République Algérienne Démocrafique et Populaire

Ministère des Universités

Université de ANNABA

Institut de Chimie

MEMOIRE

présenté à l'université de Annaba pour obtenir le grade de

MAGISTER

Option: Chimie des Matériaux Inorganiques

Par

Abdellah HAMEL

Etude de Nouveaux Matériaux de Type Ln₂BaMO₅ structure et propriétés magnétiques

soutenu

devant la commission d'examen constituée par le Jury:

Président Rapporteur Examinateurs

:A. Benmoussa :M^{ed}. R. Benloucif urs :M. Guerioune :S. Belkahla :R. Rehamnia Maître de conférences Université de Annaba. Université de Annaba. Université de Annaba. Université de Annaba Université de Annaba

540 HAMI 143

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère des Universités

Université de ANNABA

Institut de Chimie

MEMOIRE

présenté à l'université de Annaba pour obtenir le grade de

MAGISTER

Option: Chimie des Matériaux Inorganiques

Par

Abdellah HAMEL

Etude de Nouveaux Matériaux de Type Ln₂BaMO₅

structure et propriétés magnétiques

soutenu

devant la commission d'examen constituée par le Jury:

Président Rapporteur Examinateur

	.A. Bennoussa
	:M ^{ed} . R. Benloucif
rs	:M. Guerioune
	:S. Belkahla
	:R. Rehamnia

Maître de conférences Université de Annaba. Université de Annaba. Université de Annaba. Université de Annaba Université de Annaba

Remerciements

Je suis très reconnaissant de tous ce qui m'ont apporté une aide de prés ou de loin pour pouvoir accomplir ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Mr M^{ed} Rida BENLOUCIF pour l'aide constante qu'il n'a cessé de m'apporter patiemment tout le long de mon travail et de m'avoir aidé à intégrer le laboratoire CRISMAT. ISMRA à CAEN; je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie beaucoup le Pr. B.RAVEAU pour le meilleur accueil au sein de son laboratoire.

Je suis très reconnaissant à Madame N.NGUYEN chargé de recherche à ISMRA qui a accepté de diriger mon travail.

Je lui exprime toute ma gratitude pour les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués et pour sa grande disponibilité.

Mr A.BENMOUSSA m'a fait le grand honneur de bien vouloir lire ce document et d'accepter de présider le jury.

Je le prie de trouver ici l'expression de mes sentiments et ma sincère reconnaissance.

Je souhaite également remercier vivement Messieurs M.GUERIOUNE, S. BELKAHLA et R.REHAMNIA d'avoir accepter de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements sincères vont au personnel du laboratoire CRISMAT qui à un moment ou à un autre m'ont beaucoup aidé parmi lesquels je n'arrive qu'à citer: Mesdames et Messieurs J.VIZOT, V.CAIGNAERT, M.F.Rondeau, E.LECOURT.

<u>Plan</u>

Pages

Chapitre I: Généralités.

I La diffraction et le solide	3
1- Facteur agissant sur le facteur de structure	3
2- Cas de la diffraction sur poudre	7
II Résolution des structures	11
I- principe d'un affinement Rietveld	11
2- critères d'affinement	12
3- processus d'affinement	13
III Propriétés magnétiques des matériaux	13

Références	i1	8
------------	----	---

Chapitre II: Techniques expérimentales.

I Synthèse chimique	19
II Détermination du taux d'oxygène	19
III Caractérisations structurales	21
1- Diffraction des rayons X	21
IV Caractérisations magnétiques	22
1- Mesures de susceptibilité magnétique	22
a- Dispositif "basse température"	22
b- Dispositif "haute température"	24

Chapitre III: Etude des oxydes Sm₂BaMO₅ (M=Ni, Cu).

I Introduction	26
II Description des trois types de structure	27
I-Structure type Nd ₂ BaPtO ₅	27
2- Structure type Sm ₂ BaCuO ₅	29
3-Structure type Nd ₂ BaNiO ₅	32

III I ac avaidas Sim BaNi Cu O	32
III Les oxydes Sill ₂ Dalvi _{1-x} Cu _x O ₅	
1 Synthèse et caractérisation	
2 Les oxydes $Sm_2BaNi_{1-x}Cu_xO_5$ ($0 \le x \le 0.3$)	35
Etude structurale et discussion	
3 Les oxydes $Sm_2BaCu_{1-x}Ni_xO_5$ ($0 \le x \le 0.2$)	44
Etude structurale et discussion	44
IV Propriétés magnétiques	
Références	51
Chapitre IV: Les oxydes mixtes $Gd_{2-x}A_xBaCu_{1-y}Co_yO_5$ (A= Ba, Sr, Ca).	
Introduction	50
T Introduction	
II Synthèse et caractérisation	
II Synthèse et caractérisation III Dosage chimique	
II Synthèse et caractérisation III Dosage chimique IV Etude structurale et discussion	
Il Synthèse et caractérisation III Dosage chimique IV Etude structurale et discussion V Propriétés magnétiques	
Il Synthèse et caractérisation III Dosage chimique IV Etude structurale et discussion V Propriétés magnétiques	
Il Synthèse et caractérisation III Dosage chimique IV Etude structurale et discussion V Propriétés magnétiques Références	
Il Synthèse et caractérisation III Dosage chimique IV Etude structurale et discussion V Propriétés magnétiques Références	
Il Synthèse et caractérisation III Dosage chimique IV Etude structurale et discussion V Propriétés magnétiques Références	

Introduction

Dans le diagramme ternaire $Ln_2O_3 - BaO - MO$, une grande famille de composés Ln_2BaMO_5 a été isolée et étudiée par Buschbaum et ses collaborateurs[1], ainsi que par l'équipe du Pr Raveau.[2-3]

Les oxydes Ln₂BaMO₅ forment une large classe de composés dont la structure est totalement originale. Cette structure dépend de la nature du métal de transition M et de la taille de l'élément de terre rare Ln. On peut distinguer trois types de structure caractérisés par différentes coordinations du cation divalent M(II). Un premier type de structure implique les ions M(II) dans une coordination plan carré (M= Pt, Pd, Cu). Le type II est caractérisé par une coordination pyramidale des M(II) et, est obtenu pour M= Cu, Zn, Ni, Co. Une coordination octaédrique des M(II) est observée dans le type III, pour M= Ni, Co.

Les séries d'oxydes de nickel montrent clairement l'influence de la taille de l'élément de terre rare sur la structure de ces oxydes: Les plus gros lanthanides de Nd à Tm forment une structure type III avec Ni(II) en site octaédrique, tandis que pour les plus petits ions tels que Yb et Lu on observe une structure type II avec Ni en coordination pyramidale.

Une caractéristique intéressante de ces types de composés est liée au fait que les polyèdres MO_n sont, soit isolés, soit formant des rangées unidimensionnelles liées par des polyèdres LnO_m.

Dans cette série, les phases au samarium Sm₂BaNiO₅ et Sm₂BaCuO₅ ont deux structures complètement différentes. La première est caractérisée par la coordination octaédri-

que et la seconde par la coordination pyramidale des ions M²⁺. Pour ces raisons, il nous a paru intéressant d'étudier le système mixte contenant du nickel et du cuivre.

Une délocalisation électronique dans ces structures est impossible, vu le caractère isolé des polyèdres MO_n d'où l'idée de remplacer partiellement des ions Ln^{3+} par des alcalinoterreux divalents afin de favoriser la coexistence des ions localisés M^{2+} et M^{3+} dans la même structure. Cette idée a été appliquée sur le système mixte $Gd_{2-x}A_xBaCu_{1-y}Co_yO_5$ avec (A=Ba,Sr, Ca).

Ainsi selon le caractère magnétique des ions Ln et M et le type structural, ces composés peuvent présenter des comportements magnétiques différents.

1/S. Schiffler and H.K. Müller-Buschbaum. Z. Anorg. Allg. Chem. 532, 10 (1986).

2/ C.Michel and B. Raveau, J. Solid state chem. 43, 73 (1982).

3/ C.Michel and B. Raveau, J. Solid state chem. 49, 150 (1983).

Chapitre I :

•

I

I

Généralités

I La diffraction et le solide

La connaissance de la disposition des atomes dans l'espace (structure) est un point important pour l'interprétation des propriétés physiques des matériaux. La diffraction des rayons X, mais aussi des neutrons et des électrons, est un moyen essentiel pour le chimiste du solide, d'accéder à la structure de ses produits. Il est très important de bien maîtriser ces diverses techniques d'analyses et surtout d'en connaître les possibilités mais aussi les limites.

Voici quelques rappels quant aux grands principes de la diffraction. La diffraction d'un rayonnement X par un solide est due à un phénomène d'interférence du rayonnement incident par les atomes du réseau cristallin. Dans les phénomènes de diffraction, le rayonnement est diffracté dans certaines directions discrètes de l'espace (sphère d'Ewald) et avec des intensités différentes (facteur de structure). Le facteur de structure simplifié est défini par:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \Big[\exp i 2\pi \Big(hx_k + ky_k + lz_k \Big) \Big]$$

Les intensités diffractées constituent la matière brute de laquelle dérive la structure cristalline. En effet elles sont liées aux facteurs de structure par la relation:

 $I_{hk1} = |F_{hk1}|^2$

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées par un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle (polarisation et Lorentz) et les autres sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal.

Correction de polarisation

Les rayons X incidents subissent une polarisation partielle après la diffraction. Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée.

Les rayons incidents ne sont pas polarisés. Le vecteur E_0 correspondant prend toutes les directions, d'une façon aléatoire, dans le plan perpendiculaire au rayon. Si on considère les deux composantes E_{0} et E_{0} (fig-1-), on démontre que ces dernières ne sont pas réfléchies de manière identique, il s'en suit une certaine polarisation du faisceau réfléchi.

