Oxydes de nickel et terres rares de structures perovskite et apparentées à propriétés originales

Philippe Lacorre* *chargé de recherche*

La découverte, en 1986, de supraconducteurs à haute température critique [1] a suscité un regain d'intérêt et d'effort pour l'étude et la compréhension des propriétés métalliques des oxydes de cuivre, et plus généralement des oxydes d'autres métaux de transition. Parmi ceux-ci, certains oxydes mixtes de nickel (élément voisin du cuivre dans le tableau périodique) qui ont des structures cristallines de même type que celles des cuprates supraconducteurs, perovskite ou apparentées, ont fait l'objet de nombreuses études. Cet article présente les résultats les plus significatifs de quelques unes de ces études, concernant les perovskites $RNiO_3$ et les oxydes en couches $R_4Ni_3O_{10-\delta}$ (R = terre rare).

Composés du nickel III : les perovskites $RNiO_3$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu)

Il est à noter que c'est sur des composés de cette famille que Bednorz et Müller avaient débuté leur quête de nouveaux oxydes supraconducteurs [1b], avant de s'intéresser aux cuprates synthétisés par l'équipe de B. Raveau à Caen [2]. La plupart des perovskites $RNiO_3$ (R=terre rare) sont connues depuis le début des années 70 [3]. Tous ces composés, sauf $LaNiO_3$ qui adopte la symétrie rhomboédrique, présentent une distorsion orthorhombique (groupe d'espace Pbnm, *figure 1*) par rapport à la structure perovskite idéale cubique. La nature des distorsions observées dans des structures de type perovskite dépend, entre autres, de l'encombrement stérique des cations et anions du réseau cristallin. Goldschmidt [4] a défini, à partir des rayons ioniques, un facteur de tolérance

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

qui permet de déterminer dans quel domaine une structure

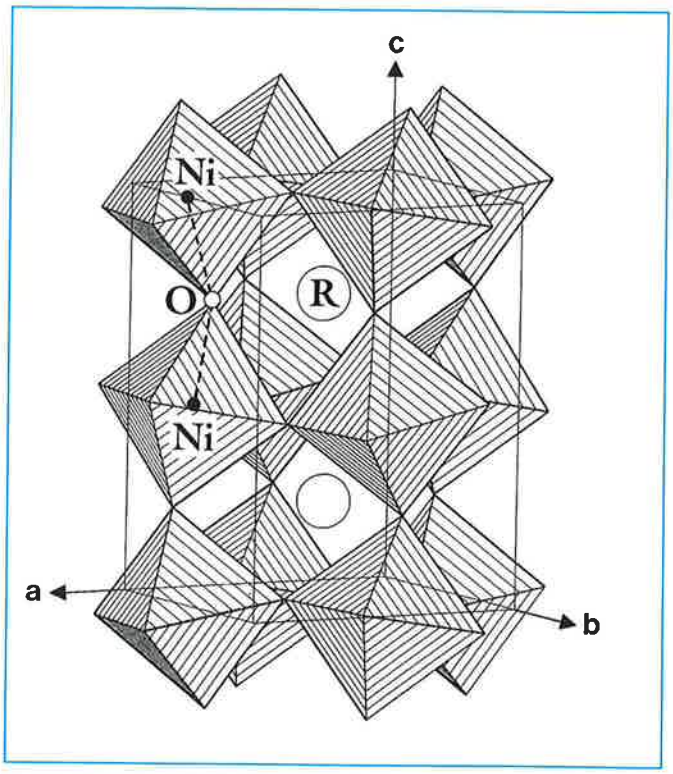

Figure 1 - **Distorsion orthorhombique de la structure perovskite, adoptée par les nickelates $RNiO_3$, ou R est une terre rare autre que le lanthane. La petite taille de la terre rare induit une distorsion de la charpente octaédrique, avec des angles Ni-O-Ni différents de 180°.**

ABX_3 de type perovskite peut exister (0,75<t<1), ainsi que le type de distorsion. Pour t=1, la structure est idéale, de symétrie cubique. Lorsque t est inférieur à 1, mais proche de 1, la distorsion est rhomboédrique : c'est le cas de $LaNiO_3$. Si t est plus petit, comme dans $RNiO_3$ avec R=Pr-Lu, la distorsion est de type orthorhombique et d'autant plus marquée que t est plus faible, donc le rayon de R est plus petit. La diminution du rayon de la terre rare s'accompagne donc d'un accroissement de la distorsion de la structure caractérisée par une diminution de l'angle Ni-O-Ni.

Mis à part $LaNiO_3$, préparé sous pression atmosphérique et bien connu pour son comportement métallique (paramagnétisme de Pauli [5]), les propriétés physiques des autres membres de la série étaient très mal connues jusqu'à ces dernières années, probablement en raison des conditions extrêmes de synthèse (à 900 °C sous 60 kbar d'oxygène). Les

* Prix 1993 de la division Chimie du solide de la Société Française de Chimie.
Laboratoire des fluorures, URA CNRS 449, Université du Maine, 72017 Le Mans Cedex. Tél. : 43.83.33.50. Fax : 43.83.35.06.

courbes de susceptibilité magnétique de $YNiO_3$ et $LuNiO_3$ laissaient cependant supposer l'existence d'un ordre antiferromagnétique à basse température dans ces composés, et donc une localisation électronique [3]. Le passage d'un comportement métallique à un comportement plus isolant en réduisant le rayon ionique de la terre rare de R=La à R=Y rendait intéressante l'étude des propriétés électriques des composés de terre rare à rayon ionique intermédiaire [6].

