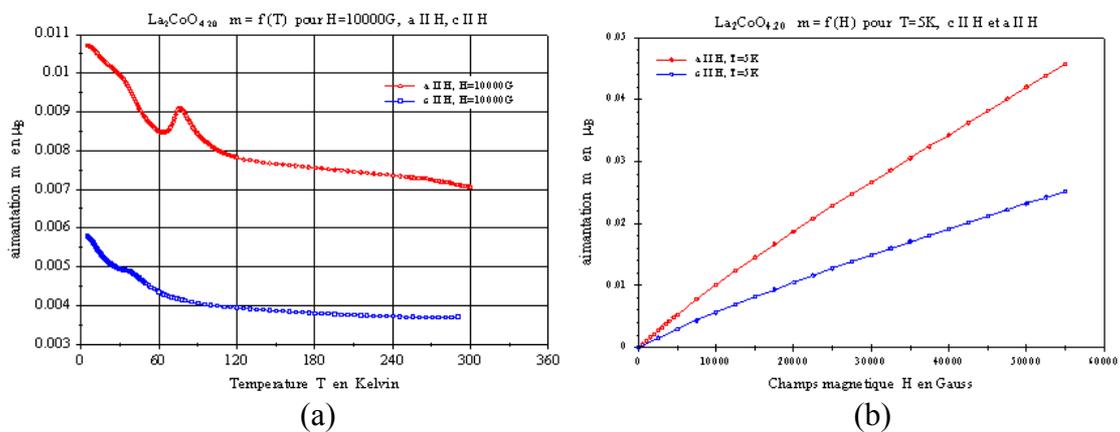


Fig. 4.47 : Courbes obtenues sur un monocristal de $La_2CoO_{4.20}$ avec le champ H orienté parallèlement aux plans CoO_2 ou perpendiculairement. En (a), évolution de l'aimantation $m=f(T)$ en μB pour $H=1$ T. En (b), aimantation $m=f(H)$ à 5 K.

Stœchiométrie de $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$	Champ magnétique H appliqué parallèlement à l'axe a			Champ magnétique H appliqué parallèlement à l'axe c		
	μ_{CW} (μB)	T_{N} (K)	Θ_{p} (K)	μ_{CW} (μB)	T_{N} (K)	Θ_{p} (K)
$\delta=0.09$	0.46	36-40	0	0.5	36-40	-13
$\delta=0.20$	0.72	77	-16	0.48	38	-16

Tableau 4.15: Récapitulatif des paramètres issus de l'affinement dans un modèle Curie Weiss modifié des courbes de susceptibilité $\chi=f(T)$ pour $H=1\text{ T}$ ($\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$) et dans les deux orientations du champ magnétique H.

En effet, nous avons montré que pour les dopages plus faibles, les corrélations et les moments magnétiques effectifs sont considérablement plus faibles. Moritomo et al. ont abouti à un résultat identique pour les dopages supérieurs. Il semble donc que les phases $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ et $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ soient uniques dans ce système. L'état de valence mixte confère à ces matériaux des propriétés physiques particulières.

Le comportement type verre de spin observé pour $\delta=0.20$ et $\delta=0.09$ requiert une étude magnétique particulière notamment pour déterminer l'effet de l'oxygène interstitiel sur les corrélations magnétiques ainsi que sur les longueurs de cohérence.

iii Diagramme de phases magnétiques

Pour conclure sur l'influence de δ sur les propriétés magnétiques, on peut schématiser les résultats sur un diagramme de phases. Le diagramme proposé est présenté sur la figure 4.48. Il montre que pour $\delta=0.0$, le comportement semble être ferromagnétique sous champ. Il est surtout différent de celui d'un composé AF classique. Ceci peut provenir d'une faible quantité d'oxygène résiduel. Pour $0.0 < \delta < 0.25$, on observe un comportement indépendant de la T jusqu'à 75 K. En dessous de cette température, des corrélations magnétiques semblent apparaître. La mise en ordre antiferromagnétique n'est pas possible pour ces valeurs de dopage puisqu'il n'existe pas d'ordre, tout au moins commensurable, des oxygènes interstitiels et apicaux. De plus, des longs chemins de propagation des corrélations magnétiques et des frustrations importantes dans le plan mais aussi perpendiculairement empêchent la mise en ordre.

Pour $\delta=0.25$, nous avons observé un comportement AF net ($T_{\text{N}}=36\text{ K}$) avec une direction de facile aimantation parallèle à l'axe a (respectivement b du fait du maillage). Ce résultat s'explique par la propagation d'un ordre 3D des oxygènes interstitiels et apicaux qui favorise

les corrélations magnétiques. Ainsi, un ordre antiferromagnétique 2D apparaît sans champs magnétique appliqué alors qu'un champs, même faible, permet l'élimination des frustrations parallèles à c et la mise en ordre 3D des moments du cobalt.

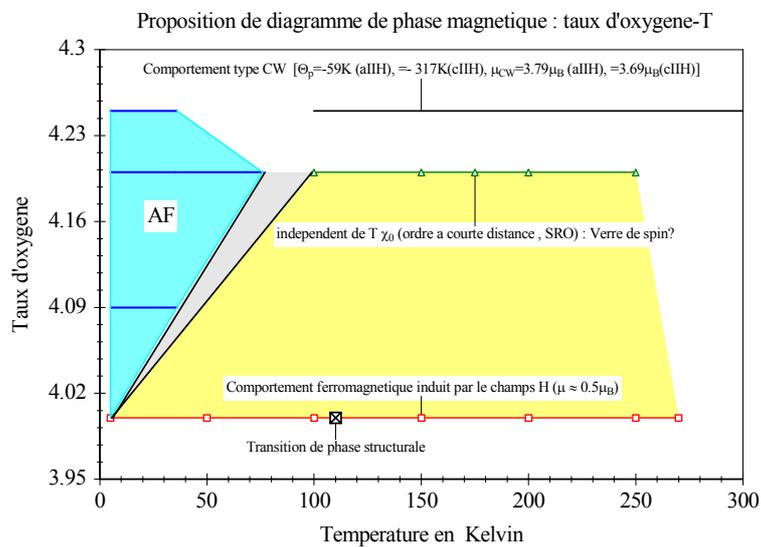


Fig. 4.48 : Proposition de diagramme de phases magnétiques δ - T dans le système $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$.

Conclusion Générale

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont été consacrés à l'étude de la réactivité et plus particulièrement l'influence du taux d'oxygène δ sur la structure et les propriétés physiques de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$. Ces deux oxydes de cobalt non stœchiométriques ont la particularité de présenter un transfert de charge très important. Nous avons utilisé la méthode électrochimique pour contrôler à température ambiante, et de manière réversible, le taux d'oxygène δ . Les modifications structurales, notamment au niveau du désordre, et les variations de propriétés électroniques ont été caractérisées pour la première fois sur des monocristaux.