En effet la correction de polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par le facteur de polarisation p donné par:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Correction de Lorentz

L'intensité d'un faisceau diffracté est évidemment influencée par la vitesse à laquelle le noeud réciproque qui lui correspond, traverse la sphère d'Ewald. A un contact prolongé correspondra une intensité, toutes choses égales d'ailleurs, plus forte que celle qui proviendrait d'un noeud perçant rapidement la sphère d'Ewald.

Cet effet est à l'origine du facteur L de Lorentz, facteur qui varie d'une méthode expérimentale à l'autre.

Correction de température

Dans un cristal, les atomes ne sont pas immobiles, ils bougent autour d'une position d'équilibre. On montre qu'il s'en suit une diminution de l'intensité des raies de diffraction et non pas un élargissement des raies. Dans le cas d'un déplacement isotrope t_k , le facteur de structure devient:

$$F(H) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp i2\pi \left(\left(R_k + t_k \right) H \right)$$

$$F(H) = \sum_{j=1}^{N} f_j \cdot T_k \exp i 2\pi \left(R_k \cdot H \right)$$

où $T_k = \exp i2\pi (t_k.H)$.



Fig. 1: Facteur de polarisation.

En faisant un développement limité et en considérant la moyenne quadratique des déplacements, on obtient:

$$< T_k > \approx \exp(-B_k \sin^2\theta / \lambda^2)$$

Le facteur de température B_k apparaît comme affaiblissant le facteur de structure (fig2). Il est proportionnel aux déplacements atomiques t_k .



Fig 2: Evolution de l'exponentielle exp(-B $\sin^2\theta/\lambda^2$) en fonction de $\sin\theta/\lambda$ pour différentes valeurs de B, pour $\lambda=1.54$ Å

2 Cas de la diffraction sur poudre

Les études structurales sur monocristaux ne sont pas toujours possible (taille de monocristaux trop petite, cristaux de mauvaise qualité, macle...etc). La diffraction de rayon X sur poudre se révèle alors l'outil indispensable.

Le faisceau de rayons X est diffracté dans toutes les directions possibles (directions satisfaisant aux conditions de Bragg), dues à la distribution aléatoire des cristallites telle que les conditions de Bragg soient satisfaites. L'intensité obtenue pour un angle θ i du diagramme est égale à:

$$yc_{i} = S\sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^{2} \phi (2\theta_{i} - 2\theta_{hkl}) P_{k} A + ybi$$

où la signification des différents facteurs est:

S: facteur d'échelle.

L_{hkl}: contient le facteur de Lorentz-polarisation et le facteur de multiplicité de la raie de diffraction de Bragg.

 $L_{hkl} = L.P.M.$

L: facteur de Lorentz.

P: facteur de polarisation

M: facteur de multiplicité de la raie de diffraction de Bragg.

 ϕ : fonction de profil.

Pk: fonction d'orientation préférentielle.

A: facteur d'absorption.

yb_i: bruit de fond.

Nous avons vu lors des paragraphes précédents la signification du facteur de structure et du facteur de Lorentz-polarisation. Abordons maintenant les facteurs propres à la méthode de diffraction sur poudre.

<u>•</u> fonction de profil</u>

Le facteur de structure nous permet de remonter à l'intensité de la raie de diffraction. Mais celle-ci n'est pas assimilable à un pic sans largeur. La raie de diffraction a une certaine largeur et un profil. Mathématiquement, l'intensité de la raie de diffraction est égale au produit de convolution d'un pic de Dirac de hauteur $|F_{hkl}|^2$ (facteur de structure au carré, ici noté g(x) par une fonction de profil f(x).

$$h(x) = g(x) \circ f(x) = \int g(x') f(x-x') dx'$$

Cette fonction de profil est une chose essentielle dans la diffraction sur poudre. En effet pour avoir accès aux intensités mesurées, il faut définir une fonction de profil. Cette fonction permet de déconvoluer l'intensité de chaque raie de diffraction de Bragg. Pour approcher au mieux de cette fonction plusieurs types de fonction existent. Voici un bref rappel des fonctions existantes:

1) Lorentzienne
$$f(x) = \frac{2}{\pi F W H M} \left/ \left[1 + 4 \frac{x^2}{F W H M^2} \right] \right.$$

2) Gaussienne
$$f(x) = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{FWHM\sqrt{\pi}} \exp\left[\frac{-4 \ln 2x^2}{FWHM^2}\right]$$

3)Pseudo-Voigt $f(x) = \eta L + (1 - \eta)G$ où L et G sont les fonctions Lorentzienne et Gaussienne respectivement, η est affinable en fonction de 2 θ .

En exemple, voici l'évolution du profil d'une raie d'une pure Lorentzienne à une pure Gaussienne en passant par une Pseudo-voigt ($\eta = 0.5$) (fig -4-). Les différents profils corres-



Fig. 4: Evolution d'un profil de raie: Lorentzienne, pseudo-Voigt η=0.5 et Gaussienne, l'ensemble de ces profils ont la même largeur à mi-hauteur et ont la même intensité intégrée.

correspondent à une même intensité intégrée et à une même largeur de raie à mi-hauteur, notée FWHM ("Full Width at Half Maximum").

Pk : le facteur d'orientation préférentielle

Dans l'introduction, nous avons parlé d'une distribution aléatoire des cristallites. Pour qu'il existe une réflexion de Bragg, il faut qu'il y ait une certaine quantité de poudre (cristallites) satisfaisant les condition de diffraction. Cette condition n'est pas toujours satisfaite (matériaux texturé, ou manque d'individus au sein de la poudre). Pour corriger cet effet de non distribution aléatoire, il existe deux possibilités:

1- d'un point de vue expérimental, on peut essayer de redistribuer aléatoirement les cristallites.

2- d'un point de vue analytique, on affine cette fonction d'orientation préférentielle, il existe deux fonctions :March (1932) [1] et Dollase (1986) [2]. Le modèle de March est définit comme suit:

$$P(\alpha) = (r^2 \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha / r)^{-3/2}$$

où α est l'angle entre le vecteur diffracté et l'axe d'orientation préférentielle, r est une variable affinable.

ybi: intensité du bruit de fond

L'intensité du bruit de fond a des origines dues soit:

-à l'instrument (bruit dû à l'électronique ou à l'effet de la diffusion de l'air qui entraîne, aux bas angles, une augmentation importante du fond continu).
-à l'échantillon (interaction du faisceau incident avec la poudre qui provoque de la fluorescence et de la diffusion).

II Résolution des structures

Dans ce paragraphe nous nous proposons de donner un éclairci sur le principe et le processus des programmes d'affinement de structure qui sont employés en diffraction sur poudre.

Les programmes destinés à analyser les spectres de poudre issus de la diffraction des rayons X proviennent d'un programme original de H.M.Rietveld [3,4] sur lequel certaines modifications ont été apportées, telle la possibilité d'affiner les données de diffraction X ou de traiter simultanément plusieurs phases dans un spectre (composé multiphasé).

1 Principe d'un affinement Rietveld

Nous avons vu dans le paragraphe (2) la formulation de l'intensité d'un spectre de diffraction sur poudre:

$$yc_{i} = S\sum_{hh} L_{hh} |F_{hh}|^{2} \phi (2\theta_{i} - 2\theta_{hh}) P_{h} A + ybi$$

Posons le problème: comment faire varier les paramètres, structuraux et de profils, pour que le spectre calculé soit le plus proche possible du spectre observé. C'est Rietveld qui le premier a proposé une méthode analytique de calcul en 1966 et 1969 [3,4]. La méthode d'affinement de Rietveld consiste à minimiser la valeur : $S_y = \sum_{i=1}^{N} W_i (y_i - yc_i)^2$ par la méthode des moindres carrés, où N est le nombre total de points du spectre, Wi = 1 / yi , yi = y observé yci = y calculé.

L'idée de Rietveld a été d'étendre la méthode des moindres carrés à l'ensemble des points du spectre, et non uniquement aux intensités intégrées. Ceci dans le but de mieux prendre en compte les phénomènes de recouvrement de raies de diffraction.

2 Critères d'affinement (d'ajustement ou fit)

La validité du modèle est exprimée par plusieurs facteurs de reliabilité estimant l'accord entre l'observation et le modèle au cours de l'affinement:

*Les facteurs de profil et de profil pondéré

$$R_{p} = \frac{\sum |y_{i} - yc_{i}|}{\sum y_{i}}$$
$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_{i}|y_{i} - yc_{i}|}{\sum w_{i}y_{i}^{2}}\right]^{1/2}$$

*Le facteur sur les intensités de Bragg

$$R_{i} = \frac{\sum_{k} |I_{k} - I_{kcalc}|}{\sum_{k} |I_{k}|}$$

 I_k : intensité observée à la K^{ième} réflexion.

 $I_{k \text{ calc}}$: intensité calculée de la K^{ième} réflexion.

C'est essentiellement ce facteur qui caractérise la validité du modèle structural. On considère, de manière approximative, que lorsque la valeur de celui-ci est inférieure à 10%, le modèle proposé est suffisamment proche de la réalité pour être admis correct. R_{wp} permet de savoir si la fonction de profil choisie décrit correctement la forme des pics du spectre.

D'autre type de facteurs existent tels:

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_e}\right]^2$$

avec:
$$R_e = 100 \cdot \left[\frac{N - P + C}{\sum w_i y_i^2} \right]$$

où N: nombre de points du spectre

P: nombre de paramètres à affiner

C: nombre de contraintes entre les paramètres affinés

3 Processus d'affinement

Le programme est basé sur des affinements par moindre carrés non linéaires; cela implique que l'on doit déjà avoir une idée de la structure et donc avoir conçu un modèle suffisamment proche de la solution. En effet, la méthode de minimisation par moindre carrés est une technique de "recherche locale" et ainsi, peut rapidement, si l'on est trop éloigné de la solution, conduire à un résultat erroné.