De fait, il s'est avéré possible de préparer les premiers membres de la série (R = Pr pour la première fois, Nd, Sm, Eu), sous une pression d'oxygène beaucoup plus modérée (~150 bar) à 1000 °C, en partant de nitrates décomposés thermiquement. Ces conditions de synthèse plus accessibles ont permis l'obtention de produits en quantité suffisante (plusieurs grammes) pour autoriser une étude approfondie des propriétés structurales et physiques de ces matériaux.

Propriétés électriques

Les mesures de conductivité électrique ont révélé un comportement thermique très intéressant de ces composés: la présence d'une transition abrupte métal/isolant à des températures d'autant plus élevées que le rayon de la terre rare est plus petit (135 K, 201 K, 403 K pour R=Pr, Nd, Sm, respectivement [7] (*figure 2a*).

Ce comportement s'interprète naturellement dans le cadre d'un modèle introduit par Zaanen, Sawatsky et Allen (modèle ZSA [8]) pour rendre compte des propriétés métalliques observées pour certains oxydes de métaux de transition, par exemple. Selon ce modèle, deux paramètres énergétiques U et Δ déterminent la conduction électrique de ces matériaux. Ils représentent l'écart énergétique entre l'orbitale inoccupée du cation métallique d'énergie la plus basse et l'orbitale occupée du même cation d'énergie la plus haute d'une part (paramètre U), et l'écart énergétique entre la même orbitale cationique inoccupée et les orbitales 2p pleines de l'oxygène d'autre part (paramètre Δ). La valeur de ces paramètres dépend donc des positions relatives de ces orbitales. Si U (ou Δ) est nul, ou inférieur à une valeur critique de l'ordre de la largeur de bande W, le recouvrement des orbitales pleines et vides autorise le transfert électronique, et le composé doit être conducteur. Selon ce modèle, deux types de conducteurs électriques peuvent donc exister : les conducteurs à faible U, pour lesquels le chemin de conduction ne concerne que les cations métalliques, et les conducteurs à faible Δ, pour lesquels l'oxygène participe également au chemin de conduction. Si U et Δ sont tous deux supérieurs à W, le composé doit être isolant, de type transfert de charge si Δ<U, ou de type Mott-Hubbard si Δ>U.

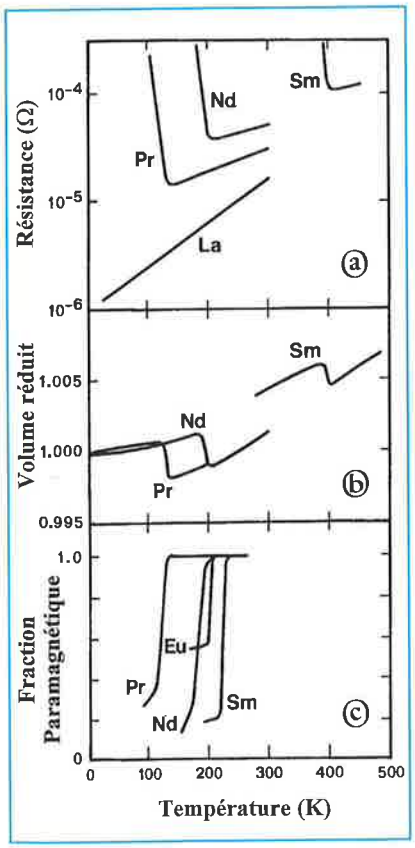

Figure 2 - **Évolution thermique des propriétés physiques de $RNiO_3$ (R= La, Pr, Nd, Sm, Eu), d'après [14] : a) résistance électrique, b) volume de maille réduit, c) fraction paramagnétique mesuré par μ^+SR.**

Une manière simple d'estimer les valeurs de U et Δ consiste à se placer dans le cadre d'un modèle purement ionique, et de calculer l'énergie nécessaire pour transférer un électron d'un site métallique au site métallique voisin (paramètre U) ou d'un oxygène au site métallique voisin (paramètre Δ) [9]. Ce calcul fait intervenir l'énergie d'ionisation de l'oxygène O^{2-}, l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation du cation métallique, dont les valeurs sont normalement connues et répertoriées, ainsi que les potentiels de site de Madelung et un terme d'attraction coulombienne qui peuvent être déterminés à partir de la structure cristalline du composé. Des calculs de ce type [9] ont été entrepris pour un certain nombre d'oxydes d'éléments de transition, métalliques ou isolants, dont en particulier les perovskites $RNiO_3$. Le résultat est présenté sur la *figure 3*, sous la forme d'un diagramme U-Δ. On note que les

