

Sur de Nouveaux Composés Oxygénés du Cobalt +III Dérivés de la Perovskite

GÉRARD DEMAZEAU, MICHEL POUCHARD
ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France.

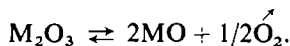
Received May 9, 1973

TCoO₃ phases where T is a rare earth (T = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) have been prepared under high oxygen pressure. LaCoO₃ is trigonal (space group R $\bar{3}c$, D_{3d}⁵). NdCoO₃ is pseudo-tetragonal with the orthorhombic symmetry and the GdFeO₃ type structure as the following TCoO₃ phases. Crystallographic investigations at high temperature, magnetic and electric measurements on YCoO₃ and LuCoO₃ characterize a transition from the low spin to the high spin state of cobalt +III.

Les phases TCoO₃ où T est une terre rare (T = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ont été préparées sous haute pression d'oxygène. LaCoO₃ est rhomboédrique (groupe d'espace R $\bar{3}c$, D_{3d}⁵). NdCoO₃ est orthorhombique pseudoquadratique (groupe d'espace Pbnm, V_h¹⁶). Il est de type GdFeO₃ comme les phases TCoO₃ suivantes. L'étude radiocristallographique à haute température et les études magnétiques et électriques effectuées sur les phases YCoO₃ et LuCoO₃ mettent en évidence le passage progressif du cobalt trivalent d'un état de spin faible à un état de spin fort.

La formation des phases TMO₃ où T³⁺ est une terre rare et M³⁺ un ion trivalent d'un élément de transition (M = Co, Ni, Cu) dépend de deux facteurs principaux: la stabilité du degré d'oxydation +III de l'élément M au sein d'un réseau oxygéné d'une part et la stabilité du réseau cristallin de la phase TMO₃ d'autre part.

Dans le cas d'un oxyde M₂O₃ la stabilité du degré d'oxydation dépend de la valeur de l'énergie libre ΔG de la réaction:



L'oxyde Co₂O₃ a été récemment préparé par Chenavas, Joubert et Marezio (1) sous haute pression, alors que nos essais de préparation d'oxydes Ni₂O₃ ou Cu₂O₃ se sont révélés infructueux. L'existence de l'oxyde Co₂O₃ implique que le degré +III du cobalt est plus stable que ceux du nickel et du cuivre. Elle est liée aux potentiels d'ionisation croissants de ces éléments. Cette stabilité relative explique l'obtention sous faible pression d'oxygène de nombreux composés oxygénés du cobalt +III tels que Co₃O₄, MCo₂O₄ (M = Mg, Ni, Zn) (2, 3), La₂Li_{0.50}Co_{0.50}O₄ (4), Sr₂CoSbO₆ (4), Ba₂CoTaO₆ (5), alors que les

composés oxygénés du nickel +III et du cuivre +III sont relativement rares et plus difficiles à préparer.

La stabilité du réseau cristallin joue également un rôle important. Les phases TMO₃ possèdent une structure dérivée de la perovskite. Lorsque le facteur de tolérance de Goldschmidt t décroît, la déformation structurale qui en résulte entraîne une diminution de l'énergie de réseau. Cette remarque peut expliquer que les phases TCoO₃ où T = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er (6-10) et LaNiO₃ (11) ont pu être préparées à pression ordinaire, alors que la synthèse des phases TNiO₃ où T = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (12) et LaCuO₃ (13) nécessite une pression d'oxygène élevée.

Nous avons donc pensé qu'il était possible de préparer sous haute pression l'ensemble des phases TCoO₃ où T est une terre rare.

Méthode de Préparation

L'appareillage utilisé comme générateur de hautes pressions était une enceinte annulaire de type "belt". L'étalonnage de la pression était effectué à l'aide des discontinuités de résistivité

observées lors des transformations allotropiques du bismuth et du thallium (14, 15).