Dans le système $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$, nous avons essayé de résoudre le problème de la description structurale et de la symétrie dans la phase brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$. Pour répondre aux questions concernant l'ordre dans les plans tétraédriques et le groupe d'espace, nous avons utilisé la diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre et pour la première fois sur monocristal. Une étude par diffraction des neutrons sur un échantillon polycristallin de la phase brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ a montré que trois modèles, dans les groupes $Pnma$, $I2mb$ et $Imma$, permettent de décrire la structure. Ils se différencient du point de vue de l'ordre des tétraèdres CoO_4 mais la diffraction des neutrons sur poudre ne permet pas de déterminer un modèle univoque. Dans le but de déterminer le vrai groupe d'espace, nous avons synthétisé les premiers monocristaux de cette phase brownmillerite. La diffraction des rayons X sur un monocristal oxydé nous a permis de montrer que la réactivité est possible sur des cristaux malgré les fortes variations de volume (5%) et que l'oxydation conduit à la phase perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$. De plus, la réduction de ce même cristal a montré que l'on retrouve la phase brownmillerite métastable à l'ambiante et qui ne peut être obtenue que par trempe depuis 1000°C. Les cristaux de $\text{SrCoO}_{2.5}$ *as grown* et traités par électrochimie ne présentent alors plus la même répartition volumique des domaines. Ceci met en évidence qu'il n'existe pas d'effet mémoire et que l'oxydation conduit à une phase réellement cubique. Après avoir résolu le problème du maillage, nous avons montré qu'aucune raie de type non I ($h+k+l=2n+1$) n'est observée ni dans le cristal *as grown* ni dans ceux traités par méthode électrochimique. Il semble donc que le modèle dans le groupe $Pnma$ soit à écarter et que quelle que soit la méthode de synthèse, la phase $\text{SrCoO}_{2.5}$ se caractérise toujours par un désordre des plans tétraédriques. Compte tenu du fait que la réactivité n'est observée que dans certaines phases brownmillerite, on peut se demander si le désordre ne facilite pas la diffusion

en offrant la possibilité de passer d'un arrangement à l'autre (réarrangement en anti-phase) par une simple rotation des tétraèdres de quelques degrés.

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes réactionnels qui permettent le passage de $\text{SrCoO}_{2.5}$ à $\text{SrCoO}_{3.0}$, nous avons étudié *in situ* l'oxydation électrochimique par diffraction des neutrons sur des électrodes polycristallines et par absorption des rayons X au seuil K du cobalt (EXAFS). Nous avons mis en évidence une réaction en deux temps. Dans une première région biphasique ($0 < 2\delta < 0.5$), nous avons observé la disparition linéaire de la phase initiale brownmillerite au profit d'une phase perovskite déficitaire. Cette phase lacunaire $\text{SrCoO}_{2.75}$, qui semblait de symétrie cubique en diffraction des neutrons, est en fait quadratique. En effet, nous avons pu montrer par diffraction des rayons X au synchrotron un dédoublement des raies type (h00) et (hh0). Ce résultat confirme que la diffusion des atomes d'oxygène se passe dans les plans tétraédriques et que les couches octaédriques ne sont pas affectées. La seconde partie de la réaction est caractérisée par une mise en ordre des lacunes d'oxygène qui se traduit par l'apparition de raies de surstructure. Cette nouvelle phase, proche de la phase quadratique $\text{SrFeO}_{2.87}$, est probablement due à la formation de pyramides à base carrée CoO_5 . Au cours de la réaction d'intercalation, nous avons assisté au retour d'un ordre sous potentiel dans une phase partiellement désordonnée. La réaction d'oxydation se termine lorsque toutes les lacunes d'oxygène ont été remplies. La synthèse des phases intermédiaires par méthode électrochimique est en cours dans le but de résoudre les structures par diffraction des neutrons et des rayons X (synchrotron) sur poudre.

Lors de l'étude du système $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, nous avons synthétisé une série de monocristaux présentant des valeurs $\delta=0.0, 0.09, 0.12, 0.16, 0.20$ et 0.25 . Les phases réduites ($\delta < 0.12$) ont été obtenues à l'aide de feuilles de Zr alors que les phases avec $\delta > 0.16$ ont nécessité jusqu'à un an d'oxydation électrochimique sur des cristaux *as grown* dans un électrolyte alcalin. La caractérisation du désordre des oxygènes apicaux et interstitiels en fonction du taux d'oxygène δ a été réalisée en utilisant la diffraction des neutrons sur monocristal. L'objectif était de connaître l'évolution de la structure et des propriétés physiques anisotropes en fonction de la température et du taux d'oxygène intercalé. Nous avons notamment synthétisé un monocristal de la phase stœchiométrique $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ pour lequel il a été mis en évidence deux transitions de phase, l'une conduisant en dessous de 110 K à une phase quadratique plus symétrique associée à une modification de la direction d'inclinaison des CoO_6 . Un monocristal de $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$ non maclé, monodomaine, a aussi été synthétisé. Il a permis de

résoudre la structure réelle sans être perturbé par des superpositions (hkl) (khl) des différents individus de maillage.. De plus, après une oxydation électrochimique supérieure à un an, nous avons obtenu un cristal présentant le plus fort taux d'oxygène intercalé dans la famille $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$: $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$. Les études par diffraction des neutrons sur monocristal ont montré que le comportement structural du cobaltate en fonction de δ est proche de celui du cuprate puisque il reste orthorhombique quelque soit le taux de dopage. Deux types de tilt des octaèdres CoO_6 sont généralement observés. Pour les faibles valeurs de δ , la direction de tilt des octaèdres CoO_6 est majoritairement parallèle à $[110]_{\text{HTT}}$ comme pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Nous avons également observé que lorsque le taux d'oxygène intercalé augmente, la phase LTT devient majoritaire et la direction de tilt devient parallèle à $[100]_{\text{HTT}}$. Pour l'analyse structurale de ces phases partiellement désordonnées, la reconstruction de la densité nucléaire par la Méthode du Maximum d'Entropie s'est révélée idéale pour décrire l'arrangement multiple des tilts des octaèdres CoO_6 . L'étude des composés $\delta=0.20$ et $\delta=0.25$ a permis de montrer que l'intercalation d'une très grande quantité d'oxygène recrée l'ordre dans ces phases partiellement désordonnées. En effet, la diffraction des rayons X sur monocristal a mis en évidence l'existence de raies de surstructure liées à la mise en ordre des atomes d'oxygène interstitiel, des octaèdres et probablement des charges sur les atomes de cobalt. La comparaison de ces cristaux a montré que l'insertion des atomes O_{int} supplémentaires engendre le passage d'une phase incommensurable à une phase commensurable. Le comportement « lock in » est induit par le taux d'oxygène. Les mesures de conductivité électrique sur des monocristaux orientés ont montré une augmentation de la conductivité sans toutefois atteindre un caractère métallique. De plus, une réduction conséquente de l'anisotropie a été observée lorsque δ augmente. Ce résultat tend à démontrer le couplage induit par les atomes O_{int} entre les couches octaédriques. De plus, nous avons montré que la propagation d'un ordre tridimensionnel (3D) des atomes d'oxygène interstitiel provoque une mise en ordre antiferromagnétique ($T_N=36$ K) fortement bi-dimensionnelle des moments sur les atomes de Co^{2+} . En effet, le désordre induit par l'intercalation d'oxygène détruit les corrélations magnétiques pour les faibles valeurs de dopage alors que pour $\delta=0.25$, elles réapparaissent du fait de la mise en ordre des oxygènes interstitiels et probablement des charges. Cette nouvelle structure magnétique est basée sur la mise en ordre des oxygènes interstitiels et les premiers résultats obtenus sur Vivaldi (ILL) montrent une nouvelle maille magnétique $2a \times 2b \times 2c$ par rapport à la maille F. Elle est donc différente de celle observée dans les composés stœchiométriques.