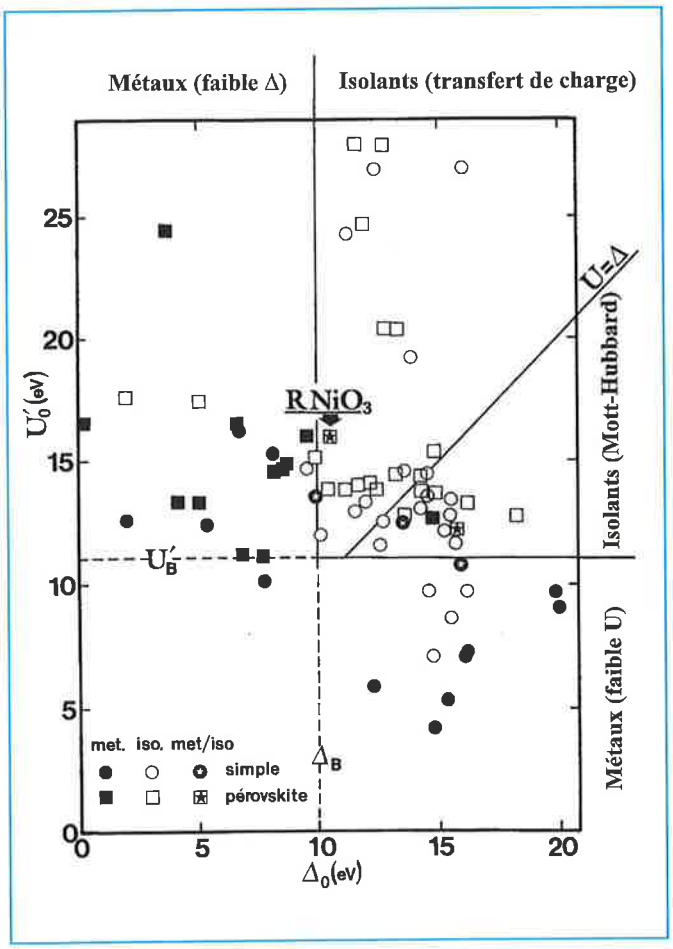

Figure 3 - **Positionnement, dans un diagramme U'_0-Δ_0 de type ZSA, des points représentatifs d'une série d'oxydes métalliques, isolants ou présentant une transition métal/isolant, dont les coordonnées ont été calculées à partir d'un modèle ionique simple (d'après [9], voir texte). Le point représentatif des perovskites $RNiO_3$ se situe à la frontière entre domaines métallique et isolant de type transfert de charge.**

oxydes isolants et métalliques se répartissent effectivement dans les zones du diagramme correspondantes, à quelques exceptions près. De plus, les composés présentant des transitions métal/isolant se situent dans des régions intermédiaires. Cette étude montre donc la justesse du modèle ZSA pour l'interprétation des propriétés métalliques des oxydes. De plus elle fournit, grâce à un modèle ionique élémentaire pouvant servir de point de départ pour des études plus raffinées incluant divers termes correctifs, une manière simple d'évaluer les grandeurs énergétiques fondamentales qui contrôlent ces propriétés.

L'exemple des perovskites $RNiO_3$ est caractéristique, puisque leur point représentatif dans le diagramme se situe juste à la frontière Δ_B entre isolants de type transfert de charge et conducteurs de type faible Δ. L'influence de la terre rare R sur la position du point représentatif dans le diagramme est minime. Par contre, le paramètre W de largeur de bande en dépend. En effet, la distorsion du réseau perovskite occasionnée par une diminution du rayon de la terre rare entraîne une diminution de l'angle Ni-O-Ni (*figure 1*), qui contrôle le recouvrement des orbitales de l'oxygène et du nickel : le recouvrement est d'autant plus important que cet angle est proche de 180°, et il diminue lorsque l'angle décroît. Ce comportement est équivalent à une diminution de la largeur de bande W, et donc de la valeur de la frontière Δ_B entre métal et isolant. On peut ainsi penser que, pour $LaNiO_3$, Δ_B est suffisamment élevée pour inclure ce composé dans la zone métallique. Lorsque l'on remplace le lanthane par une terre rare plus petite, la distorsion orthorhombique du réseau perovskite entraîne une diminution de W, et corrélativement de Δ_B, laissant le point représentatif de $RNiO_3$ en deçà de Δ_B, dans la zone «isolant à transfert de charge» du diagramme. La substitution du lanthane par une terre rare plus petite entraîne donc l'apparition d'un «gap» de type transfert de charge entre orbitales 2p pleine de l'oxygène et orbitale vide du nickel, le composé devenant isolant ou semi-conducteur.

Des études complémentaires de diffraction neutronique à basse température (ILL Grenoble), puis de diffraction X à haute température (Laboratoire des fluorures) ont montré que la transition électrique s'accompagne d'une légère, mais abrupte et nette augmentation du volume de maille d'environ 0,2 % à la transition vers l'état isolant (*figure 2b*), due à une augmentation d'environ 0,004 Å des distances Ni-O durant la localisation électronique [10]. La charpente perovskite de la structure réagit à cette variation par une légère rotation des octaèdres $[NiO_6]$, qui n'en modifie pas la symétrie orthorhombique.

Propriétés magnétiques

L'étude de diffraction neutronique à basse température a également montré que la transition métal→isolant s'accompagne, dans $PrNiO_3$ et $NdNiO_3$, d'une brusque mise en ordre du moment du nickel III (spin faible) selon une structure magnétique totalement inédite pour une perovskite [11]. La périodicité magnétique implique un quadruplement de tous les paramètres par rapport à la sous-maille pseudo-cubique de base (vecteur de propagation k = (1/2, 0, 1/2) par rapport à la maille orthorhombique). La structure magnétique est constituée de doubles rubans en zigzag de spins en arrangement