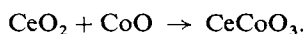
Les constituants initiaux étaient les oxydes T_2O_3 , Co_3O_4 et $KClO_3$ dans les proportions molaires 1, 2/3, 3/2. Toutefois pour la préparation de $PrCoO_3$ et de $TbCoO_3$ les oxydes de terres rares utilisés étaient Pr_6O_{11} et Tb_4O_7 . Le chlorate de potassium était préalablement desséché sous vide à une température de 100°C de manière à éliminer toute trace d'eau.

La capsule de platine contenant les produits réactionnels était placée au sein d'un microfour. L'ensemble était isolé du corps de la cellule en pyrophyllite par une couche d'oxyde de lanthane. Cet oxyde en absorbant l'eau provenant de la pyrophyllite se transformait en effet en hydroxyde $La(OH)_3$ stable dans nos conditions expérimentales (16), il servait ainsi de protection contre toute hydrolyse des phases préparées. Le mélange réactionnel était soumis pendant 15 mn à une température de 930°C et une pression de 60 kb. La réaction était suivie d'une trempe en température. La décomposition thermique du chlorate permettait d'obtenir *in situ* une très forte pression d'oxygène.

Nous n'avons pas tenu compte de la correction de température due à l'effet de la pression sur le thermocouple chromel-alumel placé au voisinage de la capsule de platine, celle-ci étant du même ordre de grandeur que le gradient de température au sein de la capsule elle-même (17).

Après réaction le chlorure de potassium formé était éliminé par lavage à l'eau. Le résidu était recuit à 600°C pendant 48 h sous une pression d'oxygène de 4 kb. L'oxygène utilisé était préalablement desséché à basse pression.

Malgré plusieurs tentatives à des pressions variant de 50 à 90 kb nous n'avons pu préparer la phase $CeCoO_3$ par la réaction:



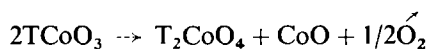
Les phases $TCoO_3$ ($T = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) obtenues sont de couleur brune.

Stabilité Thermique des Phases $TCoO_3$ et

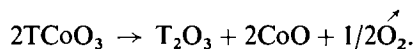
Détermination du Degré D'oxydation du Cobalt

La stabilité thermique des phases $TCoO_3$ décroît avec la taille de la terre rare. Les phases $LaCoO_3$ et $GdCoO_3$ étudiées, la première par Raccach et Goodenough (18), la seconde par Casalot, Dougier et Hagemuller (19), sont stables jusqu'à 1000°C environ. En revanche les phases $TCoO_3$ ($T = Y, Ho, Tm, Lu$) se décomposent à l'air à une température nettement plus basse ($t \approx 850^\circ C$).

Le degré d'oxydation du cobalt a été déterminé par analyse thermogravimétrique sous vide à partir des réactions:



avec $T = (La, Nd)$ ou



pour $T = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$. Pour l'ensemble des phases $TCoO_3$ il s'est avéré égal à $3 + (\pm 0.02)$.

Etude Radiocristallographique

$LaCoO_3$ présente un spectre de poudre analogue à celui de la phase de basse pression (20, 21). La symétrie est rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c, D_{3d}^6$). Les paramètres sont donnés au Tableau I.

Le spectre de $PrCoO_3$ a été indexé dans le système orthorhombique de $GdFeO_3$, comme l'avaient signalé antérieurement Bertaut et Forrat (22) avec les paramètres: $a = 5.340 \pm 0.005$ Å; $b = 5.368 \pm 0.005$ Å; $c = 7.59 \pm 0.01$ Å. Ruggiero et Ferro (8) l'avaient annoncé comme rhomboédrique, cependant l'angle α observé ($60^\circ 14'$) est relativement faible et ne s'inscrit pas dans la suite des phases $PrMO_3$ (23). Il faut remarquer toutefois que les tailles moyennes du praséodyme et du cobalt peuvent être légèrement