Dans $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$, il est surprenant de constater que l'on passe par différents états d'ordre à température ambiante, loin de l'équilibre thermodynamique. L'intercalation d'atomes d'oxygène entraîne, dans un premier temps, la synthèse de phases partiellement désordonnées comme la phase cubique déficitaire $\text{SrCoO}_{2.75}$ ou $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ (pour $\delta < 0.16$). Ces observations laissent à penser que la diffusion de l'oxygène est facilitée par le désordre. Lorsqu'il existe plusieurs orientations des polyèdres et que le passage de l'une à l'autre ne nécessite pas de franchir une barrière d'énergie trop importante, on peut envisager que l'environnement local de l'oxygène en mouvement puisse se déformer pour faciliter la diffusion. En revanche, au-delà d'un certain taux d'oxygène ou d'une certaine valence du métal de transition, l'ordre réapparaît au niveau des atomes d'oxygène en modifiant les propriétés physiques. On peut se demander si il existe une valeur critique δ du taux d'oxygène ou de la valence du métal de transition. Ainsi, on remarque que le retour de l'ordre intervient lorsque le taux d'oxygène dans $\text{SrCoO}_{2.75}$ est tel que la moitié des atomes de cobalt est à l'état de valence +3 et l'autre moitié +4. De même, la phase ordonnée $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ contient une moitié des atomes de cobalt au degré +II et l'autre au degré +III. Par conséquent, ces états de valence mixte semblent jouer un rôle tout à fait prépondérant dans la réactivité de ces systèmes.

Dans le but de répondre à la question du rôle de l'ordre des tétraèdres sur la réactivité, il serait particulièrement intéressant d'envisager des solutions solides $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{2.5}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ ou Co) entre les systèmes : $\text{SrMO}_{2.5+\delta}$ (désordonné et réactif) et $\text{CaMO}_{2.5+\delta}$ (ordonné et non réactif). Des études *in situ* locales (EXAFS, Mössbauer) et par diffraction des neutrons devraient nous permettre de voir si il existe une valeur critique de x pour laquelle on passe de l'ordre au désordre dans les couches MO_4 . Le système $\text{SrCoO}_{2.5}$ peut se décrire comme un « switch » magnétique à température ambiante piloté par oxydoréduction. Le dépôt de ce matériau en couches minces pourrait en améliorer la réactivité et permettrait d'étudier l'évolution des domaines pendant l'oxydoréduction sous champs magnétique ou électrique. Ce genre d'expérience peut aussi être réalisé sur monocristal afin d'obtenir des vrais monocristaux non maclés. Pour le système $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$, la résolution des structures modulées et commensurables par diffraction des rayons X et des neutrons doit être poursuivie dans le but de voir une signature structurale de l'ordre des charges à la transition de type « lock in » induite par l'intercalation d'atomes d'oxygène et de résoudre la nouvelle structure magnétique observée pour la première fois dans la famille $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$.

Annexe

Table 1: Monocristal SrCoO_{2.5} mesuré à 293 K sur le diffractomètre KappaCCD (Rayons X)

Données expérimentales.

Mesure à 293 K.

Données du cristal.

Monocristal as grown

Formule Chimique	SrCoO _{2.5}
Masse Molaire	186.55 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	6 fois maclé, phase moyennée Pm $\bar{3}$ m
Maille de mesure a, b, c (Å)	15,714(3) Å, 15,722(14) Å, 15,769(4) Å
V (Å ³)	3895,82 Å ³
Type de Radiation	rayons X, $\lambda=0.710$ Å
Nb d'images pour paramètres de maille	2×6
μ (cm ⁻¹)	292
Température (K)	293 K
Forme du cristal, couleur	Sphérique, noire
Taille du cristal (mm)	Ø0.15 mm
Collecte des données	
Diffractomètre	Kappa détecteur CCD
Méthode de collecte	183° φ scan et 268° ω scan
Distance détecteur cristal	27.00 mm
Correction d'absorption	Sphérique
T_{\min}	0.0578
T_{\max}	0.1112
Nb. de raies intégrées, indépendantes et observées	108898, 11571, 7343
Critère raie observée	4.0
$2\theta_{\min}$ $2\theta_{\max}$ (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	4°, 90°, 0.0248-1.0
Gamme de h, k, l	-30<h<30, -30<k<28, -28<l<30
Nombre d'images	461
Nombre de sets	5
Temps d'exposition par image	120 sec
Affinement	
Affinement sur	F
R, wR, S	0.079, 0.10, 1.098
Nb de raies et de paramètres utilisés:	5764, 42
Schéma de pondération	Crystals, chebychev 0.880, 0.905, 0.370
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.05
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	10.62, -14.82

Logiciels utilisés : Dirax, φ - χ [120], EvalCCD[114], wingx[121], Crystals [122], Cameron[123], Diamond

Table 2: Monocristal SrCoO_{2.5} mesuré à 293 K sur le diffractomètre KappaCCD (Rayons X)Données expérimentales.

Mesure à 293 K.

Données du cristal.

Monocristal as grown

Formule Chimique	SrCoO _{2.5}
Masse Molaire	186.55 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	6 fois maclé, phase moyennée Pm $\bar{3}$ m
Maille de mesure a, b, c (Å)	15.577(10) Å, 15.631(8) Å, 15,581(8) Å
V (Å ³)	3793,7 Å ³
Type de Radiation	rayons X, $\lambda=0.710$ Å
Nb d'images pour paramètres de maille	10
μ (cm ⁻¹)	292
Temperature (K)	293 K
Forme du cristal, couleur	Sphérique, noire
Taille du cristal (mm)	Ø0.15 mm
Collecte des données	
Diffractomètre	Kappa détecteur CCD
Méthode de collecte	363° φ scan et 93° ω scan
Distance détecteur cristal	27.00 mm
Correction d'absorption	Sphérique
T_{\min}	0.106
T_{\max}	0.0578
Nb. de raies intégrées, indépendantes et observées	74184, 4053, 3644
Critère raie observée	4.0
$2\theta_{\min}$ $2\theta_{\max}$ (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	4°, 61.°, 0.0248-0.71
Gamme de h, k, l	-22<h<22, -22<k<22, -20<l<20
Nombre d'images	924
Nombre de sets	2
Temps d'exposition par image	20 sec
Affinement	F
Affinement sur	0.066, 0.072, 1.154
R, wR, S	3644, 28
Nb de raies et de paramètres utilisés:	
Schéma de pondération	Crystals, unit 1.0
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.088
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	27.71, -123.99

Logiciels utilisés : Dirax[120], EvalCCD[114], wingx[121], Crystals [122], Cameron[123], Diamond

Table 3: Monocristal SrCoO_{3,0} mesuré à 293 K sur le diffractomètre KappaCCD (Rayons X)
Données expérimentales.