Un affinement de structure se déroule en deux parties. Dans un premier temps, on fixe les facteurs d'agitation thermiques des atomes à 1Å², les taux d'occupation aux valeurs de la composition nominale et les positions atomiques aux valeurs théoriques déduites des modèles.

On affine d'abord les paramètres du bruit de fond, le facteur d'échelle, le décalage du zéro, la forme et la largeur des raies ainsi que les paramètres de la maille cristalline. Puis, lorsque ces paramètres sont considérés comme corrects, on s'intéresse à l'affinement des positions atomiques et à celui des facteurs d'agitation thermique en commençant par les atomes les plus lourds (Z, le plus élevé).

Les facteurs d'agitation thermique des atomes légers et notamment des oxygènes sont fixés arbitrairement à 1\AA^2 en raison de leur faible pouvoir de diffusion face aux rayons X.

Malgré l'ensemble des facteurs de reliabilité, la validité du modèle d'affinement reste très subjective. L'utilisateur doit être attentif quant à la validité du modèle structural, d'un point de vue chimique.

III Propriétés magnétiques de la matière

On se propose dans cette partie de donner un bref rappel des notions essentielles concernant les propriétés magnétiques des matériaux.

Les propriétés magnétiques de la matière ont leur origine dans le mouvement des électrons atomiques. En effet le moment magnétique d'un atome libre a pour origine: le spin dont sont affectés les électrons; leur moment cinétique orbital par rapport au noyau; et la variation du moment orbital créée par l'application du champ magnétique. Les deux premiers effets donnent des contributions paramagnétiques, le troisième donne une contribution diamagnétique.

L'aimantation M est, par définition, le moment magnétique par unité de volume. La susceptibilité magnétique par unité de volume est définie par:

$\chi = \mu_0 \mathbf{M} / \mathbf{B}$

où B est l'intensité du champ magnétique macroscopique.

Les substances de susceptibilité magnétique négative sont appelées diamagnétiques. Les substances dont la susceptibilité est positive sont appelées paramagnétiques.

1-Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est associé à la tendance des charges électriques à former écran entre l'intérieur d'un corps et le champ magnétique appliqué. En électromagnétisme, nous connaissons la loi de Lenz qui établit que, lorsqu'il y a variation du flux à travers un circuit électrique, un courant induit se crée de manière à s'opposer à cette variation de flux. Le champ magnétique associé à ce courant est un moment diamagnétique. Le traitement habituel du diamagnétisme des atomes et des ions utilise le théorème de Larmor: sous l'action d'un champ magnétique, le mouvement des électrons autour d'un noyau central est au premier lieu en B auquel on superposerait une précession de vitesse angulaire $\omega = eB/2m$. Si le courant électronique est nul initialement, l'application du champ magnétique provoque un courant moyen fini autour du noyau. Le courant ainsi établi est équivalent à un moment magnétique dont la direction est opposé à celle du champ appliqué. Tel est le mécanisme du diamagnétisme.

Caractéristique générales du diamagnétisme

Le diamagnétisme présente les caractères fondamentaux suivant:

Il est général, et s'observe dans toute les substances.

Il est peu intense.

Il est indépendant de la température et du champ magnétique externe.

La grandeur de la susceptibilité diamagnétique est caractéristique de chaque substance elle obéit à une loi d'attivité: la susceptibilité d'une molécule est égale à la somme des susceptibilités des atomes constituants.

2-Le paramagnétisme

Une substance attiré vers les régions de forte induction, mais ne possédant pas de magnétisme rémanent, est dite paramagnétique. A la température ordinaire, les susceptibilités paramagnétiques sont souvent plus grandes que les susceptibilités diamagnétiques; elles les masquent donc totalement, ce qui permet leur mesure. Le moment d'une substance paramagnétique, se mesure comme une susceptibilité magnétique. C'est en effet la valeur moyenne μ_p des molécules soumises à la fois à l'action orientatrice de l'induction magnétique et désorientatrice de leur perpétuelle agitation thermique. La susceptibilité paramagnétique est donnée par la loi de Curie.

$$\chi = C / T$$

La constante C est connue sous le nom de constante de Curie. La susceptibilité d'un corps paramagnétique est donc inversement proportionnelle à la température absolue et indépendante de l'induction.

3-Ordre ferromagnétique

Les atomes des corps ferromagnétiques possèdent individuellement un moment magnétique. Cette propriétés commune avec les corps paramagnétiques, distingue ces deux groupes de substances, des corps diamagnétiques. Il existe entre les moments élémentaires d'une substance ferromagnétique des interactions qui tendent à les orienter parallèlement en donnant naissance à une aimantation spontanée.

La variation de la susceptibilité magnétique d'un corps ferromagnétique est donnée par la loi de Curie-Weiss.

Cette expression décrit assez bien la variation expérimentale de la susceptibilité dans la région paramagnétique au-dessus du point de Curie.

4-Ordre antiferromagnétique

Certaines substances, comme l'oxyde de manganèse, n'ont pas de moment permanent en l'absence d'induction, mais leur susceptibilité présente un maximum en fonction de la température. Néel a pu expliquer les propriétés de ces corps en montrant qu'il étaient constitués de deux réseaux équivalents dans lesquels, au zéro absolu, les atomes ont tous leurs spins parallèles, ceux du premier réseau étant antiparallèles à ceux du second. Lorsque la température augmente, L'agitation thermique perturbe cet arrangement des moment atomiques; à une certaine température dite de Néel, l'agitation est telle que les moments sont totalement désorientés: la substance devient paramagnétique.

5-Ordre ferrimagnétique

Les corps ferrimagnétiques possèdent un moment en l'absence d'induction. Ce sont des corps antiferromagnétiques dans lesquels les deux réseaux ne sont pas équivalents, de telle sorte que les moments de chacun d'entre eux ne s'annulent plus, ce qui explique la présence d'un moment macroscopique permanent.



Fig. 5: Arrangement ordonnés des spins électronique.



Fig. 6: Dépendance en température de la susceptibilité magnétique d'un corps antiferromagnétique.

Dans un corps antiferromagnétique, au-dessous de la température de Néel, les spins ont des orientations antiparallèles; la susceptibilité atteint sa valeur maximale à T_N où l'on observe un coude bien marqué sur la courbe de χ en fonction de T.

<u>Réferences</u>

1/ A.March, Z. kristallogr.81, 285 - 297, (1932).

2/ W.A Dollase, J.Appl.Cryst. 19 ,267 - 272, (1986).

3/ H.M. Rietveld, Acta. Cryst. 22, 151 (1967).

•

4/ H.M. Rietveld, J.Applied Cryst. 2, 65, (1969).

Chapitre II :

Techniques expérimentales

I Synthèse chimique

Toutes les synthèses ont été réalisées en phase solide. Les schémas réactionnels et les traitements thermiques seront précisés dans chaque cas particulier.

Néanmoins, il est nécessaire de préciser que nous avons utilisé les carbonates ACO₃ (A= Ba, Sr, Ca) et les oxydes NiO, CuO, Ln_2O_3 (Ln= Sm,Gd) ainsi que Co(CH₃COO)₂.4H₂O.

Les poudres de départ sont intimement broyées au mortier d'agate et décarbonatées à 900 °C à l'air.

II Détermination du taux d'oxygène

1 Analyse chimique

Cette analyse a pour but de déterminer la quantité δ d'oxygène supplémentaire, par rapport à la stoechiométrie idéale en oxygène, introduite dans nos phases dans le cas d'une oxydation partielle des métaux de transition.

Cette méthode de dosage demande une parfaite solubilité dans une solution chlorhydrique du produit à doser. Les composés concernés par ces analyses appartiennent aux système de phases suivants:

2 Principe

La méthode mise en oeuvre pour déterminer la teneur en oxygène de ces composés est un dosage volumétrique d'oxydo-réduction en retour.

Soit un composé du nickel.

Une masse voisine de 100 mg de ce produit est dissoute en milieu chlorhydrique de normalité proche de 1N en présence d'un excès d'ions ferreux.

Pour les ions Ni³⁺, la réaction d'oxydo-réduction suivante a lieu:

$$Ni^{3+}$$
 + Fe^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Fe^{3+}

Le fer divalent restant est dosé en retour par le bichromate de potassium en présence d'un indicateur coloré selon la réaction :

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^- + 14 H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Nous procédons de façon identique lorsque deux (voire trois) métaux de transition sont présents (nickel et cuivre ou cobalt); seul le degré d'oxydation global des éléments envisagés peut être déterminé.

Ainsi, pour les phases mixtes à base de cuivre et de nickel, nous assisterons simultanément aux deux réactions d'oxydo-réduction suivantes:

$$Ni^{3+}$$
 + Fe^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Fe^{3+}
 Cu^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+}

Le dosage du fer divalent se fera comme décrit précédemment. Le calcul de l'oxygène en excès δ se déduit du nombre de mole de Fe²⁺ oxydés en Fe³⁺.

Soit le composé $Sm_2BaNi_{1-x}Cu_xO_{5+\delta}$ et soit α et β les contributions en Ni³⁺ et Cu³⁺, la formulation de ces phases devient

$$\operatorname{Sm}_{2}\operatorname{BaNi}^{I}_{1+x+\alpha}\operatorname{Ni}^{II}_{\alpha}\operatorname{Cu}^{I}_{x+\beta}\operatorname{Cu}^{II}_{\beta}\operatorname{O}_{5+\delta}$$

avec $\delta = (\alpha + \beta) / 2$ (électroneutralité).

Le dosage chimique fournit le nombre de mole de Fe³⁺ qui est égal au nombre de mole du composé multiplié par ($\alpha + \beta$); d'où on tire la valeur de δ .

Notons que les résultats obtenus par cette méthode sont en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse thermogravimétrique.

III Caractérisations structurales

Les échantillons synthétisés sont systématiquement étudiés par diffraction des rayons X sur poudre en utilisant une chambre de Guinier.