TABLEAU I

| | $a_{\text{rhom.}} (\text{Å})$ | α | $a_{\text{hex.}} (\text{Å})$ | $c_{\text{hex.}} (\text{Å})$ |
|--|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $LaCoO_3$ | 5.379 ± 0.002 | $60^\circ 49' \pm 0^\circ 01'$ | 5.446 ± 0.002 | 13.09 ± 0.01 |
| $LaCoO_3$ selon Ruggiero et Ferro (8) | 5.364 | $60^\circ 49'$ | 5.429 | 13.062 |

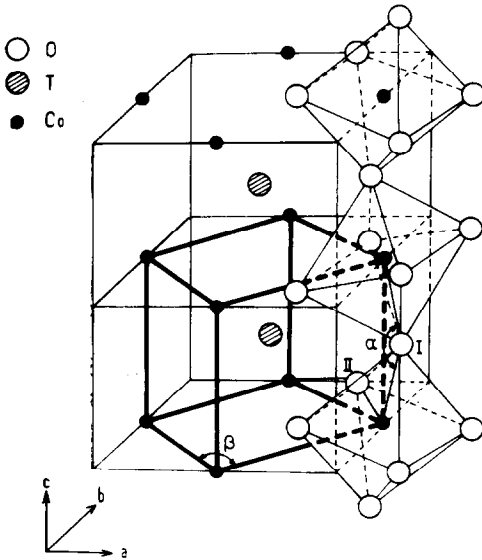


FIG. 1. Structure des phases orthorhombiques. La pseudomaille monoclinique est donnée en traits forts.

modifiées par l'équilibre: $\text{Pr}(+III) + \text{Co}(+III) \rightleftharpoons \text{Pr}(+IV) + \text{Co}(+II)$ qui rend la comparaison difficile.

Le spectre de poudre de NdCoO_3 est voisin de celui d'une perovskite cubique. Il présente cependant quelques raies de faible intensité dénotant une très faible distorsion orthorhombique déjà mise en évidence antérieurement (22). Nous l'avons indexé dans le système orthorhombique de GdFeO_3 (groupe d'espace Pbnm , V_h^{16}) avec une maille pseudoquadratique ($a \simeq b = 5.345 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $c = a\sqrt{2} = 7.560 \pm 0.003 \text{ \AA}$).

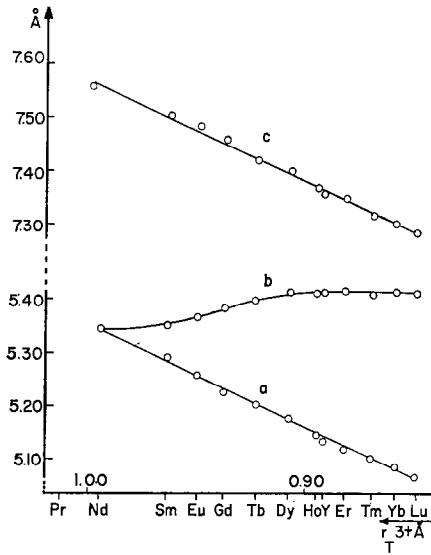


FIG. 2. Evolution des paramètres des phases TCoO_3 orthorhombiques en fonction du rayon de l'ion T^{3+} (25).

Les phases TCoO_3 avec $\text{T} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ possèdent des spectres de poudre caractéristiques du type GdFeO_3 . Nous les avons indexés par isotypie. Elles comportent la symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pbnm , V_h^{16}) (24) (Fig. 1). Les valeurs des paramètres sont données au Tableau II. Leur variation avec les valeurs décroissantes du rayon ionique de la terre rare (25) est donnée à la Fig. 2. PrCoO_3 n'y figure pas en raison des perturbations apportées par l'équilibre d'auto oxydo-réduction.