Mesure à 293 K.

Données du cristal.

Monocristal as grown oxydé par méthode électrochimique

Formule Chimique	SrCoO _{3,0}
Masse Molaire	194.54 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	Pm $\bar{3}$ m
Maille de mesure a, b, c (Å)	3.8280(7)Å
V (Å ³)	56.09 Å ³
Type de Radiation	rayons X, $\lambda=0.710$ Å
Nb d'images pour paramètres de maille	10
μ (cm ⁻¹)	292
Température (K)	293 K
Forme du cristal, couleur	Sphérique, noire
Taille du cristal (mm)	Ø0.15 mm
Collecte des données	
Diffractomètre	Kappa détecteur CCD
Méthode de collecte	173° φ scan
Distance détecteur cristal	25.00 mm
Correction d'absorption	Sphérique
T_{\min}	0.158
T_{\max}	0.051
Nb. de raies intégrées, indépendantes et observées	370, 24, 24
Critère raie observée	4.0
$2\theta_{\min}$ $2\theta_{\max}$ (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	4°, 60°, 0.0248-0.70
Gamme de h, k, l	-4<h<5, -5<k<4, -4<l<4
Nombre d'images	366
Nombre de sets	1
Temps d'exposition par image	20 sec
Affinement	F
Affinement sur	0.0224, 0.0525, 1.284
R, wR, S	24,7
Nb de raies et de paramètres utilisés:	
Schéma de pondération	Shelxl, 0.042
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.22
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.52, -0.07

Logiciels utilisés : Dirax[120], wingx[121], Shelxl97[111],Diamond

Table 4: Monorystal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$ mesuré à 293 K sur le diffractomètre quatre cercles neutrons 5C2Données expérimentales.

Mesure à 293 K, dans une capsule en Al sous atmosphère He

Données du cristal.

Monocrystal as grown et réduit à 900°C pendant 120 heures.

Formule Chimique	$\text{La}_2\text{CoO}_{4.00}$
Masse Molaire	400,74 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	orthorhombique, mmm, <i>Bmab</i> , 2 fois maclé
a, b, c (Å)	5,528(13) Å, 5,526(13) Å, 12,657(30) Å
V (Å ³)	386,64 Å ³
Z	4
Type de Radiation	Neutrons, $\lambda=0.83$ Å
Nb de raies pour paramètres de maille	
μ (cm ⁻¹)	0.18
Temperature (K)	293 K
Forme du cristal, couleur	Cubique, noir avec des reflets métalliques
Taille du cristal (mm)	3*3*3 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Quatre cercles, détecteur à scintillation He ³
Méthode de collecte	ω scan
Collimation	14'
Diaphragme	
Détecteur	30 mm
Faisceau	15 mm
Nb. de raies mesurées, indépendantes et observées	1205, 690, 690
Critère reflection observée	4.0
R_{int}	0.074
$2\theta_{\text{min}}$ $2\theta_{\text{max}}$ (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	4°, 85°, 0.04, 0.81
Gamme de h, k, l	0<h<8, 0<k<8, -20<l<20
Fréquence des raies standards	(220) et (006), 450 min
Décroissance de l'intensité (%)	0%
Affinement	
Affinement sur	F
R, wR, S	0.074, 0,074, 1.138
Nb de raies et de paramètres utilisés:	322, 18
Schéma de pondération	Polynômes de Chebychev (Watkin, 1994), 2.94, -1.97, 2.31
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	2.06, -2.44
Correction d'extinction :	No

Logiciels utilisés : Pron97, Crystals[122], Cameron[123], Diamond

Table 5: Monorystal $\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$ mesuré à 293 K sur le diffractomètre quatre cercles neutrons 5C2Données expérimentales.

Mesure à 293 K dans une capsule en Al remplie d'He.

Données du cristal.

Monocrystal as grown NON MACLE réduit par Zr getter pendant 72 heures à 800°C

Formule Chimique	$\text{La}_2\text{CoO}_{4.09}$
Masse Molaire	402,18 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	Non maclé, traitement Fmmm
a, b, c (Å)	5,504(16) Å, 5,563(16) Å, 12,71(3) Å
V (Å ³)	389,26 Å ³
Z	4
Type de Radiation	Neutrons, $\lambda=0.83$ Å
Nb de raies pour paramètres de maille	7
μ (cm ⁻¹)	0.18
Température (K)	293 K
Forme du cristal, couleur	Cylindrique, noire
Taille du cristal (mm)	3*3*3 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Quatre cercles, détecteur à scintillation He ³
Méthode de collecte	ω scan
Collimation	14'
Diaphragme	
Détecteur	20 mm (jusqu' 50° (2 θ) puis 30 mm
Faisceau	15 mm
Nb. de raies mesurées, indépendantes et observées	259, 227, 214
Critère réflexion observée	
R_{int}	4.0
$2\theta_{\text{min}}$ $2\theta_{\text{max}}$ (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	0.0162
Gamme de h, k, l	4°, 80°, 0.042, 0.774
Nb et fréquence des raies standards	-8<h<1, 0<k<8, 0<l<19
Décroissance de l'intensité (%)	2, 450 min
Affinement	0%
Affinement sur	F ²
R, wR, S	0.0586, 0.1521, 1.132
Nb de raies et de paramètres utilisés:	214, 19
Schéma de pondération	Shelxl, 0.1011, 8.13
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.002
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	2.08, -1.59
Correction d'extinction	No

Logiciels utilisés : Pron97, Shelxl97[111], Diamond

Table 6: Monoristal La₂CoO_{4.12} mesuré à 293 K sur le diffractomètre quatre cercles neutrons 5C2Données expérimentales.

Mesure à 293 K dans une capsule en Al remplie d'He.

Données du cristal.

Monocristal as grown réduit par Zr getter pendant 48 heures à 500°C

Formule Chimique	La ₂ CoO _{4.12}
Masse Molaire	402,66 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	2 fois maclé, phase moyennée F4/mmm
a, b, c (Å)	5,486(15) Å, 5,486(15) Å, 12,56(3) Å
V (Å ³)	377,9 Å ³
Z	4
Type de Radiation	Neutrons, λ=0.83 Å
Nb de raies pour paramètres de maille	15
μ (cm ⁻¹)	0.18
Température (K)	293 K
Forme du cristal, couleur	Cylindrique, noire
Taille du cristal (mm)	3*3*3 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Quatre cercles, détecteur à scintillation He ³
Méthode de collecte	ω scan
Collimation	14'
Diaphragme	20 mm (jusqu' 50° (2θ) puis 30 mm
Détecteur	15 mm
Faisceau	
Nb. de raies mesurées, indépendantes et observées	315, 181, 167
Critère réflexion observée	4.0
R _{int}	0.0264
2θ _{min} 2θ _{max} (°), sinθ/λ (Å ⁻¹)	4°, 90°, 0.042, 0.851
Gamme de h, k, l	-9<h<1, 0<k<9, -21<l<0
Nb et fréquence des raies standards	
Décroissance de l'intensité (%)	2, 450 min
	0%
Affinement	
Affinement sur	F ²
R, wR, S	0.035, 0.0918, 1.189
Nb de raies et de paramètres utilisés:	167, 21
Schéma de pondération	Shelxl, 0.063 et 18.92
(Δ/σ) _{max}	0.000
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.81, -1.018
Correction d'extinction	Shelxl
Coefficient d'extinction	0.019(8)

Logiciels utilisés : Pron97, Shelxl97[111], Diamond

Table 7: Monorystal La₂CoO_{4.16} mesuré à 293 K sur le diffractomètre quatre cercles neutrons 5C2Données expérimentales.