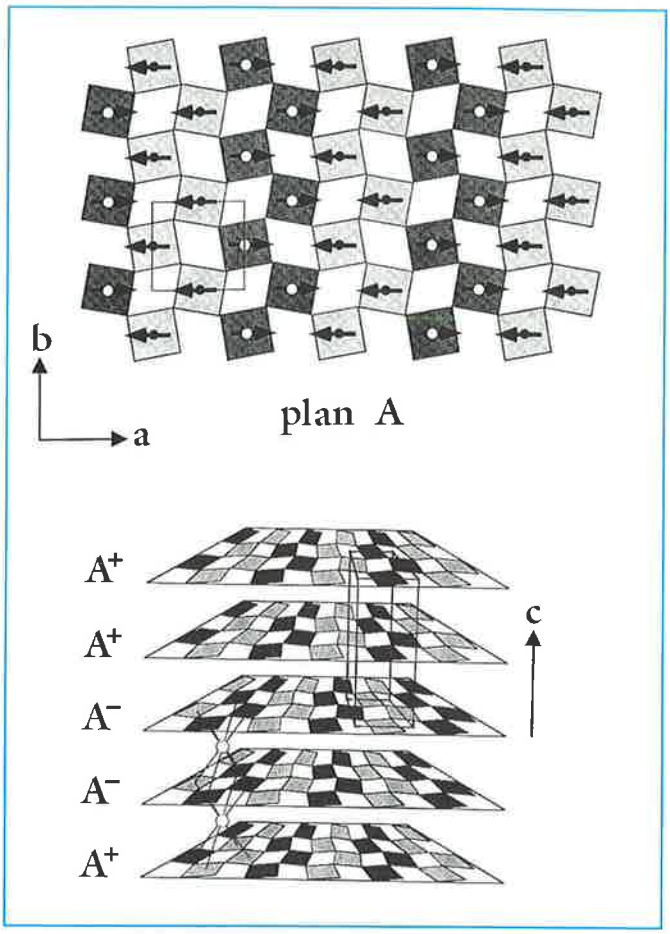

Figure 4 - **Structure magnétique du sous-réseau de nickel dans $PrNiO_3$ et $NdNiO_3$ (d'après [11]). Les carrés gris clair et gris foncé schématisent des orientations opposées de spins. La maille cristalline est représentée, ainsi que les environnements magnétiques différents de la terre rare, suivant que celle-ci est située entre deux plans identiques ou opposés des spins de nickel.**

ferromagnétique, couplés AF avec les rubans voisins (*figure 4*, haut). La structure magnétique peut être décrite comme la superposition suivant l'axe c de deux types de plans A^+ et A^- (avec spins de direction opposée à ceux de A^+) dans l'ordre $A^+A^+A^-A^-A^+A^+A^-A^-$... (*figure 4*, bas). Un tel arrangement ne correspond à aucune configuration magnétique répertoriée jusqu'à présent sur un réseau perovskite. La coexistence d'interactions F et AF suggère l'existence d'un superréseau orbital, résultant de la levée de dégénérescence de l'état $t_{2g}^6 e_g^1$ du Ni^{III} due à des corrélations électroniques. Cependant, la distorsion de l'octaèdre de coordination du nickel occasionnée par cette levée de dégénérescence doit être trop faible pour être mise en évidence par les techniques de diffraction actuelles.

Dans $PrNiO_3$, l'ion Pr^{3+} ne s'ordonne pas magnétiquement, en raison de l'état singulet de ce cation. Par contre, dans $NdNiO_3$, les cations Nd^{3+} s'ordonnent magnétiquement en dessous de 20 K, au moins partiellement. La faiblesse des interactions antiferromagnétiques Nd-Ni par rapport aux interactions Ni-Ni explique en partie l'importante différence de température d'ordre entre les deux sous-réseaux magnétiques. D'autre part, la structure magnétique très particulière du sous-réseau du nickel induit un arrangement original des spins du néodyme, par comparaison avec des composés plus conventionnels comme Nd_2NiO_4, par exemple [12]. Dans $NdNiO_3$, la moitié des cations Nd^{3+} s'ordonne tandis que l'autre moitié

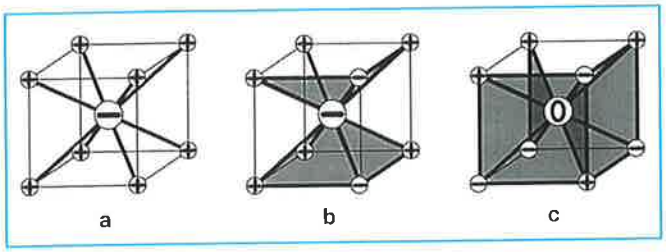

Figure 5 - **Schéma d'interactions magnétiques de superéchange à l'intérieur d'une cage de type perovskite. Les traits fin et épais représentent des interactions ferro- et antiferromagnétiques, respectivement. Trois cas de figures plus ou moins frustrés ont été représentés (les plaquettes triangulaires frustrées sont grisées) : a) cas non frustré, hypothétique ; b) 4 plaquettes triangulaires sur 12 sont frustrées (cas de Nd entre A^+A^+ ou A^-A^- dans $NdNiO_3$, Nd s'ordonnant magnétiquement) ; c) 8 plaquettes triangulaires sur 12 sont frustrées (cas de Nd entre A^+A^- dans $NdNiO_3$, Nd ne s'ordonnant pas magnétiquement).**

reste désordonnée, au moins jusqu'à 1,5 K. L'élément déterminant est ici l'environnement magnétique du néodyme. Or deux cas de figure se produisent (*figure 4*, bas) : le néodyme peut se trouver entre deux couches magnétiques identiques du sous-réseau de nickel (A^+A^+ ou A^-A^-) ou entre deux couches différentes (A^+A^-). Dans le premier cas, le champ d'échange vu par le néodyme a une composante non nulle, impliquant une mise en ordre magnétique à basse température, dans le second cas, la composante est nulle et le néodyme ne peut s'ordonner magnétiquement. Une autre manière de considérer le problème est de raisonner en terme de frustration magnétique. Le néodyme participe, avec ses huit voisins nickel, à 12 cycles (plaquettes) triangulaires d'interactions soit ferromagnétiques, soit antiferromagnétiques. Dans un cas purement hypothétique où toutes les interactions Ni-Ni seraient ferromagnétiques (*figure 5a*), aucune des plaquettes triangulaires ne serait frustrée (car elles contiendraient toutes un nombre pair d'interactions AF : deux). Dans $NdNiO_3$, si Nd se trouve entre couches identiques (A^+A^+ ou A^-A^-), 4 des 12 plaquettes sont frustrées (*figure 5b*), et si Nd se situe entre couches différentes (A^+A^-), 8 plaquettes sur 12 sont frustrées (*figure 5c*). Or il est bien connu que, d'une manière générale, la frustration abaisse la température d'ordre magnétique. C'est ce que l'on observe effectivement lors de simulations numériques des deux cas de figure précédents, simulations effectuées à l'aide du programme MCMAG [13] : la température d'ordre magnétique du néodyme est d'autant plus basse que la frustration est plus importante, le moment du néodyme ne s'ordonnant pas dans le cas le plus frustré (*figure 6*). Ce résultat est en très bon accord avec les mesures de thermodiffractométrie neutronique [11].