TABLEAU II

| TCoO_3 | Maille orthorhombique | | | | $V (\text{\AA})^3$ $\pm 0.2 \text{ \AA}$ | Pseudomaille monoclinique | | |
|------------------|---|---|---|----------------------------------|---|---|--|----------------------------------|
| | $a (\text{\AA})$ $\pm 0.002 \text{ \AA}$ | $b (\text{\AA})$ $\pm 0.002 \text{ \AA}$ | $c (\text{\AA})$ $\pm 0.003 \text{ \AA}$ | c/a $\pm 0.004 \text{ \AA}$ | | $a' = c' (\text{\AA})$ $\pm 0.003 \text{ \AA}$ | $b' (\text{\AA})$ $\pm 0.002 \text{ \AA}$ | β° $\pm 0.1^\circ$ |
| NdCoO_3 | 5.345 | 5.345 | 7.560 | 1.414 | 216.0 | 3.780 | 3.780 | 90.0 |
| SmCoO_3 | 5.294 | 5.352 | 7.504 | 1.417 | 212.6 | 3.764 | 3.752 | 90.6 |
| EuCoO_3 | 5.261 | 5.369 | 7.488 | 1.423 | 211.5 | 3.758 | 3.744 | 91.2 |
| GdCoO_3 | 5.228 | 5.387 | 7.465 | 1.428 | 210.2 | 3.753 | 3.732 | 91.7 |
| TbCoO_3 | 5.209 | 5.402 | 7.425 | 1.425 | 208.9 | 3.752 | 3.712 | 92.1 |
| DyCoO_3 | 5.180 | 5.417 | 7.407 | 1.430 | 207.8 | 3.747 | 3.703 | 92.6 |
| HoCoO_3 | 5.147 | 5.417 | 7.375 | 1.433 | 205.6 | 3.736 | 3.687 | 92.9 |
| YCoO_3 | 5.137 | 5.418 | 7.366 | 1.434 | 205.0 | 3.733 | 3.683 | 93.1 |
| ErCoO_3 | 5.122 | 5.421 | 7.357 | 1.436 | 204.3 | 3.729 | 3.678 | 93.2 |
| TmCoO_3 | 5.104 | 5.417 | 7.325 | 1.435 | 202.5 | 3.721 | 3.662 | 93.4 |
| YbCoO_3 | 5.086 | 5.419 | 7.310 | 1.437 | 201.5 | 3.716 | 3.655 | 93.6 |
| LuCoO_3 | 5.065 | 5.418 | 7.290 | 1.439 | 200.0 | 3.708 | 3.645 | 93.9 |

On remarque que a et c diminuent régulièrement avec r alors que b augmente au contraire, du moins jusqu'à Dy^{3+} ; il reste pratiquement constant ensuite de Dy^{3+} à Lu^{3+} . Cette variation peut s'expliquer par une modification des distances T—O avec la taille de l'ion T^{3+} (26). L'examen du Tableau II montre également que les paramètres de la maille monoclinique correspondante diminuent avec la taille de l'ion central, alors que l'angle β qui caractérise la distorsion dans le plan xOy croît.

Lorsqu'on applique la formule de Poix aux phases $TCoO_3$ obtenues :

$$\bar{a} = V^{1/3} = (1/1.207)(l + l')$$

\bar{a} étant le paramètre moyen d'une maille perovskite cubique ou pseudocubique TMO_3 de volume V , l et l' représentant les distances T—O et M—O, la tabulation relative à l permet de calculer l' pour chacune des phases (27). La valeur de l' est de 1.915 Å pour $LaCoO_3$, elle est comprise entre 1.89 et 1.90 Å pour les autres phases $TCoO_3$. Si on attribue à l'ion oxygène la valeur de 1.40 Å proposée par la classification de Shannon et Prewitt (25), il en résulte pour le cobalt +III un rayon ionique généralement compris entre 0.49 et 0.50 Å. Cette valeur relativement faible suppose une configuration électronique à spin faible $t_{2g}^5 e_g^0$. Dans le cas de $LaCoO_3$ le rayon trouvé est légèrement plus grand ($r = 0.51_5$ Å). Etant donné les conditions de préparation sous très haute pression d'oxygène de $LaCoO_3$, ce léger écart ne peut être attribué à des défauts anioniques entraînant la présence d'ions Co^{2+} plus gros. Il confirmera en revanche l'existence à température ordinaire dans $LaCoO_3$ d'un taux de cobalt à spin fort supérieur à celui trouvé dans les autres phases $TCoO_3$.