Mesure à 293 K.

Données du cristal.Monocristal as grown oxydé pendant 2 mois sous un courant $i=50\mu\text{A}$

Formule Chimique	La ₂ CoO _{4.16}
Masse Molaire	403,30 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	2 fois maclé, phase moyennée F4/mmm
a, b, c (Å)	5,463(21) Å, 5,497(21) Å, 12,619(57) Å
V (Å ³)	378,93 Å ³
Z	4
Type de Radiation	Neutrons, $\lambda=0.83$ Å
Nb de raies pour paramètres de maille	10
μ (cm ⁻¹)	0.18
Temperature (K)	293 K
Forme du cristal, couleur	Cylindrique, noire
Taille du cristal (mm)	3*3*3 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Quatre cercles, détecteur à scintillation He ³
Méthode de collecte	ω scan
Collimation	14'
Diaphragme	20 mm (jusqu' 50° (2 θ) puis 30 mm
Détecteur	15 mm
Faisceau	
Nb. de raies mesurées, indépendantes et observées	261, 159, 151
Critère reflection observée	4.0
R_{int}	0.0401
$2\theta_{\text{min}}$ $2\theta_{\text{max}}$ (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	4°, 85°, 0.042, 0.813
Gamme de h, k, l	0<h<8, 0<k<8, -20<l<1
Nb et fréquence des raies standards	2, 450 min
Décroissance de l'intensité (%)	0%
Affinement	
Affinement sur	F ²
R, wR, S	0.0282, 0.0759, 1.137
Nb de raies et de paramètres utilisés:	151, 21
Schéma de pondération	Shelxl, 0.062 et 20.15
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.000
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.78, -0.79
Correction d'extinction	Shelxl
Coefficient d'extinction	0.011(6)

Logiciels utilisés : Pron97, Shelxl97[111], Diamond

Table 8: Monorystal La₂CoO_{4.20} mesuré à 293 K sur le diffractomètre quatre cercles neutrons 5C2Données expérimentales.

Mesure à 293 K.

Données du cristal.Monocristal as grown oxydé pendant 5 mois sous un courant $i=50-100\mu\text{A}$

Formule Chimique	La ₂ CoO _{4.20}
Masse Molaire	403,94 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	2 fois maclé, phase moyennée F4/mmm
a, b, c (Å)	5,506(16) Å, 5,506(16) Å, 12,607(30) Å
V (Å ³)	382,26, Å ³
Z	4
Type de Radiation	Neutrons, $\lambda=0.83$ Å
Nb de raies pour paramètres de maille	7
μ (cm ⁻¹)	
Temperature (K)	20 K
Forme du cristal, couleur	Cylindrique, noire
Taille du cristal (mm)	3*3*3 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Quatre cercles, détecteur à scintillation He ³
Méthode de collecte	ω scan
Collimation	14'
Diaphragme	
Détecteur	20 mm (jusqu' 50° (2 θ) puis 30 mm
Faisceau	15 mm
Nb. de raies mesurées, indépendantes et observées	348, 181, 179
Critère reflection observée	4.0
R_{int}	0.0327
2 θ_{min} 2 θ_{max} (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	4°, 90°, 0.042, 0.851
Gamme de h, k, l	-9<h<2, 0<k<9, 0<l<21
Nb et fréquence des raies standards	2, 450 min
Décroissance de l'intensité (%)	0%
Affinement	
Affinement sur	F ²
R, wR, S	0.0396, 0.1016, 1.280
Nb de raies et de paramètres utilisés:	179, 21
Schéma de pondération	Shelxl, 0.078 et 14.82
(Δ/σ) _{max}	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.98, -0.93
Correction d'extinction	Shelxl
Coefficient d'extinction	0.072(18)

Logiciels utilisés : Pron97, Shelxl97[111], Diamond

Table 9: Monorystal La₂CoO_{4.25} mesuré à 293 K sur le diffractomètre quatre cercles neutrons 5C2Données expérimentales.

Mesure à 293 K.

Données du cristal.Monocristal as grown oxydé pendant 1 an sous un courant $i=180\mu\text{A}$

Formule Chimique	La ₂ CoO _{4.25}
Masse Molaire	404,74 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	2 fois maclé, phase moyennée F4/mmm
a, b, c (Å)	5,464(15) Å, 5,450(15) Å, 12,433(26) Å
V (Å ³)	370,25 Å ³
Z	4
Type de Radiation	Neutrons, $\lambda=0.83$ Å
Nb de raies pour paramètres de maille	18
μ (cm ⁻¹)	
Température (K)	293 K
Forme du cristal, couleur	Cylindrique, noir avec des reflets métalliques
Taille du cristal (mm)	3*3*1.5 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Quatre cercles, détecteur à scintillation He ³
Méthode de collecte	ω scan
Collimation	14'
Diaphragme	
Détecteur	20 mm (jusqu' 50° (2 θ) puis 30 mm
Faisceau	15 mm
Nb. de raies mesurées, indépendantes et observées	279, 155, 151
Critère réflexion observée	4.0
R_{int}	0.0316
2 θ_{min} 2 θ_{max} (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	4°, 85°, 0.042, 0.813
Gamme de h, k, l	-8<h<1, 0<k<8, 0<l<20
Nb et fréquence des raies standards	
Décroissance de l'intensité (%)	2, 450 min 0%
Affinement	
Affinement sur	F ²
R, wR, S	0.0388, 0.0862, 1.255
Nb de raies et de paramètres utilisés:	151, 21
Schéma de pondération	Shelxl, 0.0144 et 7.895
(Δ/σ) _{max}	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.029, -1.230
Correction d'extinction	Shelxl
Coefficient d'extinction	0.019(4)

Logiciels utilisés : Pron97, Shelxl97[111], Diamond

Table 10: Monorystal La₂CoO_{4,20} mesuré à 423 K sur le diffractomètre quatre cercles neutrons 5C2Données expérimentales.

Mesure à 423 K.