Les enregistrements sur film permettent de caractériser le composé obtenu:

-dans le cas d'une structure connue, la comparaison entre les systèmes de raies permet de vérifier la pureté de l'échantillon.

-si la structure est nouvelle, le nombre de raies et leur position donnent accès à une première approximation des paramètres de maille et aux symétries possibles de la phase.

-l'apparition de raies supplémentaires peut révéler la présence d'une surstructure ou d'impuretés.

-la finesse des raies traduit l'état de cristallinité de l'échantillon.

Les diffractogrammes sont enregistrés sur un diffractomètre Philips en configuration de Debye-Scherrer comportant les caractéristiques suivantes:

Ce spéctromètre utilise les radiations K_{α} du cuivre et est muni d'un monochromateur arrière en graphite; celui-ci est d'une extrême importance dans le cas des composés du cobalt présentant une fluorescence élevée. En effet, cette configuration permet d'éliminer une grande partie de la fluorescence qui entraîne une remontée importante du fond continu. L'absence de monochromateur avant, par contre diminue sensiblement la résolution. Les spectres sont ensuite traités par la méthode d'affinement de profil Rietveld (programme Fullprof), pour déterminer les paramètres structuraux accessibles par cette méthode.

V Caractérisations magnétiques

1 Mesures de susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique, en fonction de la température, ont été réalisées par la méthode de Faraday. Ces mesures conduisent à la susceptibilité molaire χ_M égale à la somme des susceptibilités paramagnétiques χ_M^P des ions paramagnétiques et des susceptibilités diamagnétiques χ_M^D de tous les ions présents dans le composé étudié:

$$\chi_{M} = \sum_{i} \left(\chi_{M}^{P} \right)_{i} + \sum_{j} \left(\chi_{M}^{D} \right)_{j}$$

avec

 $\chi_M^P > 0$ fonction de la température

 $\chi_M^D < 0$ indépendant de la température

L'évolution de la susceptibilité molaire (corrigé du diamagnétisme des ions) permet de déterminer le comportement magnétique de nos produits dans le domaine de température étudié.

Pour les mesures de susceptibilité magnétique il existe deux types de balances magnétiques: l'une pour le domaine de température allant de 4K à 300K et l'autre dans le domaine allant de 77K à 900K. Pour nos mesures, nous avons utilisé le dispositif haute température; Néanmoins il est nécessaire de décrire les deux types de balances.

a-Dispositif "Basse température" (4K < T < 300K)

Ce dispositif se compose essentiellement de:

-Un magnétomètre DSM5

-Un électroaimant

-Une alimentation

-Un cryostat

-Un boîtier de commande

-Un régulateur de température

-Un micro-ordinateur

-Un dispositif d'asservissement

a/Magnétomètre

Il est de type DSM5. Sa conception repose sur le principe du pendule à rattrapage automatique de zéro, le principe de la mesure étant celui de la méthode de Faraday.

L'échantillon, fixé à l'extrémité d'une canne rigide, est soumis à un champ magnétique inhomogène B. Le gradient de champ est perpendiculaire à l'axe de la canne de sorte que l'échantillon est soumis à une force verticale F. Le principe de la mesure nécessite un produit (champ x gradient) constant de part et d'autre de la position d'équilibre. La susceptibilité magnétique χ se déduit de la relation $F = m.\chi.B.\partial B/\partial x$.

b/ Alimentation :

C'est une alimentation stabilisée (60V-20V) de marque DRUSCH qui régule en courant et fournit une intensité de 15 A à l'électroaimant.

c/ Electroaimant:

C'est un électroaimant avec pièces polaires de Faraday donnant une induction de 3000 Gauss pour un entrefer de 60 mm

d/ cryostat:

C'est un cryostat à flux d'hélium liquide.

e/ <u>Régulateur de température</u>:

Il permet la régulation de la température de 5K à 300K.

f/ Boîtier de commande:

Il contient une interface analogique/numérique et numérique/analogique qui permet de contrôler la tête de mesure et la régulation de la température. Il commande aussi l'alimantation de l'électroaimant.

g/ Micro-ordinateur:

L'acquisition et le traitement des données sont effectués par un programme fourni par la société AZTEC.

b-<u>Dispositif "Haute température"</u>(77K ≤T≤900K)

Ce dispositif est schématisé sur la figure 1. Le principe étant le même que celui du premier dispositif, il se différencie essentiellement de celui-ci par le fait que c'est une balance SETARAM MTB 10-8 qui est utilisée à la place du magnétomètre DSM5, que la canne rigide est remplacée par un fil de suspension en quartz, d'où la nécessité d'exercer une force verticale obtenue par un gradient de champ dans l'axe du fil.

Un four tubulaire amagnétique et un régulateur de température sont utilisés pour assurer une montée linéaire de température de 300K à 900K.

L'étalonnage de ces deux types d'installation s'effectue avec du Gd_2O_3 , le nombre de magnétons de Bohr du Gd^{3+} étant connu et égal à 7.94 μ_B .



Fig. 1: Dispositif Haute Température.

Chapitre III:

Les oxydes Sm₂BaMO₅ M(Ni, Cu)

Les oxydes

 Sm_2BaMO_5 (M=Ni, Cu)

I Introduction

Dans le système $Sm_2O_3 - BaO - MO$ (M= Ni, Cu) qui fait l'objet de notre étude, le composé Sm_2BaMO_5 appartient à une grande famille d'oxydes Ln_2BaMO_5 dans laquelle Ln est un cation de terre rare et M est un élément de transition au degré d'oxydation 2+. La structure de ces phases dépend de la nature du métal M et de la taille de l'élément Ln. Ainsi si nous nous référons à la coordination de l'ion M, nous pouvons classer cette famille de composés dans trois groupes distincts:

-le premier groupe (type I) implique les ions M dans une coordination "plan-carré" avec M= Pt, Pd, Cu [1]

-le deuxième groupe (type II) est caractérisé par la coordination

pyramidale de l'ion M (M= Zn, Ni, Cu, Co) [2]

-le troisième groupe (type III) correspond à M en coordination

octaédrique avec M =Ni, Co [3,4].

(Une description des trois types de structure sera donnée dans le paragraphe suivant).

Ainsi, les composés au samarium Sm₂BaNiO₅ et Sm₂BaCuO₅, présentent un intérêt particulier puisque dans le premier composé le Ni^{II} a une coordination octaédrique, tandis que, dans la seconde phase, l'environnement du Cu^{II} est pyramidal. Pour cette raison, il nous semble intéressant d'étudier le système mixte de formulation similaire qui contient à la fois du nickel et du cuivre.

Ainsi, le présent chapitre réunit l'étude de la limite du domaine d'homogénéité, ainsi que les caractéristiques cristallochimiques, structurales, et les propriétés magnétiques de ces oxydes.

II Description des trois types de structure

1/ Structure type Nd2BaPtO5

On rencontre ce type de structure dans les composés: Ln_2BaPtO_5 avec $Ln = Nd \rightarrow Gd$; Ln_2BaCuO_5 avec Ln = La, Nd et Ln_2BaPdO_5 ($Ln = Pr \rightarrow Tb$). Ces composés cristallisent dans une maille quadratique de groupe d'espace $P_{\bar{4}b2}$; Z = 2.[3] (fig-1-).

Chaque ion du métal divalent M^{2+} (M= Pt, Pd, Cu) est entouré par quatre oxygènes à égale distance et situés dans un plan. Ces polyèdres (MO₄) sont isolés les uns des autres dans la structure.



Fig. 1: Perspective des structures type Nd₂BaPtO₅

Les ions baryum sont entourés par dix atomes d'oxygène. Le polyèdre BaO₁₀ est construit à partir d'un prisme droit dont les deux faces perpendiculaires à l'axe C de la maille sont coiffées par un oxygène supplémentaire. Ces polyèdres sont joints par leurs sommets constituant des chaînes le long de la direction [001] comme le montre la figure 2. Les ions Ln³⁺ ont huit voisins oxygène formant un prisme trigonal bicoiffé

La cohésion de cette structure est donc assurée en même temps par les trois types de polyèdres BaO₁₀, LnO₈ et MO₄.



Fig. 2: Coordination du baryum dans la structure.
2/Structure type Sm2BaCuO5 (green phases)

Les échantillons polycristallins de la nouvelle famille d'oxydes de formule générale Ln_2BaMO_5 (M = Cu, Zn), ont été pour la première fois préparés et caractérisés par le Pr. Raveau dans le début des années 80.[5].Ces composés Ln_2BaCuO_5 (Ln = Sm \rightarrow Yb) cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace P_{bnm} , avec Z= 4.[6].

D'autre part les oxydes Ln₂BaNiO₅ (Ln= Yb, Lu) cristallisent dans le même type structural.[7].

En effet, la principale caractéristique de ce type de structure réside dans la coordination tétragonal pyramidal du métal divalent M²⁺. Ces polyèdres MO₅ sont isolés les uns des autres dans la structure comme le montre la figure 3.



Fig. 3: Représentation des polyèdres MO₅ dans la structure type Sm₂BaCuO₅.

Les ions baryum sont entourés par 11 atomes d'oxygènes formant un polyèdre irrégulier qui peut être considéré comme un prisme carré tricappé distordu.[7](fig-4-).

Les atomes lanthanides sont situés dans deux sites différents dans la maille. Quel que soit le type de site Ln(1) et Ln(2) les ions lanthanides sont entourés par sept atomes d'oxygène. La coordination des ions Ln(1) et Ln(2) correspond en fait à un prisme trigonal monocappé et déformé (fig-5 a-b).

Deux prismes $Ln(1)O_7$ et $Ln(2)O_7$, s'associent pour former des blocs Ln_2O_{11} . Cette association s'effectue par mise en commun d'une face triangulaire formée d'une arête d'un prisme trigonal parallèle à l'axe C et de l'atome d'oxygène qui coiffe une face latérale de ce prisme[2] (fig-6-). Dans la maille, ces blocs se situent aux côtes ¹/₄ et ³/₄ et sont reliés entre eux pour former le réseau tridimensionnel.