La structure perovskite déformée de type $GdFeO_3$ représentée à la Fig. 1 est caractérisée par une distorsion dans le plan xOy , mais également par une distorsion selon l'axe Oz résultant du basculement des octaèdres MO_6 .

Celle-ci peut être évaluée par l'angle $\alpha = \widehat{M-O_1-M}$, or dans la maille orthorhombique $\sin \alpha/2 = c/4MO$. Nous avons représenté à la Fig. 3 la variation de $\sin \alpha/2$ en fonction de la distance T—O (27) pour plusieurs séries de phases orthorhombiques TMO_3 ($M = Al, Fe, Co, Ni$). La mesure directe de MO nécessitant une détermination structurale sur monocristal, nous avons remplacé celle-ci par la valeur moyenne \overline{MO} calculée à partir de la formule de Poix (27).

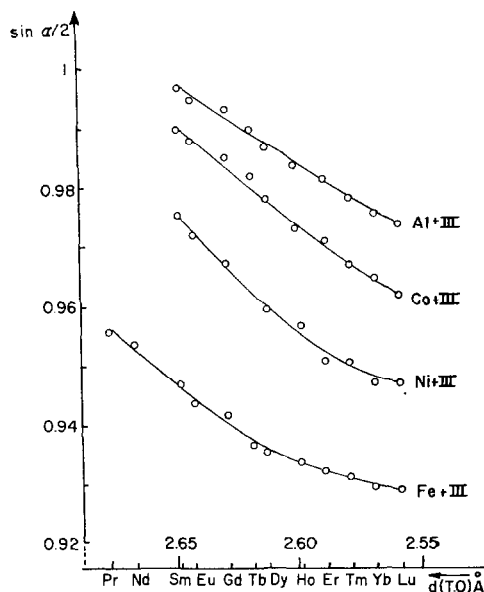


FIG. 3. Variation de $\sin \alpha/2$ en fonction des distances T—O pour plusieurs séries de phases TMO_3 ($M = Al, Fe, Co, Ni$).

Pour une même terre rare la distorsion augmente avec la taille du cation M^{3+} ; pour un même cation M^{3+} elle diminue lorsque la terre rare devient plus volumineuse.

Les orthoferrites, caractérisés par un ion M^{3+} relativement gros, comportent des structures fortement distordues impliquant un faible facteur de tolérance de Goldschmidt. Leur synthèse est plus aisée cependant que celle des composés correspondants du cobalt et du nickel, qui réclament généralement des pressions élevées d'oxygène, l'ion Fe^{3+} étant plus stable que les ions Co^{3+} et surtout Ni^{3+} .

Etude Radiocristallographique à Haute Température

Des études antérieures effectuées sur $LaCoO_3$ (18, 28) et $GdCoO_3$ (19) ont montré la possibilité d'existence du cobalt trivalent avec deux configurations électroniques différentes, $t_{2g}^5 e_g^0$ et $t_{2g}^4 e_g^2$, dont la nature dépend de la température. Il était intéressant dans cet esprit de préciser l'évolution en fonction de la température des paramètres de la maille orthorhombique, la taille des ions cobalt variant sensiblement avec la configuration [$r_{Co^{III}} = 0.50$ Å et $r_{Co^{3+}} = 0.61$ Å (25)]. Nous avons choisi les phases $YCoO_3$ et $LuCoO_3$, dans lesquelles les ions T^{3+} sont diamagnétiques, de manière à pouvoir relier le