Données du cristal.Monocristal as grownt oxydé pendant 1 an sous un courant $i=50-100\mu\text{A}$

Formule Chimique	La ₂ CoO _{4,20}
Masse Molaire	403,94 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	2 fois maclé, phase moyennée F4/mmm
a, b, c (Å)	5,519(35) Å, 5,519(35) Å, 12,573(70) Å
V (Å ³)	382,91 Å ³
Z	4
D _x (Mg m ⁻³)	
Type de Radiation	Neutrons, $\lambda=0.83$ Å
Nb de raies pour paramètres de maille	
μ (cm ⁻¹)	8
Temperature (K)	423 K
Forme du cristal, couleur	Cylindrique, noir
Taille du cristal (mm)	3*3*3 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Quatre cercles, détecteur à scintillation He ³
Méthode de collecte	ω scan
Collimation	58'
Diaphragme	20 mm (jusqu' 50° (2 θ)) puis 30 mm
Détecteur	15 mm
Faisceau	
Nb. de raies mesurées, indépendantes et observées	264, 160, 146
Critère reflection observée	4.0
R _{int}	0.0285
2 θ _{min} 2 θ _{max} (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	4°, 85°, 0.042, 0.813
Gamme de h, k, l	-8<h<1, 0<k<8, -20<l<0
Nb et fréquence des raies standards	
Décroissance de l'intensité (%)	2, 450 min 0%
Affinement	
Affinement sur	F ²
R, wR, S	0.0357, 0.1009, 1.283
Nb de raies et de paramètres utilisés:	146, 21
Schéma de pondération	Shelxl, 0.06 et 33.56
(Δ/σ) _{max}	0.000
$\Delta\rho$ _{max} , $\Delta\rho$ _{min} (e Å ⁻³)	0.837, -0.645
Correction d'extinction	Shelxl
Coefficient d'extinction	0.026(12)

Logiciels utilisés : Pron97, Shelxl97[111], Diamond

Table 11 : Monorystal La₂CoO_{4,20} mesuré à 20 K sur le diffractomètre quatre cercles neutrons 5C2Données expérimentales.

Mesure à 20 K. dans le cryostat Hélium.

Données du cristal.Monocristal as grown oxydé pendant 5 mois sous un courant $i=50-100\mu A$

Formule Chimique	La ₂ CoO _{4,20}
Masse Molaire	403,94 g.mol ⁻¹
Symétrie cristalline, groupe d'espace	2 fois maclé, phase moyennée F4/mmm
a, b, c (Å)	5,488(11) Å, 5,488(11) Å, 12,574(20) Å
V (Å ³)	378,69 Å ³
Z	4
D _x (Mg m ⁻³)	
Type de Radiation	Neutrons, $\lambda=0.83$ Å
Nb de raies pour paramètres de maille	7
μ (cm ⁻¹)	0.018
Temperature (K)	20 K
Forme du cristal, couleur	Cylindrique, noire
Taille du cristal (mm)	3*3*3 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Quatre cercles, détecteur à scintillation He ³
Méthode de collecte	ω scan
Collimation	58'
Diaphragme	
Détecteur	20 mm (jusqu' 50° (2 θ)) puis 30 mm
Faisceau	15
Nb. de raies mesurées, indépendantes et observées	444, 181, 179
Critère réflexion observée	
R _{int}	4.0
2 θ _{min} 2 θ _{max} (°), $\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	0.0426
Gamme de h, k, l	4°, 90°, 0.042, 0.851
Nb et fréquence des raies standards	-9<h<4, -9<k<0, -21<l<0
Décroissance de l'intensité (%)	2, 450 min
	0%
Affinement	
Affinement sur	F ²
R, wR, S	0.0414, 0.1133, 1.339
Nb de raies et de paramètres utilisés:	179, 21
Schéma de pondération	Shelxl, 0.0753 et 25.10
(Δ/σ) _{max}	0.000
$\Delta\rho$ _{max} , $\Delta\rho$ _{min} (e Å ⁻³)	1.67, -1.21
Correction d'extinction	Shelxl
Coefficient d'extinction	0.058(17)

Logiciels utilisés: Pron97, Shelxl97[111], Diamond

Bibliographie:

- [1]. J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Z. Phys. B* **64**, 198 (1986)
- [2]. J. Orenstein, A. J. Mills, *Sciences* 288, 468 (2000)
- [3]. J. B. Goodenough, *Physical Review*, **100**(2), 564, 1955
- [4]. B. Raveau, C. Martin, A. Maignan, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277, 461 (1998)
- [5]. A. Wattiaux, J. C. Park, J. C. Grenier, M. Pouchard, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. 2* **310**, 1047 (1990)
J. C. Grenier, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, L. Fournes, J.-P. Cheminade, M. Pouchard, *J. of Solid State Chem.*, **96**, 20 (1992)
- [6]. P. Bezdicka, A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagemuller, *Z. anorg. Allg. Chem.* **619**, 7-12 (1993)
- [7]. P. Bezdicka, Thèse de l'Université de Bordeaux (1992)
- [8]. S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Sakata, *J. Appl. Cryst.* **26**, 453, (1993)
- [9]. W. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII*. 1927, 1928
- [10]. A. M. Glazer, *Acta Cryst.* (1972). **B28**, 3384, *Acta Cryst.* (1975). **A31**, 756
- [11]. P. Woodward, *Acta Cryst.* (1997). **B53**, 32-43 and 44-66
- [12]. Space Group for Solid State Scientist, G. Burns and A. M. Gläzer, Academic Press, Inc.
- [13]. S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **10** (1957) 538
- [14]. W. C. Hansen, L. T. Brownmiller, *Amer. J. Sci.* **15**, 224 (1928), *Strukturber. II*, 320 (1928)
- [15]. V. Cirilli, A. Burdese, *Ric. Scient.* **21**, 392 (1951)
- [16]. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lopez, J. L. Garcia-Munoz, M. T. Fernandez-Diaz (1997)
- [17]. A. Reller, J. M. Thomas, F. R. S., D. A. Jefferson, M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. Lond.* **A394**, 223 (1984)
- [18]. A. Reller, *Phys. Chem.* **90**, 742 (1986)
- [19]. E. F. Bertaut, *Acta Cryst.* (1959). **2**, 149
- [20]. J. Rodriguez, J. M. Gonzalez-Calbet, *Mat. Res. Bull.*, **21** (1986), 429
- [21]. J. C. Grenier, L. Fournès, M. Pouchard, P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, **21** (1986) 441
- [22]. J. Rodriguez, J. M. Gonzalez-Calbet, J. C. Grenier, J. Pannetier, M. Anne, *Solid State Communication*, **62**, 4, (1987) 231
- [23]. O. Gourdon, V. Petricek, M. Dusek, S. Durovic, D. Gyrepesova, M. Evain, *Acta Cryst.* (1999). **B55**, 841. M. Evain, F. Boucher, O. Gourdon, V. Petricek, M. Dusek, P. Bezdika, *Chem. Mater.* **10**, (1998) 3068
- [24]. A. Nemudry, P. Rudolf, R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2232
- [25]. A. Nemudry, M. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev, R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2403