Fig. 4: Coordination du baryum dans la structure Sm₂BaCuO₅.



Fig.5: Polyèdres de coordination des atomes Ln(1) (a) et Ln(2) (b).



Fig. 6: Bloc Ln₂O₁₁ réalisé par l'association de deux prismes coiffés LnO₇ qui mettent en commun une face triangulaire(hachures).

3/Structure type Nd₂BaNiO₅

Cette nouvelle famille d'oxyde de structure Ln_2BaMO_5 M(Ni, Co) a été pour la première fois décrite par Schiffler et Müller Buschbaum. La synthèse du composé Nd₂BaNiO₅ sous forme de monocristal a permis de caractériser ce composé dans une maille orthorhombique de groupe d'espace I_{mmm} (Z=2). Les études ultérieures ont reporté la même structure pour ces oxydes avec Ln (Nd \rightarrow Tm) [7].

La principale caractéristique de ce type de structure est l'existence de chaînes unidimensionnelles d'octaèdre MO₆ qui sont joints par leurs sommets le long de la direction [100].(fig 7et 8).

Chaque ion du métal divalent est entouré par quatre oxygènes à égale distance et de deux autres à une distance nettement plus courte. Notons que l'octaèdre MO₆ est comprimé suivant l'axe a.

Les ions baryum sont de coordinence dix dans un prisme à base rectangulaire bicappé. Les polyèdres BaO₁₀ sont joints d'une part par leurs sommets suivant l'axe b et d'autre part par leurs faces le long de la direction [100] comme le montre la figure 9.

Les ions Ln sont entourés par sept oxygènes: six formant un prisme à base triangulaire qui est coiffé par un oxygène. Les polyèdres LnO₇ forment deux chaînes le long de l'axe a et sont décalés d'un paramètre b/2. (fig-10-).

Ainsi, la cohésion de cette structure est assurée par les polyèdres BaO₁₀, MO₆ et LnO₇ caractérisés par leur enchaînement suivant la direction [100].

III les oxydes Sm₂BaNi_{1-x}Cu_xO₅

I Synthèse et caractérisation

Les composés Sm₂BaNi_{1-x}Cu_xO₅ ont été obtenus à partir du mélange des oxydes Sm₂O₃, CuO et du carbonate BaCO₃ pris dans les proportions stoechiométriques.



Fig. 7: Représentation de la structure type Nd₂BaNiO₅.



Fig. 8: Représentation de l'enchaînement des polyèdres NiO₆.



Fig. 9: Coordination du Baryum dans la structure type Nd₂BaNiO_{5.}



Fig. 10: Représentation des polyèdres LnO7.

34

L'équation correspondant à la réaction chimique est la suivante:

 $Sm_2O_3 + (1-x)NiO + x CuO + BaCO_3 \rightarrow Sm_2BaNi_{1-x}Cu_xO_5 + CO_2^{\uparrow}$

Aprés que les poudres aient été broyées intimement dans un mortier d'agate, le mélange résultant est placé dans un creuset d'alumine et porté à 900°C à l'air pour subir une décarbonatation, puis à 1000°C pendant 24 heures et enfin à 1100°C (24^{II} également). Des broyages intermédiaires aux changements de température sont nécessaires pour favoriser une bonne cristallisation. Nous avons étudié ce système pour les valeurs de x comprisent entre 0 et 1 par pas de 0.1.

Les clichés de rayons X de ces phases montrent qu'elles sont isotypes d'une part de la phase Sm_2BaNiO_5 pour $0 \le x \le 0.3$ et d'autre part de la phase Sm_2BaCuO_5 pour $0.8 \le x \le 1$. (fig- 11-)

Au delà des divers domaines d'homogénéité, nous observons, en plus de la phase, des impuretés.

Nous avons effectué des dosages du taux d'oxygène; les valeurs obtenues sont toutes très proches de 5.

II Les oxydes $Sm_2BaNi_{1-x}Cu_xO_5$ ($0 \le x \le 0.3$)

Toutes les phases pures obtenues sont indexées dans une maille orthorhombique; les paramètres de maille sont reportés dans le tableau 1. L'analyse des évolutions des paramètres de la maille permet de constater que a diminue alors que b et c augmentent; le volume de la maille augmente aussi avec le taux de substitution du cuivre. Cette évolution est en accord avec la taille des ions Cu²⁺ par rapport à celle des Ni²⁺.

$$r_{Cu} _{2+} = 0.73 > r_{Ni} _{2+} = 0.69 \text{ Å}$$



ļ

Fig. 11: Domaine d'homogénéité des structures

Sm₂BaNi_{1-x}Cu_xO₅

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0	3.80687(14)	5.86958(21)	11.54191(43)	257.79609
0.2	3.78434(11)	5.87959(17)	11.61364(35)	258.34437
0.3	3.77440(10)	5.88251(15)	11.64188(30)	258.41469

Tableau 1Paramètres et volumes de maille des composés $\underline{Sm_2BaNi_{1-x}Cu_xO_5}$ ($0 \le x \le 0.3$)

Etude structurale et discussion

Les affinements de structure des phases $Sm_2BaNi_{1-x}Cu_xO_5$ ($0 \le x \le 0.3$) ont été effectués à l'aide du programme Rietveld. Nous avons pris comme positions initiales, les positions atomiques de la phase Sm_2BaCoO_5 [8]. Les facteurs d'agitation thermique étant fixés à 1Å^2 .

Aprés avoir affiné les paramètres du bruit de fond, la constante d'échelle, les valeurs U, V,W, qui décrivent la forme des pics, nous avons affiné les paramètres de la maille et enfin nous avons poursuivi l'affinement des autres variables. Les atomes de nickel (cuivre) occupent les sites (2c), le baryum dans (2a), le samarium dans (4j), les oxygènes occupent les sites (8l) et (2d).

Aprés plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomique et des facteurs d'agitation thermique, les facteurs de reliabilité se fixent aux valeurs données dans le tableau 2. Les figures 12, 13 et 14 montrent les diffractogrammes observés, calculés et différences entre ceux-ci. Les résultats des affinements des structures sont regroupés dans les tableaux 3, 4 et 5.

ref Sm2BaNiO5



ref Sm2BaNi0.8Cu0.2O5



ref Sm2BaNi0.7Cu0.3O5



composé	R _i
Sm ₂ BaNiO ₅	0.1090
Sm ₂ BaNi _{0.8} Cu _{0.2} O ₅	0.0628
Sm ₂ BaNi _{0.7} Cu _{0.3} O ₅	0.0462

Tableau2

En nous référant aux données structurales de Sm₂BaNiO₅, nous remarquerons que les positions atomiques sont très similaires, ce qui confirme la présence inhabituelle du cuivre en coordination "octaédrique".

D'autre part l'analyse des variations des distances interatomiques (tableau 6) confirme l'influence directe de la présence des ions du cuivre sur la charpente de la structure. Ainsi les trois polyèdres MO₆, BaO₁₀ et SmO₇ subissent quelques modifications par rapport à ceux rencontrés dans la structure Sm₂BaNiO₅.

L'introduction de 30% d'ions cuivre dans le site (2c) a fait diminuer de 1.903 à 1.887 la distance axiale Ni $-O_{(2)}$ ce qui engendre une compression des octaèdres MO₆, ceci est en accord avec la diminution du paramètre a de la maille. De plus la distance qui sépare le métal divalent des quatre autres oxygènes passe de 2.231 à 2.205 Å et de ce fait les octaèdres MO₆ subissent un rétrécissement considérable.

En ce qui concerne le polyèdre BaO_{10} , on remarque que la longueur des liaisons entre le baryum dans le site (2a) et les huit oxygènes O_1 a également augmenté de 2.938 à 2.941 Å, de même, celle des deux autres oxygènes passe de 2.935 à 2.941 Å; le polyèdre BaO_{10} devient ainsi plus volumineux en accord avec l'augmentation du volume de la maille.

Le polyèdre SmO₇ subit aussi une déformation, la distance des quatre oxygènes Sm $-O_1$ (4×) a diminué de 2.489 à 2.458Å par suite du diminution du paramètre a, alors que les distances Sm $-O_1$ (2×) et Sm $-O_2$ (1×) augmentent de 2.279 à 2.336 et de 2.347 à 2.361Å respectivement et ceci est en accord avec l'augmentation du paramètre c.

Atome	site	х	У	Z	B(Å ²)
Ba	(2a)	0.00000	0.00000	0.00000	0.339(0)
Sm	(4j)	0.50000	0.00000	0.70331(0)	0.171(0)
Ni	(2c)	0.50000	0.50000	0.00000	0.597(0)
O1	(81)	0.00000	0.75099(0)	0.35398(0)	1.000(0)
O ₂	(2d)	0.50000	0.00000	0.50000	1.940(0)

Tableau 3

Résultats des affinements de la structure Sm2BaNiO5

groupe d'espace I_{mmm} (Z = 2).

Atome	site	x	У	Z	B(Å ²)
Ba	(2a)	0.00000	0.00000	0.00000	0.874(0)
Sm	(4j)	0.50000	0.00000	0.70318(0)	0.609(0)
Ni/Cu	(2c)	0.50000	0.50000	0.00000	1.004(0)
O ₁	(81)	0.00000	0.75671(0)	0.35398(0)	1.000(0)
O ₂	(2d)	0.50000	0.00000	0.50000	1.000(0)

<u>Tableau 4</u>

Résultats des affinements de la structure Sm2BaNi0.8Cu0.2O5

groupe d'espace I_{mmm} (Z = 2).