Des mesures de rotation de spin de muons positifs (*figure 2c*) à TRIUMF (Canada) et de calorimétrie différentielle (DSC) ont permis de préciser [14] le diagramme de phase électrique/magnétique de $RNiO_3$ (*figure 7*). La transition magnétique, qui est corrélée à (induite par) la transition électrique dans $PrNiO_3$ et $NdNiO_3$, en est dissociée dans $SmNiO_3$ et $EuNiO_3$.

Une série d'expériences de spectroscopie d'absorption X [15] a confirmé l'état trivalent du nickel dans ces composés, contrairement à ce qui est observé dans les composés dopés $Li_xNi_{1-x}O$ [16] et $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ [17]. Elles ont montré le caractère partiellement covalent du nickel III dans $RNiO_3$, cela même dans l'état isolant. Cependant, des ambiguïtés subsistent dans l'interprétation de certains de ces résultats.

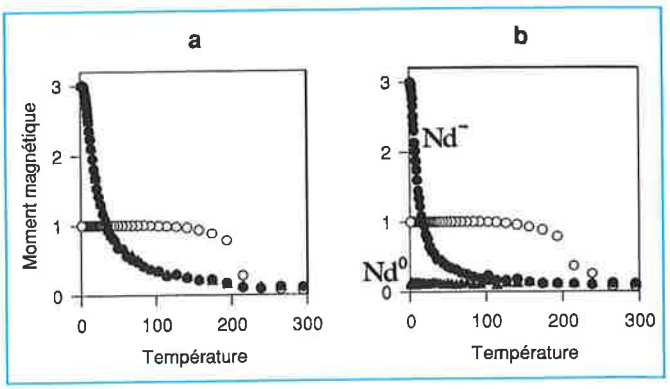

Figure 6 - **Résultats de simulations (programme MCMAG [13], sur Silicon Graphics Indigo) de la mise en ordre magnétique des ions A (ou terre rare R, en noir) et B (ou nickel, en blanc) d'une perovskite ABX_3 : a) cas non frustré (topologie correspondant à la *figure 5a*) ; b) cas frustré, correspondant à la situation rencontrée dans NdNiO3. Nd^- et Nd^0 correspondent aux situations décrites aux *figures 5b* et *5c*, respectivement.**
Paramètres des simulations : interactions B-B (Ni-Ni) = ± 50 K, interactions A-B (Ni-Nd) = -0,5 K, interactions B-B = 0,moments A (Ni) = 1μB, moments B (Nd) = 3μB, type Ising,échantillon de 256 unités formulaires ABX_3 ; 600 cycles Monte-Carlo par température.

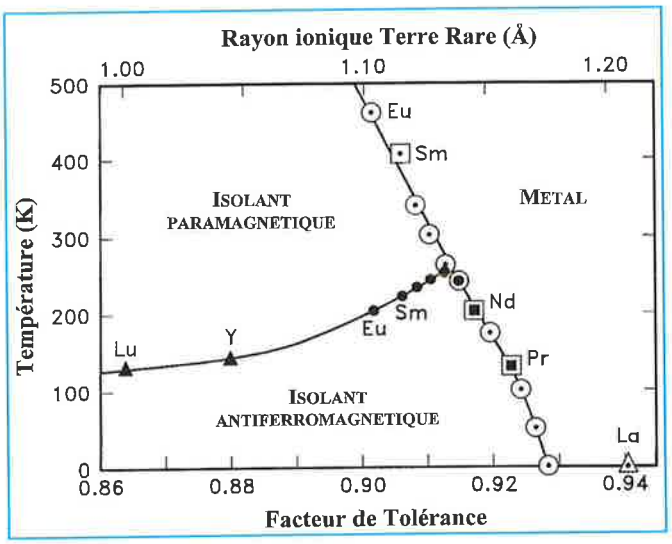

Figure 7 - **Diagramme de phase électrique/magnétique de $RNiO_3$ en fonction du facteur de tolérance (facteur de Goldschmidt) ou, de manière équivalente, du rayon ionique de la terre rare R (d'après [14], les données étant extraites de [3,7,14]).**

D'autres travaux effectués dans divers laboratoires européens et américains afin de mieux cerner les propriétés de ces composés, ont fait l'objet de publications. A signaler, par exemple, l'étude des propriétés de transport et de l'hystérèse à la transition M/I dans $PrNiO_3$ [18,19], ou du comportement électrique sous pression de quelques membres de la série [20,21]. Ces études montrent le caractère électronique des porteurs dans ces composés, ainsi que la vulnérabilité de la transition métal/isolant qui peut être supprimée par l'application de pressions modérées (disparition de la phase isolante).