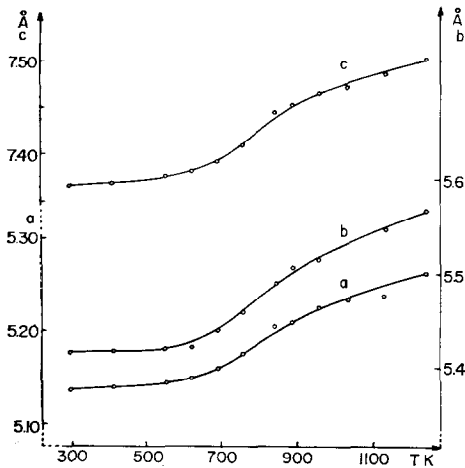


FIG. 4. Variation avec la température des paramètres de la maille orthorhombique de YCoO_3 .

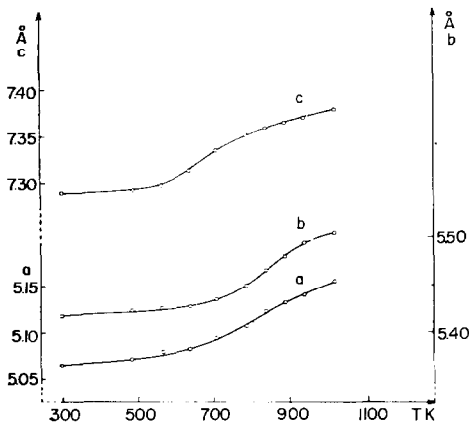


FIG. 5. Variation avec la température des paramètres de la maille orthorhombique de LuCoO_3 .

comportement magnétique du cobalt aux variations de la maille.

Cette étude dilatométrique a été effectuée à l'aide d'une chambre de diffraction X à haute température mise au point au laboratoire par Le Flem. Les Figs. 4 et 5 montrent l'évolution des paramètres a , b et c en fonction de la température pour YCoO_3 et LuCoO_3 . On observe entre 500 et 600 K environ une augmentation sensible des paramètres a , b et c . Ces températures étant inférieures à celles où les deux phases se décomposent, cette variation ne peut être attribuée qu'à l'apparition progressive d'ions cobalt à spin fort.

Études Magnétiques et Électriques

Nous avons étudié le comportement magnétique et électrique des phases YCoO_3 et LuCoO_3 pour préciser la nature de la transition électronique.

Résultats

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées entre 77 et 900 K à l'aide d'une balance magnétique de type Faraday étalonnée avec le mercurithiocyanate de cobalt $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ (29). Pour chacune des phases l'évolution de la susceptibilité magnétique molaire réciproque corrigée des susceptibilités diamagnétiques des divers atomes présents est donnée à la Fig. 6.

Les mesures de conductivité ont été effectuées entre 500 et 800 K par la méthode des quatre pointes sur poudres comprimées (Fig. 7). Entre 300 et 500 K elle est difficilement mesurable en effet en raison de sa faible valeur.

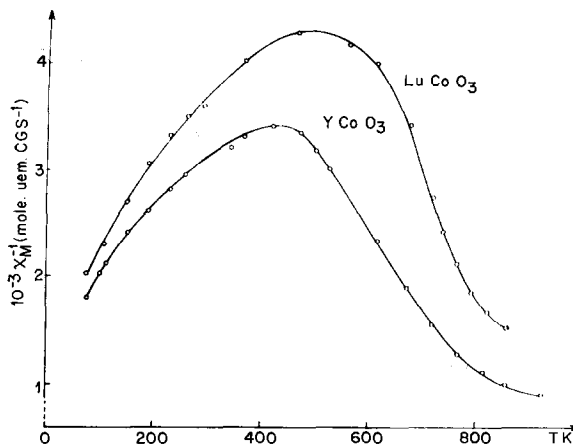


FIG. 6. Variation avec la température de la susceptibilité magnétique réciproque des phases YCoO_3 et LuCoO_3 .