Atome	site	x	У	Z	$B(Å^2)$
Ba	(2a)	0.00000	0.00000	0.00000	1.000(0)
Sm	(4j)	0.50000	0.00000	0.70282(0)	0.365(0)
Ni/Cu	(2c)	0.50000	0.50000	0.00000	0.879(0)
O ₁	(81)	0.00000	0.75809(0)	0.35528(0)	1.307(0)
O ₂	(2d)	0.50000	0.00000	0.50000	1.275(0)

<u>Tableau 5</u>

Résultats des affinements de la structure Sm2BaNi0.7Cu0.3O5

groupe d'espace I_{mmm} (Z = 2).

	<u></u>			
A – O	$\mathbf{x} = 0$	x = 0.2	x = 0.3	n fois
$Ba - O_1$	2.938(0)	2.955(0)	2.950(0)	(8×)
$Ba - O_2$	2.935(0)	2.940(0)	2.941(0)	(2×)
$Sm - O_1$	2.279(0)	2.312(0)	2.336(0)	(2×)
$Sm - O_2$	2.347(0)	2.360(0)	2.361(0)	(1×)
$Sm - O_1$	2.489(0)	2.463(0)	2.458(0)	(4×)
Ni / Cu – O_2	1.903(0)	1.892(0)	1.887(0)	(2×)
$Ni / Cu - O_1$	2.231(0)	2.219(0)	2.205(0)	(4×)

<u>Tableau 6</u> Distances interatomiques en Å dans les phases

Sm2BaNi1-xCuxO5

III <u>Etude des oxydes Sm_2BaCu_{1-x} Ni_xO₅ ($0 \le x \le 0.2$)</u>

Nous avons vu que les clichés de rayons X de ces phases sont isotypes de la phase Sm₂BaCuO₅. Ces structures se cristallisent dans une maille orthorhombique. Les valeurs des paramètres a, b, et c ainsi que le volume de la maille sont reportées dans le tableau 7.

On constate dans l'évolution des paramètres de la maille que b et c augmentent alors que a diminue avec le taux de substitution du nickel. Le volume reste pratiquement constant, ceci est en accord avec la taille du Ni²⁺ et du Cu²⁺.

$$r_{Cu}^{2+} = 0.65 \approx r_{Ni}^{2+} = 0.63 \text{ Å}$$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0	7.2834(66)	12.4053(33)	5.7436(98)	518.16128
0.2	7.25189(13)	12.41971(23)	5.76344(10)	518.95912

Tableau 7

Paramètres et volume de la maille des composés

 $Sm_2BaCu_{1-x}Ni_xO_5(0 \le x \le 0.2)$

Etude structurale et discussion

Les affinements de structure des phases $Sm_2BaCu_{1-x}Ni_xO_5$ ($0 \le x \le 0.2$) ont été effectués de la même façon que celle des composés précédant. Nous avons pris comme positions initiales, les positions atomiques de la phase Sm_2BaCuO_5 . Les atomes du samarium occupent deux positions atomiques différentes entourés par sept oxygènes. Le polyèdre $Sm_{(1)}O_7$ est entouré ré par quatre $O_{(1)}$, deux $O_{(2)}$ et un $O_{(3)}$. Le samarium, le baryum et le cuivre(nickel) occupent le site (4c); les oxygènes occupent les sites (8d) et (4c). La base du polyèdre MO₅ est construite à partir de deux oxygènes $O_{(1)}$ et deux oxygènes $O_{(2)}$; le sommet est occupé par un oxygène $O_{(3)}$.

Aprés plusieurs cycles d'affinement, le facteur de Bragg se fixe à la valeur 5.06% pour la phase Sm₂BaCu_{0.8}Ni_{0.2}O₅. La figure 15 montre le diffractogramme observé, calculé et différence entre ceux-ci. Les résultats d'affinement de la structure sont regroupés dans le tableau 8.

On remarque que les positions atomiques en se référant aux résultats structuraux de la phase Sm_2BaCuO_5 , sont très similaire. D'autre part l'analyse des distances interatomiques (tableau 9) montre que les polyèdres de coordination MO_5 subissent des contraintes par rapport aux polyèdres de la phase Sm_2BaCuO_5 . Sur le plan structural, la distance $M - O_{(3)}$ diminue de 2.250 à 2.135 Å ainsi , la coordination du métal divalent n'est plus quasi-plan (cas de la structure Sm_2BaCuO_5); d'autre part la surface du polyèdre diminue par suite de la diminution des liaisons $M-O_{(2)}$ (2×) et $M-O_{(1)}$ (2×) de 2.057 à 2.020 et de 2.015 à 1.939Å respectivement.

Atome	site	x	У	z	B(Å ²)
Sm ₁	(4c)	0.11591(0)	0.28964(0)	0.25000	0.351(0)
Sm ₂	(4c)	0.39500(30)	0.07389(19)	0.25000	0.478(54)
Ba	(4c)	0.92973(0)	0.90581(0)	0.25000	0.721(0)
Cu / Ni	(4c)	0.70842(0)	0.65830(0)	0.25000	0.658(0)
O ₁	(8d)	0.17843(0)	0.42821(0)	0.99122(0)	1.153(0)
O ₂	(8d)	0.35221(0)	0.22706(0)	0.51332(0)	0.159(0)
O ₃	(4c)	0.06816(314)	0.09949(202)	0.25000	1.000(0)

<u>Tableau 8</u>

Résultats des affinements de la structure Sm₂BaCu_{0.8} Ni_{0.2} O₅

groupe d'espace P_{bnm} (Z= 4).



A – O	$\mathbf{x} = 0$	x = 0.2	n fois
$Sm_1 - O_1$	2.399(26)	2.3220(0)	(2×)
$Sm_1 - O_2$	2.397(25)	2.4170(0)	(2×)
$Sm_1 - O_2$	2.383(25)	2.3580(0)	(2×)
$Sm_1 - O_3$	2.426(29)	2.3870(250)	(1×)
$Sm_2 - O_3$	2.338(30)	2.3910(229)	(1x)
$Sm_2 - O_1$	2.310(26)	2.4040(18)	(2×)
$Sm_2 - O_2$	2.409(25)	2.4530(19)	(2×)
$Sm_2 - O_1$	2.423(24)	2.4820(18)	(2×)
$Ba - O_3$	2.569(29)	2.6070(248)	(1×)
$Ba - O_3$	2.872(5)	2.8830(6)	(2×)
$Ba - O_2$	2.977(24)	2.9600(0)	(2×)
$Ba - O_2$	3.108(24)	3.1200(0)	(2×)
Ba – O ₁	3.062(25)	3.0830(0)	(2×)
$Ba - O_1$	3.303(23)	3.2210(0)	(2×)
$Cu / Ni - O_1$	2.015(26)	1.9390(0)	(2×)
$Cu / Ni - O_3$	2.250(30)	2.1350(231)	(1×)
$Cu / Ni - O_2$	2.057(25)	2.0200(0)	(2×)

<u>Tableau 9</u>

Distances interatomiques en Å dans les phases

 $Sm_2BaCu_{1\text{-}x}\,Ni_x\,O_5$

V Propriétés magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique des phases Sm_2BaMO_5 (M = Ni, Cu) sont réalisées dans la gamme de température allant de 80K à 900K. Elles montrent une évolution continue de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température. La loi de Curie-Weiss n'est pas observée pour les deux types de structures. (fig-16-17)

En effet pour les oxydes $Sm_2BaNi_{1-x}Cu_xO_5$ ($0 \le x \le 0.3$), ce comportement particulier pourrait être expliqué par le fait que les cations paramagnétiques Sm^{3+} qui sont liés à trois files d'octaèdres MO_6 différentes n'introduit pas de couplages magnétiques entre ces chaînes.

Ce même comportement qui est observé pour les phases $Sm_2BaCu_{1-x}Ni_xO_5$ ($0 \le x \le 0.2$), est lié directement à la structure. Dans ces composés les polyèdres MO_5 , isolés les des autres sont connectés grâce aux ions paramagnétiques Sm^{3+} qui doivent assurer les couplages entre les ions de transition par superéchange à travers les oxygènes.

En effet les cations du samarium possèdent un moment paramagnétique molaire effectif faible ($\approx 1.5 \mu_B$) qui ne lui permet pas d'assurer le couplage entre les différentes types de polyèdres.

Par conséquent le remplacement des ions Ni²⁺ par les ions Cu²⁺ entraîne une diminution de la susceptibilité magnétique, ce résultat est prévisible car les ions du cuivre possèdent un moment magnétique inférieur à celui du nickel.



Fig. 16: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire avec la température des composés Sm₂BaNi_{1-x}Cu_xO₅



Fig. 17: Variation de l'inverse de la susceptibilité molaire avec la température des structures Sm₂BaCu_{1-x}Ni_xO₅.

Réferences

- 1/ St. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, Z. anorg. allg.chem., 523, 63 (1985).
- 2/ C.Michel, B. Raveau, J. solid state chem ., <u>43</u>, 73 (1982).
- 3/ Hk. Müller-Buschbaum, I. Rüter, Z. anorg. allg.chem., 572, 181 (1989).
- 4/ St. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, Z. anorg. allg.chem., 532, 10 (1986).
- 5/ J. Amador, E. Gutiérrez-Puebla, M.A.Monge, I.Rasines and C.Ruiz-valero. Physical Review B.,42,13(1990)
- 6/ St. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, Z. anorg. allg.chem., 540/541, 243 (1986).
- 7/ A.Salinas-Sánchez, R. Sáez-Puche, J.Rodriguez-Carvajal, J.L Martinez., Solide state communications, 78 No 6, 481,484 (1994).

8/ H.Mevs, Hk. Müller-Buschbaum journal of the Less-Common Metals 152 (1989).

Chapitre IV:

Les oxydes mixtes Gd_{2-x}A_xBaCu_{1-y}Co_yO₅ (A=Ba, Sr) Les oxydes mixtes $Gd_{2-x}A_xBaCu_{1-y}Co_yO_5$ (A=Ba, Sr, Ca)

I Introduction

On a vu dans l'introduction que les oxydes Ln_2BaMO_5 présentent une structure toute à fait originale, en effet ces composés se distinguent des oxydes à valence mixte en ce que les polyèdres du métal de transition sont isolés les uns des autres dans la structure, situation peu favorable à une délocalisation électronique, donc à la valence mixte. Ainsi si la valence mixte existait elle, conduirait à la coexistence d'ions M^{2+} et M^{3+} localisés dans la même structure.