- [26]. B. C. Tofield, C. Greaves, B. E. F. Fender, *Mat. Res. Bull.*, **10**, (1975) 737
- [27]. M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **73**, 140 (1988)
- [28]. J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, C. W. Kimball, *J. of Solid State Chem.*, **151**, 190 (2000)
- [29]. M. Hardner, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Chem.* **464**, 169 (1980)
C. Greaves, A. J. Jacobson, B. C. Yofield, B. E. F. Fender, *Acta Cryst.* (1975) **B31**, 641
- [30]. P. D. Battle, T. C. Gibb, P. Lightfoot, *J. of Solid State Chem.* **76**, 334 (1988)
- [31]. A. M. Abakumov, M. G. Rozova, B. Ph. Pavlyuk, M. V. Lobanov, E. V. Antipov, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, O. L. Ignatchik, E. V. Ovtechenkov, Yu. A. Koksharov, A. N. Vasil'ev, *J. of Solid State Chem.* **160**, 353 (2001)
A. J. Wright, H. M. Palmer, P. A. Anderson, C. Greaves, *J. Mat. Chem.*, 2001, **11**, 1324
- [32]. A. Colville, *Acta Cryst.* **B26**, 1469 (1970)
J. Berggren, *Acta Chem. Scand.* **25**, 10 (1971)
P. Berastegui, S. G. Eriksson, S. Hull, *Materials Research Bulletin*, **34**, 2 (1999) 303
- [33]. P. Berastegui, S. Hull, F. J. Garcia-Garcia, S. G. Eriksson, *J. Solid State Chem.* **164**, 119 (2002)
- [34]. A. M. Abakumov, M. G. Rozova, B. Ph. Pavlyuk, M. V. Lobanov, E. V. Antipov, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, D. V. Sheptyakov, A. M. Balagurov, F. Bourrée, *J. of Solid State Chem.* **158**, 100 (2001)
- [35]. T. Krekels, O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T. G. N. Babu, A. J. Wright, C. Greaves, *J. Solid State Chem.* **105**, 313 (1993)
- [36]. J. C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard, P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.* **58**, 243 (1985)
- [37]. T. Takeda, Y. Yamaguchi, S. Tomiyoshi, M. Fukase, M. Sugimoto, H. Watanabe, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 24, No. 3, 446, (1968)
- [38]. T. Takeda, Y. Yamaguchi, H. Watanabe, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 33, No. 4, 970, (1972)
- [39]. T. Takeda, Y. Yamaguchi, S. Tomiyoshi, M. Fukase, M. Sugimoto, H. Watanabe, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 33, No. 4, 446, (1972)
- [40]. H. Watanabe, Y. Yamaguchi, H. Oda, H. Takei, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 15-18 (1980) 521
- [41]. A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, B. Raveau, *Solid State Sciences* 3 (2001) 57
Takada et al. **2003** *Nature* 422 53
- [42]. J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz, Y. S. Zhen, *Solid State Ionics* **44**, (1990) 21
- [43]. W. Paulus, *Habilitation à dirigée des recherches.*
- [44]. A. Hayashi, H. Tamura, Y. Ueda, *Physica C* 216 (1993) 77
- [46]. J. B. Goodenough *MRS Bulletin*, May 1990, Vol XV, Nr 5
- [47]. J. B. Goodenough, *Supercond. Sci. and Techn.* 3 (1990) P. 26
- [48] W. Paulus, G. Heger, P. Rudolf, R. Schöllhorn, *Physica C* 235-240 (1994) 861

- [49]. A. Nemudry, P. Rudolf, R. Schöhlhorn, *Solid State Ionics* **109** (1998) 213
- [50]. J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, *J. Phys. : Condens. Matter* **3** (1991) 3215
- [51] W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, R. Le Toquin, *Solid State Sciences* **4** (2002) 565
- [52] G. Burns, F.H. Dacol, D.E. Rice, D.J. Buttrey, M.K. Crawford, *Phys. Rev B* **42** No.16, 10777, (1990)
- [53] D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Safinya, H. E. King, Jr, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2802 (1987)
- [54] G. H. Lander, P. J. Brown, J. Spalek, J. M. Honig, *Phys. Rev.*, **B 40**, 4463 (1989)
- [55]. T. Freltoft, D. J. Buttrey, G. Aeppli, D. Vaknin, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **44**, 5046 (1991)
- [56] K. Yamada, M. Matsuda, Y. Endoh, B. Keimer, R. J. Birgeneau, S. Onodera, J. Mizusaki, T. Matsuura, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **39**, 2336 (1989)
- [57] C. Chaillout, S. I. V. Cheong, Z. Fisk, M. S. Lehman, M. Marezo, B. Morosin, J. E. Schriber, *Physica C* **158**, 183 (1989)
- [58] J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J. E. Schriber, E. L. Venturini, D. S. Ginley, *Phys. Rev. B* **38** 11337 (1988)
- [59] J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, *Phys. Rev. B* **40** 2187 (1989)
- [60] W. Paulus, A. Cousson, G. Heger, A. Revcolevschi, G. Dhalenne, S. Hosoya, *Physica B* **234-236** (1997) 20
- [61] J. E. Schriber, B. Morosin, R. M. Merrill, P. F. Hlava, E. L. Venturini, J. F. Kwak, P. J. Nigrey, R. J. Baughman, D. S. Ginley, *Physica C* **152**, 121 (1988)
- [62] J. W. Rogers, Jr., N. D. Shinn, J. E. Schriber, E. L. Venturini, D. S. Ginley, B. Morosin, *Phys. Rev. B* **38**, 5021 (1988)
- [63]. V. J. Emery, S. A. Kivelson, H. Q. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 475
- [64]. N. Poirot, Thèse de l'Université d'Orléans (1997)
- [65]. J. C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J. P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J. B. Goodenough, J. S. Zhou, *Physica C* **202**, 209 (1992)
- [66]. L. R. Le Coustume, Y. Barbaux, J. P. Bonnelle, *Nouveau Journal de Chimie*, **6**, 7 (1982)
U. Lehmann, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 59 (1980)
J. T. Lewandowski, R. A. Beyerlein, J. M. Longo, R. A. Cauley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 699 (1986)
R. A. Mohan Ram, P. Ganguly, C. N. R. Rao, *Mat.Res. Bull.*, **23**, 501 (1988)
- [67]. R. Le Toquin, W. Paulus, A. Cousson, G. Dalhenne, A. Revcolevschi, à paraître dans *Physica B*
- [68] Z. Hiroi, T. Obata, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **41**, 11665 (1990)
- [69] A. Demourgues, F. Weill, J. C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, *Physica C* **192**, 425 (1990)