Composés du nickel (+1, +2, +3) : les oxydes $R_4Ni_3O_{10-\delta}$ (R = La, Pr, Nd, δ = 0, 1, 2)

Deux caractéristiques structurales des oxydes de cuivre supraconducteurs sont, d'une part, la bidimensionalité du

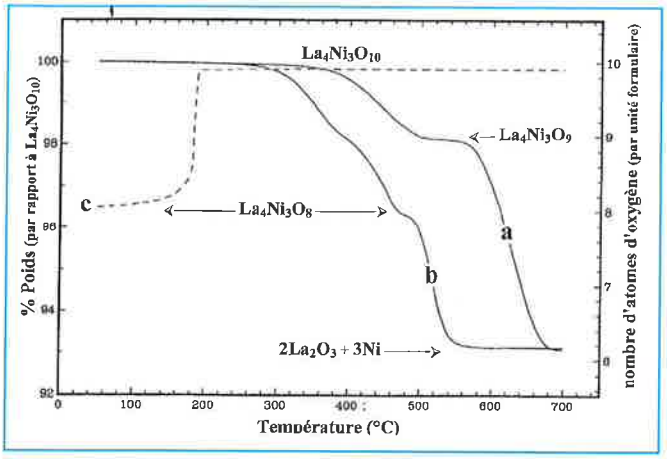

Figure 8 - **Analyse thermogravimétrique de $La_4Ni_3O_{10}$ sous hydrogène (a) et hydrogène dilué (b), et de $La_4Ni_3O_8$ sous oxygène (c) (d'après [24]).**

réseau de cuivre supraconducteur, d'autre part la coordinence des atomes de cuivre, inférieure ou égale à 6. De plus, dans les supraconducteurs dopés trous, le cuivre se trouve dans un degré d'oxydation mixte +2/+3 et une configuration électronique d^9/d^8. Afin de tester le rôle prépondérant du cuivre dans l'apparition de la supraconduction, une idée consiste à essayer de stabiliser des oxydes de nickel à valence mixte Ni^{+1}/Ni^{+2} (d^9/d^8 donc isoélectronique de Cu^{+2}/Cu^{+3}) avec des structures similaires à celles des cuprates supraconducteurs dopés-trous. Les composés $R_4Ni_3O_{10}$, de la série type Ruddlesden-Popper [22] à triple couche perovskite et valence mixte Ni^{+2}/Ni^{+3} [23], semblaient de bons précurseurs, leur réduction pouvant entraîner une diminution à la fois du degré d'oxydation du nickel et de sa coordinence (comme dans les supraconducteurs au cuivre). De fait [24], la réduction de ces composés (R=La, Pr, Nd) sous hydrogène à basse température (*figure 8*) entraîne la perte de deux atomes d'oxygène par unité formulaire (avec palier intermédiaire pour R=La). Cette réduction s'accompagne d'une diminution drastique de l'axe cristallographique d'empilement des couches d'environ 2 Å. Une étude par diffraction des rayons X a permis de montrer que les atomes partants sont les deux oxygènes apicaux de part et d'autre du plan NiO_2 central d'un triple feuillet (*figure 9*). Corrélativement, les deux oxygènes apicaux restants migrent au cours de la réduction, laissant le nickel (en valence mixte +1/+2) en coordinence 4.

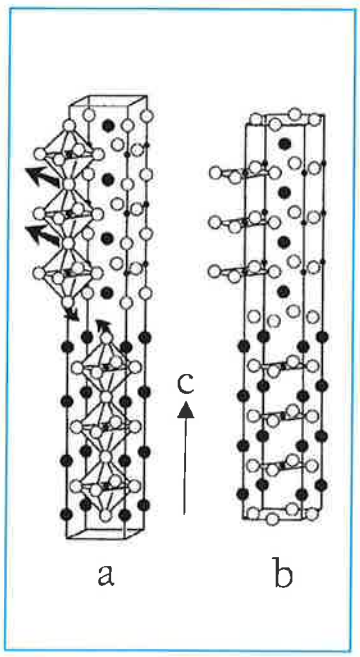

Figure 9 - **Structure cristalline de $R_4Ni_3O_{10}$ (a) et de $R_4Ni_3O_8$ (b), avec R = La, Pr, Nd. La réduction a entraîné le départ des oxygènes apicaux de la couche perovskite centrale, et la migration des oxygènes apicaux extérieurs de la triple couche.**

La structure de $R_4Ni_3O_8$ est donc constituée d'un empilement de triples couches [NiO_2] avec nickel en coordinence plan carré, les atomes d'oxygène formant un empilement cubique distordu comme dans la structure fluorine. De la même manière que $R_4Ni_3O_{10}$ est membre de la série de Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $R_4Ni_3O_8$ peut être considéré comme membre d'une nouvelle série structurale $A_{n+1}B_nO_{2n+2}$. En fait, on peut être tenté de regrouper ces deux familles structurales en une «superfamille» de formulation $A_{n+1}B_nO_{(2+p)n+(2-p)}$, où n représente le nombre de couches BO_2 superposées successives, et p la présence (p=1) ou l'absence (p=0) d'atomes d'oxygène apicaux (*figure 10*). Chaque membre de cette superfamille peut alors être désigné par le couple (n, p) correspondant. Les deux membres origine de cette double série, (1, 0) et (1, 1), ont même formulation A_2BO_4 et ne sont autres que les structures T' et T, prototypes des supraconducteurs monocouche au cuivre, dopés électrons et trous, respectivement. La série de Ruddlesden-Popper (n, 1) se rencontre dans plusieurs métallates de terres rares et d'alcalino-terreux. Ces composés à nombre fini de couches perovskites successives sont d'autant plus difficiles à obtenir que n est plus élevé, et pour $n \geq 4$, le nombre de défauts observés devient important [25]. L'autre membre limite de cette série (∞,1) est la très fameuse structure perovskite évoquée précédemment. Son vis-à-vis dans la série (n, 0) est (∞, 0), la structure communément appelée «infinite layer», dont des représentants ont été isolés dans les cuprates