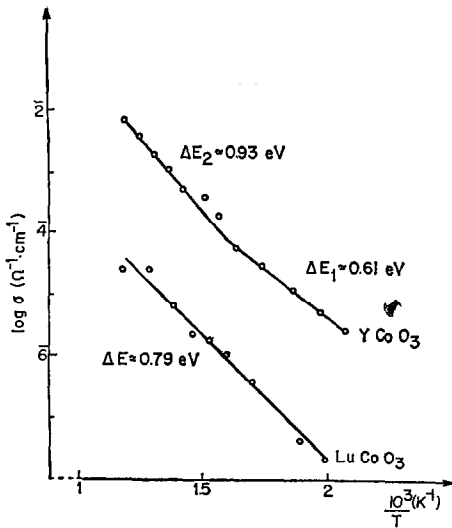


FIG. 7. Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température pour les phases YCoO₃ et LuCoO₃ (poudres comprimées).

Discussion

Les mesures magnétiques laissent apparaître une brusque augmentation de la susceptibilité magnétique dès 440 ± 20 K pour YCoO₃, dès 540 ± 20 K pour LuCoO₃. L'augmentation de la susceptibilité magnétique à température croissante résulte du passage d'ions cobalt de l'état de spin faible diamagnétique (t_{2g}⁶e_g⁰) à celui de spin fort (t_{2g}⁴e_g²). La température de transition est plus élevée pour LuCoO₃ que pour YCoO₃. Ces températures correspondent, aux erreurs expérimentales près, à celles de l'accroissement des paramètres de la maille orthorhombique observé par dilatométrie et confirment donc la nature de la transition. Si nous prenons comme valeur de la constante de Curie du cobalt +III à spin fort celle obtenue par Blasse lors de l'étude de Sr₂SbCoO₆ (C ≈ 3.4) (4), en accord d'ailleurs avec le moment expérimental de l'ion isoélectronique Fe²⁺ (30), le taux de cobalt à spin fort dans YCoO₃ atteindrait à 900 K une valeur voisine de 27%.

Les températures de transition caractérisant l'apparition de quantités importantes d'ions Co³⁺ à spin fort sont données au Tableau III pour quelques phases TCoO₃ (T = Y, La, Gd, Lu). Les transitions apparaissent à température croissante lorsque la taille de la terre rare diminue. La transition spin faible → spin fort, que nous noterons Co^{III} → Co³⁺ dans le cas du cobalt, se produit lorsque l'énergie d'échange intra-atomique Δ_{ex} devient supérieure à l'énergie du champ cristallin Δ_{crist}. Dans les phases TCoO₃ Δ_{crist} dépend d'une part de la covalence des liaisons Co—O et T—O, d'autre part de la distorsion structurale, c'est-à-dire de l'angle

Co—O—Co qui décroît de LaCoO₃ à LuCoO₃. Une étude structurale sur monocristaux effectuée par Marezio, Remeika et Dernier (26) a montré que pour les orthoferrites TFeO₃ l'angle

Fe—O_{II}—Fe variait de 152.8° (PrFeO₃) à

142.4° (LuFeO₃) alors que l'angle Fe—O_I—Fe passait pour les mêmes phases de 153.3° à 140.7° (Fig. 1). Le Tableau II et la Fig. 3 montrent qu'une évolution similaire se produit pour les phases TCoO₃.

La distorsion structurale augmentant lorsque la taille de l'ion T³⁺ diminue, le recouvrement des orbitales atomiques σ du cobalt et de l'oxygène décroît et le paramètre de covalence λ_σ s'affaiblit. Il s'ensuit donc une légère stabilisation des niveaux e_g^{*}. D'autre part l'accroissement de l'acidité de l'ion T³⁺ du lanthane au lutécium entraîne un renforcement de la liaison σ (T—O), donc un affaiblissement de la liaison π (Co—O) qui lui est concurrentielle. Il en résulte une stabilisation progressive du niveau π* (Co—O). Ce dernier phénomène semble prédominant puisque l'évolution des températures de transition observées laisse supposer que Δ_{crist} augmente lorsque la taille de la terre rare diminue.