- [70] A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J. C. Grenier, P. Gravereau, M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* 106, 317 (1993)
- [71]. P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, B. A. Hunter, A. L. Wagner, F. C. Chou, D. C. Johnston, *phys. Rev. B* **48**, 499 (1993)
- [72] J. M. Tranquada, Y. Kong, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, D. E. Rice, V. Sachan, , *Phys. Rev. B* 50, 6340, (1994). J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, V. Sachan, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 3581
- [73] J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, V. Sachan, J. E. Lorenzo, *Phys. Rev. Lett*, 73, 1003, (1994)
- [74] J. M. Tranquada, *J. Phys. Chem.* **59** (1998)
J. M. Tranquada, J. B. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, *Nature*, 1995, **375**, 561
- [75]. M. E. Misenheimer, H. Zabel, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 2521
- [76] J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R. M. Metzger, *Physica C*182, 351, (1991)
- [77] G. A. Swatsky, J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2339 (1984)
- [78] Z. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 55, 418 (1985)
- [79]. J. J. Janecek, G. P. Wirtz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 242 (1978)
- [80] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A.R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2 (1997) 338
- [81] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, T. R. Thurston, P. J. Picone, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, M. Sato, K. Fukuda, S. Shamoto, Y. Endoh, K. Yamada, G. Shirane, *Phys. Rev. B* 38, 6636 (1988)
- [82] Y. Moritomo, K. Higashi, K. Matsuda, A. Nakamura, *Phys. Rev. B* 55, R14725 (1997)
- [83] R. J. Cava, B. Batlogg, T. T. Palstra, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., A. P. Ramirez, L. W. Rupp, Jr, *Phys. Rev. B* 43, 1229 (1991)
- [84] K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, S. Hosoya, T. Sumida, Y. Endoh, *Physica C* 191 (1992) 15
- [85] K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, Y. Endoh, S. Hosoya, *Physica C* 221 (1994) 355
- [86] S. Hosoya, T. Omata, K. Nakajima, K. Yamada, Y. Endoh, *Physica C* 202 (1992) 188
- [87] I. A. Zaliznyak, J. P. Hill, J. M. Tranquada, R. Erwin, Y. Moritomo, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4353 (2000)
- [88]. J. Zaanen, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998)
- [89]. J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel. *Fullprof98* and *Winplotr*, New windows 95/NT Application for diffraction. Commission for powder diffraction, International Union of Crystallography. Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998
- [90]. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751
- [91]. K. Asai, P. Gehring, H. Chou, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 10982

- [92]. Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, H. Takagi, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R1699
- [93]. *Physique de l'état solide*, C. Kittel, Dunod, 7^{ème} édition
- [94]. *Magnétisme, I. Fondements*, EDP, E. De Trémolet de Lacheisserie.
- [95]. J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R. M. Metzger, *J. Solid State Chem.* **90** (1990) 168
- [96]. A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 1561
- [97]. Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, *Z. anorg. Allg. Chem.* **540/541** (1986) 259
- [98]. D. V. Fomichev, A. L. Karlanov, E. V. Antipov, L. M. Kouba, *Superconductivity* **3**, 126 (1990)
- [99]. M. Hervieu, C. Michel, D. Pelloquin, A. Maignan, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **149**, 226 (2000)
- [100]. V. Caignaert, B. Domenges, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **120**, 279 (1995)
- [101]. W. Günther, W. Paulus, R. Schöllhorn, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 1945
- [102]. M. E. Misenheimer, H. Zabel, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 23 (1985) 2521
C. D. Fuerst, J. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 5 (1983) 357
- [103]. Thèse W. Paulus, Münster Universität 1990
- [104]. *Intercalation Compounds*, R. Schöllhorn, Academic press (1984)
- [105]. W. Weppner, R. Huggins, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **8**, 269 (1978)
- [106]. O. H. Hantseen, H. Fjellvag, B. C. Hauback, *J. Solid State Chem.* **141**, 411 (1998)
O. H. Hantseen, H. Fjellvag, B. C. Hauback, *J. of Mat. Chem.* **8(9)** (1998) 2081
- [107]. M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Y. Chabre, J. Bouet, J. Pannetier, E. Ressouche, *J. Alloys Comp.* **231** (1995) 537
- [108]. F. R. Van Buren, G. H. J. Broers, A. J. Bouman, C. Boesveld, *J. Electroanal. Chem.*, **87** (1978) 389. T. Kudo, H. Obayashi, T. gelo, *J. Electrochemical Soc.* (1975) 159
- [109]. E. Koch, *Int. Tab. Crystallography C*, Section 3.1
- [110]. *Crystal Structure Determination*, W. Massa, Springer
- [111]. *Shelx197*, G. M. Sheldrick, Program for the refinement of Crystal Structures, University of Göttingen (1997)
- [112]. *xcad4*, Programme d'intégration des raies et correction L. P. des intensités pour le diffractomètre CAD4 (Enraf Nonius)
- [113]. *Denzo*, logiciel d'indexation du diffractomètre KappaCCD (Nonius)
Phi-Chi, A. J. M. Duisenberg, R. W. W. Hoofst, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, *J. Appl. Cryst.* (1992) 25, 92.
- [114]. *EvalCCD*, A. J. M. Duisenberg, Reflections on Area Detectors, Thesis, Utrecht (1998)

- [115] S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata, *J. Appl. Crystallogr.* **26** (1993) 453
- [116] K. Burger, Ph. D. Thesis, University of Tübingen, 1997
- [117]. *Jana2000*, V. Petricek, M. Dusek, (2000), *Jana2000*. The cristallographic computing system. Institute of Physics, Prha, Czech republic.
- [118] V. F. Sears, *Neutron News* **3** (3) (1992) 26
- [119]. Théorie du magnétisme, A. Herpin, Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires. Magneto-Chemie, Grundlagen und Anwendungen, A. Weiss, H. Witte. Verlag Chemie
- [120]. *Dirax*, A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.* (1992) **25**, 92
- [121]. *Wingx*, L. J. Farugia, *J. Appl. Cryst.* (1999), **32**, 837-838
- [122]. *Crystals2000*, Watkin D. J. , Prout C. K., Carruthers J. R., Betteridge P. W., Cooper R. I. (2000). *Crystals2000* Issue 11. Chemical cristallography Laboratory, University of Oxford, Oxford
- [123]. *Cameron*, Watkin D. J. , Prout C. K, Pearce L. J., (1996) *Cameron*. Chemical Cristallography Laboratory, University of Oxford, Oxford
- [124]. C. Lamberti, S. Bordiga, F. Bonino, C. Prestipino, G. Berlier, L. Capello, F. D’Acapito, F. X. Llabrés i Xamena A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 4502-4509.
- [125]. C. Prestipino, S. Bordiga, C. Lamberti, S. Vidotto, M. Garilli, B. Cremaschi, A. Marsella, G. Leofanti P. Fiscaro, G. Spoto and A. Zecchina, *J. Phys. Chem. B.*, **107** (2003) 5022-5030.
- [126]. M. Fernandez-Garcia, C. Marquez Alvarez and G. L. Haller, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 12565-12569.
- [127]. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Reher, and S. D. Conradson, “Real space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray absorpction near-edge structure”, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7755-7576.
- [128]. P. G. Freeman, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, D. Gonzalez, M. Enderle, *Phys. Rev. B* **66**, 212405
- [129]. L. M. Helme, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, F. R. Wondre, C. D. Frost, J. Kulda, To be published in *Physica B*
- [130]. Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, Y. Matsui, *Phys. Rev. B* **51**, 5 (1990) 3297
- [131]. B. J. Sternlieb, J. P. Hill, U. C. Wildgruber, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. Moritomo, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 12 (1996) 2169
- [132]. A. Yamamoto, *Acta Cryst.* **A59**, 509 (1996)