L'idée maîtresse, est de faire substituer l'élément de terre rare de charge 3+ par un ion alcalino-terreux de charge 2+ en favorisant l'oxydation du métal divalent en M³⁺.

Cette idée a été confirmée par le groupe du Pr Raveau, qui a montré l'existence de la valence mixte dans de nouveaux oxydes de formulation Nd_{2-x}A_xBaCu_{1-y}Ni_yO₅ (A=Ba,Sr,Ca)[1].

D'autre part l'équipe de J.A.Alonso a mis en évidence le comportement semiconducteur par suite du dopage de la phase R₂BaNiO₅ par le calcium pour obtenir les oxydes R₂._xCa_xBaNiO₅ [2].

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de faire la substitution du Gd^{3+} par le Ba^{2+} dans la phase Gd_2BaCuO_5 puis dans le système mixte de formulation $Gd_{2-x}Ba_{1+x}Cu_{1-y}Co_yO_5$, et en fin dans une dernière partie nous avons essayé de synthétiser les phases $Gd_{2-x}A_xBaCu_{1-y}Co_yO_5$ avec (A= Sr, Ca).

Ainsi, le présent chapitre réunit l'étude des caractéristiques cristallochimiques, structurales et des propriétés magnétiques de ces oxydes.

II Synthèse et caractérisation

Ces composés ont été préparés à partir du mélange des poudres Gd₂O₃, BaCO₃, CuO et le Co(CH₃COO)₂.4H₂O prises dans les proportions stoechiométriques selon l'équation:

$$(2-x)/2$$
 Gd₂O₃ + $(1+x)$ BaCO₃ + $(1-y)$ CuO + y Co(CH₃COO)₂.4H₂O \rightarrow
Gd_{2-x}Ba_{1+x}Cu_{1-y}Co_yO₅ + gaz \uparrow

Les poudres sont intimement broyées au mortier d'agate et portés à 150°C pour assurer la déshydratation puis décarbonatées à 900°C pendant quelques heures et, successivement chauffés à 1000°C et à 1100°C pendant 24^{II}. Des broyages intermédiaires aux changements de température sont nécessaires pour augmenter l'homogénéité. De cette méthode de préparation, nous avons obtenu des phases pures suivantes:

> $Gd_{1.9}Ba_{1.1}CuO_5$ $Gd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{0.8}Co_{0.2}O_5$ $Gd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{0.6}Co_{0.4}O_5$

D'autre part on a essayé de préparer de la même façon les phases

 $Gd_{2-x}A_xBaCu_{0.6}Co_{0.4}O_5$ (A= Sr, Ca) mais cette démarche a échoué avec le calcium tandis que avec le strontium on a pu substituer qu'un taux de 10%.

Toutes les phases pures ainsi obtenues se cristallisent dans une maille orthorhombique, les paramètres de maille sont reportés dans le tableau 1.

V	2(Å)	h(Å)	c(Å)	$v(Å^3)$
y 0		12 31604(35)	5 71020(14)	509 75347
02	7.22326(20)	12.31004(33)	5.71939(14)	510 46727
0.2	7.21435(12)	12.34780(23)	5.73126(10)	510.46737
0.4	7.19466(20)	12.37131(35)	5.73859(15)	510.66463

 Tableau 1

 Paramètres et volume de maille des composés

 $\underline{Gd_{1.9}}\underline{Ba_{1.1}}\underline{Cu_{1.y}}\underline{Co_y}\underline{O_5}$

L'analyse des évolutions des paramètres de la maille permet de constater que a diminue alors que b et c augmentent; le volume de la maille augmente aussi avec le taux de substitution du cobalt, en effet:

$$r_{Cu}^{2+} = 0.65 \text{\AA}$$
 et $r_{Co}^{2+} = 0.67 \text{\AA}$

Par contre la comparaison des paramètres de maille des deux structures:

 $Gd_{1.9}Ba_{0.1}BaCu_{0.6}Co_4O5$ et $Gd_{1.9}Sr_{0.1}BaCu_{0.6}Co_{0.4}O_5$ (tableau 2) permet de constater qu'il n'y a pas une différence significative, nous pouvons également remarquer que la substitution du strontium entraîne une légère diminution du volume de maille, ceci est en accord avec la taille des ions Ba^{2+} par rapport à celle des Sr^{2+} .

$$r_{Ba}^{2+} = 1.38 \text{\AA}$$
 , $r_{Sr}^{2+} = 1.21 \text{\AA}$

composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)
$Gd_{1.9}Ba_{0.1}BaCu_{0.6}Co_{0.4}O_5$	7.19466(20)	12.37131(35)	5.73859(15)	510.66463
$Gd_{1.9} Sr_{0.1}BaCu_{0.6}Co_{0.4}O_5$	7.19676(15)	12.36106(27)	5.73475(12)	510.03790

Tableau 2

III Dosage chimique

Nous avons effectué des dosages du taux d'oxygène par analyse chimique (décrite au chap II). Les valeurs du dosage de l'oxygène sont regroupées dans le tableau 3.

formule théorique	δ en oxygène
$Gd_{1.9}Ba_{1.1}CuO_{4.95}$	+0.08
$Gd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{0.8}Co_{0.2}O_{4.95}$	+0.07
$Gd_{1.9} Ba_{1.1} Cu_{0.6} Co_{0.4} O_{4.95}$	+0.09
$Gd_{1,9}Sr_{0,1}BaCu_{0,6}Co_{0,4}O_{4,95}$	+0.05

<u>Tableau 3</u>: Taux d'oxygène obtenus pour les phases $Gd_{2-x}A_xBaCu_{1-x}Co_yO_5$ (A=Ba, Sr). Ces résultats confirment la présence d'ions M^{2+} à l'état de valence mixte M^{2+} , M^{3+} dans ces phases. En revanche nous ne pouvons pas confirmer lequel des deux couples rédox Cu^{II}/Cu^{III} ou Co^{II}/Co^{III} prédomine dans cette structure.

IV Etude structurale et discussion

Les affinements de structure de ces phases ont été effectués à l'aide du programme Fullprof. Nous avons procédé à un affinement semblable à celui des phases type Sm₂BaCuO_{5.}

Les ions Gd³⁺ et Ba²⁺ (Sr²⁺) sont répartis statistiquement sur les sites (4c); de même les ions du cuivre et du cobalt sont distribués aléatoirement sur les sites (4c). Aprés plusieurs cycles d'affinement de l'ensemble des paramètres variables, les facteurs de reliabilité se fixent aux valeurs données au tableau 4. Les spectres correspondants à ces phases sont représentés aux figures 1, 2, 3, et 4. Les résultats des affinements des structures sont regroupés dans les tableaux ci dessous.

Nous avons donc substitué jusqu'à 40% de cobalt sur le site du cuivre, par contre nous n'avons pu substituer que 10% d'ions alcalino-terreux sur le site du gadolinium.

L'analyse des distances interatomiques (tableau 8-9) montre que les polyèdres de coordination subissent des contraintes par suite de la double substitution cobalt, baryum (strontium). D'autre part l'influence de la taille de l'élément alcalino-terreux est mise en évidence.

composé	Ri
$Gd_{1,9}Ba_{1,1}CuO_5$	0.0738
$Gd_{1,9}Ba_{1,1}Cu_{0,8}Co_{0,2}O_5$	0.0701
$Gd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{0.6}Co_{0.4}O_5$	0.0798
$Gd_{1,9}Sr_{0,1}BaCu_{0,6}Co_{0,4}O_5$	0.0706

Tableau 4



ref Gd1.9Ba1.1Cu0.8Co0.2O5



ref Gd1.9Ba1.1Cu0.6Co0.4O5





Atome	site	x	У	z	$B(Å^2)$
Gd ₁ / Ba ₁	(4c)	0.11529(54)	0.28853(29)	0.25000	0.136(0)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Ba}_2$	(4c)	0.39532(0)	0.07359(0)	0.25000	0.100(0)
Ba	(4c)	0.93104(0)	0.90587(0)	0.25000	0.103(0)
Cu	(4c)	0.71503(0)	0.65801(0)	0.25000	0.109(0)
Oı	(8d)	0.16877(0)	0.42939(0)	0.99327(0)	0.209(0)
O ₂	(8d)	0.34518(0)	0.22674(0)	0.50569(0)	1.001(0)
O ₃	(4c)	0.07014(473)	0.09403(313)	0.25000	1.001(0)

Tableau 5: Résultats des affinements de la structure

 $Gd_{1.9}Ba_{1.1}CuO_5$ Groupe d'espace : P_{bnm} (Z = 4).

	<u> </u>				
Atome	site	х	у	Z	B(Å ²)
Gd_1 / Ba_1	(4c)	0.11577(0)	0.28938(0)	0.25000	0.553(0)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Ba}_2$	(4c)	0.39568(0)	0.07439(0)	0.25000	0.579(0)
Ba	(4c)	0.92996(0)	0.90524(0)	0.25000	0876(0)
Cu / Co	(4c)	0.71308(0)	0.65817(0)	0.25000	0.700(0)
O ₁	(8d)	0.16933(0)	0.43303(0)	0.99989(0)	0.100(0)
O ₂	(8d)	0.35140(0)	0.22620(0)	0.51090(0)	0.134(0)
O ₃	(4c)	0.05757(0)	0.10000(0)	0.25000	1.684(0)

Tableau 6:Résultats des affinements de la structure $Gd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{0.8}Co_{0.2}O_5$ Groupe d'espace : P_{bnm} (Z = 4).