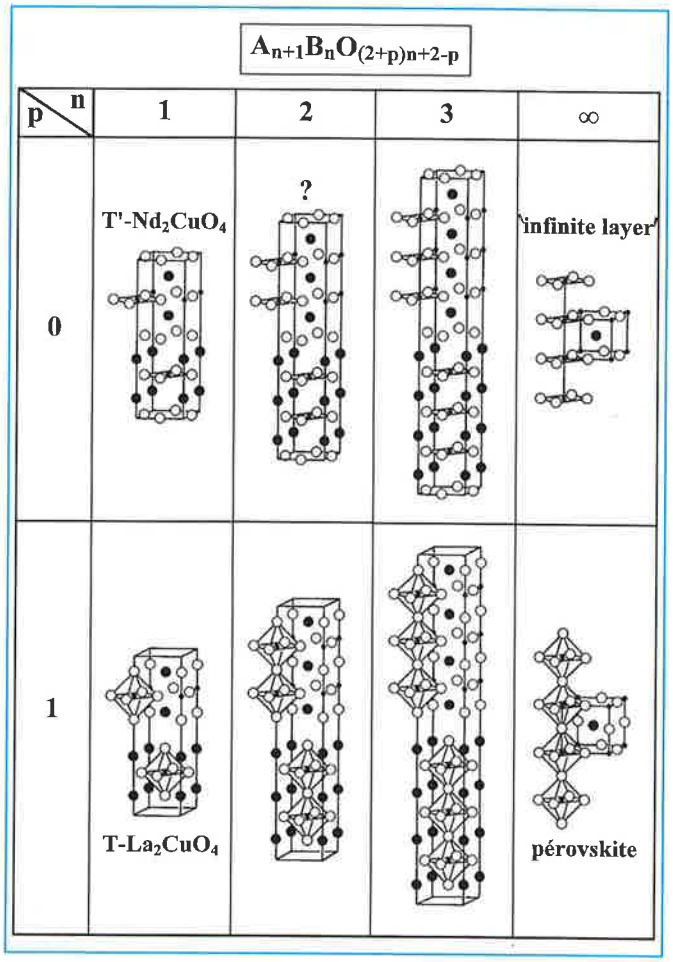

Figure 10 - **Classification des oxydes en couches, en fonction du nombre n de couches superposées BO_2 insérées entre deux tranches AO, et du type des couches p (p = 0 : couches plan carré; p = 1 : couches perovskite).**

$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ [26] et $Sr_{1-x}R_xCuO_2$ (R=Pr,Nd) [27] et le nickelate $LaNiO_2$ [28]. La structure (2, 0) n'a pour le moment pas encore été observée. Il est à noter cependant qu'une formulation identique à (2, 0) est adoptée par le composé $La_2SrCu_2O_6$ [29], mais sa structure se caractérise par l'existence d'oxygènes apicaux participant au polyèdre de coordination du cuivre (coordinence pyramidale). Les tentatives de réduction de $La_3Ni_2O_7$ (2, 1) n'ont conduit qu'à une réduction partielle $0 < p < 1$ [24, 30]. D'une manière générale, des valeurs intermédiaires de p comprises entre 0 et 1 sont possibles pour tous les membres de la série, avec lacunes plus ou moins ordonnées sur le réseau d'oxygène (comme, par exemple, dans les perovskites réduites $ABO_{2,5}$ ou dans le composé à couche triple $La_4Ni_3O_9$ évoqué précédemment (p=0,5)). Finalement, mis à part les composés limites n=1 et n=∞, les seuls membres de la série (n, 0) connus jusqu'à présent sont les nickelates $R_4Ni_3O_8$ (n = 3).

Le passage de $R_4Ni_3O_{10}$ à $R_4Ni_3O_8$ est réversible par réduction/oxydation sous hydrogène/oxygène (*figure 8*). Tous ces composés sont de couleur noire. Les formes oxydées $R_4Ni_3O_{10}$ (R=La, Pr, Nd) ont un comportement métallique, avec un accident déjà signalé [31] dans la courbe de conduction électrique vers 150 K. Les composés réduits $R_4Ni_3O_8$ sont semi-conducteurs. Ils sont stables à l'air à température ambiante.

Conclusion

L'utilisation de méthodes de synthèse autres que les méthodes standard de la chimie du solide permet l'obtention de matériaux à structures et propriétés inhabituelles. Les résultats des études sur les oxydes de nickel, qui ont été résumées dans cet article, en fournissent deux exemples. On peut noter que les composés ayant fait l'objet de ces études sont des oxydes binaires de formulation très simple ($RNiO_3$ et $R_4Ni_3O_8$), et cela laisse quelque espoir qu'un champ non négligeable reste encore à explorer.

Parallèlement, l'étude des nickelates présentés ici doit être poursuivie. Dans la famille des perovskites $RNiO_3$, un des points importants restant à éclaircir concerne l'origine de la structure magnétique très particulière de $PrNiO_3$ et $NdNiO_3$. Dans ces composés, la transition métal/isolant qui induit la transition magnétique pourrait jouer un rôle non négligeable dans la nature de l'ordre magnétique. Si c'est effectivement le cas, un ordre magnétique différent, plus conventionnel, devrait être observé dans les composés pour lesquels transition électrique et transition magnétique sont dissociées, les perovskites de terres rares de rayon ionique inférieur, comme $SmNiO_3$, $EuNiO_3$ ou $YNiO_3$. Le problème est alors double : d'une part, la synthèse de ces composés est d'autant plus difficile que le rayon ionique de la terre rare est petit, d'autre part les isotopes naturels de ces terres rares absorbent considérablement les neutrons, or la diffraction neutronique est la technique de choix pour la détermination des structures magnétiques. Une solution à ce dernier problème réside en l'utilisation d'oxydes de ^{154}Sm et ^{153}Eu, les isotopes de ces éléments qui absorbent le moins les neutrons. Une étude par diffraction neutronique des composés $^{154}SmNiO_3$ et $^{153}EuNiO_3$ est actuellement en cours [32]. Une étude des phases $R_4Ni_3O_{10-\delta}$ par diffraction neutronique et microscopie électronique est également en cours [33].

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement tous les collègues qui ont participé, à titres divers, à l'accomplissement de ces travaux, et plus particulièrement le Professeur G. Férey (Laboratoire des Fluorures), ainsi que M. A.I. Nazzal et le docteur J.B. Torrance, du Laboratoire de recherche d'IBM Almaden (San José, Californie) où ces études ont été initiées lors d'un stage postdoctoral.

Références

[1] a) Bednorz J.G., Müller K.A. , *Z. Phys. B*, **1986**, *64*, p. 189. b) Bednorz J.G., Müller K.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, p. 335.
[2] Michel C., Er-Rakho L., Raveau R., *Mater. Res Bull*, **1985**, *20*, p. 667.
[3] Demazeau G., Marbeuf A., Pouchard M. , Hagenmuller P. , *J. Solid State Chem.*, **1971**, *3*, p. 582.
[4] Goldschmidt V.M., *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII*, **1927/28**.
[5] Goodenough J.B., Raccah P.M. , *J. Appl. Phys.*, **1965**, *36*, p. 1031.
[6] Vassiliou J.K., Hornbostel M., Ziebarth R., Disalvo F.J., *J. Solid State Chem.*, **1989**, *81*, p. 208.
[7] Lacorre P., Torrance J.B., Pannetier J., Nazzal A.I., Wang P.W., Huang T.C., *J. Solid State Chem.*, **1991**, *91*, p.225.
[8] Zaanen J., Sawatzky G.A., Allen J.W., *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, p. 418.
[9] Torrance J.B., Lacorre P., Asavaroengchai C., Metzger R.M. , *J. Solid State Chem.*, **1991**, *90*, p.168 ; *Physica C*,**1991**, *182*, p. 351.
[10] Garcia-Muñoz J.L., Rodriguez-Carvajal J., Lacorre P., Torrance J.B., *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, p. 4414.
[11] Garcia-Muñoz J.L., Rodriguez-Carvajal J., Lacorre P., *Europhys. Lett.*, **1992**, *20*, p.241 ; *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*, p. 978.
[12] Rodriguez-Carvajal J., Fernandez-Diaz M.T., Martinez J.L., Fernandez F., Saez-Puche R., *Europhys. Lett.*, **1990**, *11*, p. 261.
[13] Lacorre P., Pannetier J., *J. Magn. Magn. Mat.*, **1987**, *71*, p.63.
[14] Torrance J.B., Lacorre P., Nazzal A.I., Ansaldo E.I., Niedermayer Ch., *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, p.8209.
[15] Medarde M., Fontaine A., Garcia-Muñoz J.L., Rodriguez-Carvajal J., de Santis M., Sacchi M., Rossi G., Lacorre P., *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, p. 14975.
[16] Kuiper P., Kruizinga G., Ghijsen J., Sawatzky G.A., Verweij H., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *62*, p.221.
[17] Kuiper P., Van Elp J., Sawatzky J.G.A., Fujimori A., Hosoya S., Leew D.M., *Phys. Rev. B*, **1991**, *44*, p. 4570.
[18] Granados X., Fontcuberta J., Obradors X., Torrance J.B., *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, p. 15683.
[19] Xu X.Q., Peng J.L., Li Z.Y., Ju H.L., Greene R.L., *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, p.1112.
[20] Obradors X., Paulius L., Maple M.B., Torrance J.B., Nazzal A.I., Fontcuberta J., Granados X., *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, p. 12353.
[21] Canfield P.C., Thompson J.D., Cheong S-W., Rupp L.W., *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, p. 12357.
[22] Ruddlesden S.N., Popper P., *Acta Crystallogr.*, **1958**, *11*, p. 54.
[23] Seppänen M., *Scand. J. Metall.*, **1979**, *8*, p. 191.
[24] Lacorre P., *J. Solid State Chem.*, **1992**, *97*, p. 495.
[25] Drennan J., Tavares C.P., Steele B.C.H., *Mat. Res. Bull.*, **1982**, *17*, p. 621.
[26] Siegrist T., Zahurak S.M.,Murphy D.W., Roth R.S., *Nature*, **1988**, *334*, p.231.
[27] Smith M.G., Manthiram A., Zhou J., Goodenough J.B., Markert J.T., *Nature*, **1991**, *351*, p.549.
[28] Levitz P., Crespin M., Gatineau L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1983**, *79*, p.1195.
[29] NGuyen N., Er-Rakho L., Michel C., Choisnet J., Raveau B., *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, p. 891.
[30] Zhang Z., Greenblatt M., Goodenough J.B., *J. Solid State Chem.*, **1994**, *108*, p. 402.
[31] Tkalich A.K., Glazkov V.P., Somenkov V.A., Shil'shtein S.Sh., Sverkhprovodimost' (KIAE), **1991**, *4*, p.2380. *Superconductivity*, **1991**, *4*, p. 2280.
[32] En collaboration avec J. Rodriguez-Carvajal (LLB Saclay) et V. Trounov (Institut de Physique Nucléaire, Gatchina).
[33] En collaboration avec J. Rodriguez-Carvajal (LLB Saclay) et R. Retoux (URA CNRS 449).