Atome	site	х	У	z	B(Å ²)
Gd_1 / Ba_1	(4c)	0.11634(53)	0.29025(28)	0.25000	0.136(0)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Ba}_2$	(4c)	0.39564(47)	0.07403(30)	0.25000	0.100(0)
Ba	(4c)	0.92792(50)	0.90452(30)	0.25000	0.498(0)
Cu / Co	(4c)	0.70943(116)	0.65402(70)	0.25000	0.100(0)
Oi	(8d)	0.16689(308)	0.43609(237)	0.99360(419)	1.000(0)
O ₂	(8d)	0.34961(366)	0.22396(204)	0.50662(453)	0.651(0)
O ₃	(4c)	0.07277(476)	0.09374(317)	0.25000	0.667(0)

Tableau 7: Résultats des affinements de la structure

 $Gd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{0.6}Co_{0..4}O_5$ Groupe d'espace : P_{bnm} (Z = 4).

		·			······································
Atome	site	х	У	Z	B(Å ²)
Gd_1 / Sr_1	(4c)	0.11653(0)	0.29064(0)	0.25000	0.121(0)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Sr}_2$	(4c)	0.39467(0)	0.07393(0)	0.25000	0.296(0)
Ba	(4c)	0.93022(0)	0.90486(0)	0.25000	1.103(0)
Cu / Co	(4c)	0.71291(0)	0.65808(0)	0.25000	0.782(0)
O ₁	(8d)	0.16936(0)	0.43347(0)	0.99278(0)	1.150(0)
O ₂	(8d)	0.35150(0)	0.22609(0)	0.50331(0)	0.362(0)
O ₃	(4c)	0.06492(0)	0.09620(0)	0.25000	0.100(0)

Tableau 8: Résultats des affinements de la structure

 $Gd_{1.9}Sr_{0.1}BaCu_{0.6}Co_{0.4}O_5$ Groupe d'espace : P_{bnm} (Z = 4).

A – O	$\mathbf{y} = 0$	y = 0.2	y = 0.4	n fois
$Gd_1 / Ba_1 - O_1$	2.3060(28)	2.3130(0)	2.3570(274)	(2×)
$Gd_1 / Ba_1 - O_2$	2.4050(31)	2.3950(0)	2.3800(259)	(2×)
$Gd_1 / Ba_1 - O_2$	2.3420(30)	2.3560(0)	2.3790(258)	(2×)
$Gd_1 / Ba_1 - O_3$	2.4180(394)	2.3760(0)	2.4540(366)	(1×)
Gd_2 / Ba_2 – O_3	2.3860(329)	2.4600(0)	2.3360(324)	(1×)
Gd_2 / Ba_2 – O_1	2.3500(0)	2.3070(0)	2.2960(272)	(2×)
Gd_2 / Ba_2 – O_2	2.4140(0)	2.4190(0)	2.3920(253)	(2×)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Ba}_2-\operatorname{O}_1$	2.4160(0)	2.4410(0)	2.4040(226)	(2×)
$Ba - O_3$	2.5190(385)	2.5750(0)	2.5590(36)	(1×)
Ba – O ₃	2.8600(2)	2.8680(0)	2.8690(3)	(2×)
$Ba - O_2$	2.9330(0)	2.9380(0)	2.9090(257)	(2×)
$Ba - O_2$	3.1010(0)	3.1000(0)	3.1180(254)	(2×)
$Ba - O_1$	3.1050(0)	3.0940(0)	3.0600(258)	(2×)
$Ba - O_1$	3.2550(0)	3.2450(0)	3.2890(224)	(2×)
$Cu / Co - O_1$	1.9490(0)	2.0100(0)	1.9980(254)	(2×)
Cu / Co – O ₃	2.1830(338)	2.0800(0)	2.1640(329)	(1×)
$Cu / Co - O_2$	2.0390(0)	2.0330(0)	2.1000(254)	(2×)

<u>Tableau 9</u>

Distances interatomiques en Å pour les phases

Gd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{1-y}Co_yO₅.

A – O	distance en (Å)	n fois
$\operatorname{Gd}_1 / \operatorname{Sr}_1 - \operatorname{O}_1$	2.3320(0)	(2×)
$Gd_1 / Sr_1 - O_2$	2.3840(0)	(2×)
$Gd_1 / Sr_1 - O_2$	2.3680(0)	(2×)
$\operatorname{Gd}_1/\operatorname{Sr}_1-\operatorname{O}_3$	2.4320(0)	(1×)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Sr}_2-\operatorname{O}_3$	2.3890(0)	(1×)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Sr}_2-\operatorname{O}_1$	2.3240(0)	(2×)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Sr}_2-\operatorname{O}_2$	2.3970(0)	(2×)
$\operatorname{Gd}_2/\operatorname{Sr}_2-\operatorname{O}_1$	2.4200(0)	(2×)
$Ba - O_3$	2.5560(0)	(1×)
$Ba - O_3$	2.8680(0)	(2×)
$Ba - O_2$	2.9550(0)	(2×)
$Ba - O_2$	3.0760(0)	(2×)
Ba – O _l	3.0750(0)	(2×)
$Ba - O_1$	3.2570(0)	(2×)
Cu / Co – O ₁	1.9840(0)	(2×)
Cu / Co – O ₃	2.1410(0)	(1×)
$Cu / Co - O_2$	2.0650(0)	(2×)

Tableau 10

Distances interatomiques de la phase

Gd_{1.9}Sr_{0.1}BaCu_{0.6}Co_{0.4}O₅.
V Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques sur toutes les phases montrent une évolution continue de l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température dans la gamme[80 - 850 K].

La variation de la susceptibilité molaire corrigée du diamagnétisme des ions suit la loi de Curie-Weiss (fig 5-6); ce comportement qui diffère de celui observé pour les phases au samarium est expliqué par le fait que le Gd^{3+} qui possède un moment magnétique effectif molaire élevé (7.85µ_B) par rapport à celui du samarium, peut assurer le couplage entre les polyèdres de coordination MO₅ isolées les uns des autres dans la structure.

La substitution du Cuivre par le cobalt entraîne une légère augmentation de la susceptibilité, en effet $\mu_{Co}^{2+} = 4.8 \ \mu_B$ alors que $\mu_{Cu}^{2+} = 1.9 \ \mu_B$.



Fig. 5: Evolution de l'inverse de la suscuptibilité magnétique avec la température des phases Gd_{2-x}Ba_{1+x}Cu_{1-y}Co_yO₅.



Fig. 6: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température de la phase Gd_{1.9}Sr_{0.1}BaCu_{0.6}Co_{0.4}O₅.

<u>Réferences</u>

1/L.Barbey, N.Nguyen, and B. Raveau., journal of solide state chemistry<u>102</u>, (1993)
2/J.A.Alonso, I. Rasines, J.Rodriguez-Carvajal and J.B.Torrance., journal of solid state chemistry<u>109</u>, (1994).

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié la cristallochimie et les propriétés magnétiques des phases présentant une structure toute à fait originale de formule générale Ln₂BaMO₅.

Dans une première partie, notre étude s'est portée sur le système Sm_2O_3 –BaO –MO M(Ni, Cu) dans lequel les phases au samarium Sm_2BaNiO_5 et Sm_2BaCuO_5 ont deux structures complètement différentes. La première est caractérisée par la coordination "octaédrique" et la seconde par la coordination pyramidale des ions M^{2+} , c'est pourquoi nous nous sommes intéressés au système mixte contenant du nickel et du cuivre.

En utilisant la méthode de synthèse à pression atmosphérique des phases Sm₂BaNi_{1-x}Cu_xO₅, nous avons pu isoler les structures qui sont d'une part isotypes de la phase Sm₂BaNiO₅ pour $0 \le x \le 0.3$ et d'autre part isotypes de la phase Sm₂BaCuO₅ ($0.8 \le x \le 1$).

En effet le fait de substituer le nickel par le cuivre nous a permis d'introduire des ions du cuivre dans la structure Sm₂BaNiO₅ définie par un ensemble de chaînes d'octaèdres; ceci est assez original puisque la coordination octaédrique n'est pas une coordination usuelle du cuivre.

Les résultats obtenus ont montré que la substitution du cuivre dans le site du nickel joue un rôle important dans la distorsion des octaèdres NiO₆ ; ceux-ci sont compressés suivant l'axe a de la maille.

D'autre part la substitution du cuivre par le nickel dans la phase Sm_2BaCuO_5 montre que les polyèdres de coordination MO_5 subissent des contraintes par rapport à ceux de la phase limite; sur le plan structural, la distance $M-O_{(3)}$ qui sépare le sommet $O_{(3)}$ du polyèdre et le métal divalent diminue, par conséquent la coordination des ions Cu^{2+} n'est plus quasi-plan.

Les mesures de susceptibilité magnétique des oxydes Sm₂BaMO₅ (M=Ni, Cu) dans la gamme de température [80–850K], ont montré l'absence de la loi de Curie-Weiss, ce comportement particulier pourrait être expliqué par le fait que les cations paramagnétiques Sm³⁺ qui sont liés aux polyèdres de coordination n'introduit pas des couplages magnétiques

entre les ions de transition, à cause de leur faible valeur du moment paramagnétique molaire effectif.

Dans la seconde partie nous avons étudié la substitution d'une partie du cuivre par le cobalt, couplée à celle du gadolinium par un alcalino-terreux dans la structure Gd₂BaCuO₅ ce qui entraîne la formation d'une phase à valence mixte isotype de cette phase. L'existence d'une valence mixte est confirmée par des mesures du taux d'oxygène.

La mesure de la susceptibilité magnétique à haute température de ces phases montre un comportement de type Curie-Weiss. Ce comportement qui diffère de celui observé pour les phases au samarium est expliqué par la valeur élevée du moment paramagnétique du Gd^{3+} qui est de l'ordre 7.85 μ_B ce qui lui permet d'assurer le couplage entre les polyèdres de coordination MO₅ isolés les uns des autres dans la structure.