Nous avons vu toutefois que les valeurs des distances Co—O (1.89 ≤ d < 1.90 Å) calculées à partir de la formule de Poix (25) sont pratique-

TABLEAU III

| | LaCoO ₃ (18, 28) | GdCoO ₃ (19) | YCoO ₃ | LuCoO ₃ |
|---|--------------------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|
| Température du début de la transition Co ^{III} → Co ³⁺ | T < 100 K | 270 K | 440 ± 20 K | 540 ± 20 K |

ment indépendantes de l'ion T^{3+} , sauf peut-être dans le cas du lanthane ($d = 1.915 \text{ \AA}$) où le nombre d'ions Co^{3+} cesse d'être négligeable dès la température ambiante. Il s'ensuit que les liaisons σ (Co—O) et même π (Co—O) ne varient pas de manière sensible; l'évolution de $\Delta_{\text{crist.}}$ sera suffisante cependant dans la mesure où $\Delta_{\text{crist.}} \simeq \Delta_{\text{ex.}}$ pour que soient sérieusement modifiées les températures de transition.

De plus, comme l'a montré l'étude dilatométrique, la transition électronique qui s'accompagne d'un accroissement de la taille de l'ion cobalt, entraîne pour une même terre rare une diminution du facteur de tolérance de Goldschmidt, provoquant ainsi un affaiblissement de la stabilité du réseau. Cet effet est d'autant plus sensible que l'ion T^{3+} est plus petit, il en résulte une difficulté accrue à obtenir la transition $Co^{III} \rightarrow Co^{3+}$ du lanthane au lutécium.

Le faible paramagnétisme observé à basse température peut être attribué: soit à quelques ions Co^{2+} provenant d'un léger déficit anionique malgré le recuit sous 4 kb d'oxygène, soit à la présence de quelques ions Co^{3+} à spin fort. A 77 K le taux de Co^{2+} serait de l'ordre de 2% dans la première hypothèse, celui de Co^{3+} inférieur à 1.5% dans la seconde. Le fait que le paramagnétisme observé est légèrement plus faible dans le cas de $LuCoO_3$, pourtant plus difficile à préparer que $YCoO_3$, semblerait confirmer la seconde hypothèse.

Si l'on calcule à chaque température T , à partir de la susceptibilité magnétique χ_M , la fraction n/n_0 de cobalt à spin fort, l'expression $\text{Log} n/n_0 = e^{-\Delta W/kT}$ permettra de connaître la différence d'énergie ΔW qui sépare les états à spin fort et à spin faible du cobalt (Fig. 8). Les valeurs de ΔW sont respectivement de 0.23 et de 0.27 eV pour $YCoO_3$ et $LuCoO_3$. Supérieures à celles antérieurement calculées pour $LaCoO_3$ (0.08 eV) (18), elles sont en parfait accord avec les conclusions précédentes selon lesquelles la transition $Co^{III} \rightarrow Co^{3+}$ se produit d'autant plus difficilement que la taille de la terre rare diminue. Elles sont cependant beaucoup plus faibles que celle qui caractérise l'oxyde double $LiCoO_2$ où l'état de spin faible est particulièrement stable ($\Delta W \simeq 0.87 \text{ eV}$) (4).

On peut sur la Fig. 8 obtenir, par extrapolation pour $\text{log} n/n_0 = 0$, les températures auxquelles tout le cobalt comporte une configuration à spin fort: pour $YCoO_3$ $T \simeq 1650 \pm 200 \text{ K}$, pour $LuCoO_3$ $T \simeq 2000 \pm 200 \text{ K}$. Ces températures étant très supérieures à celles auxquelles ces

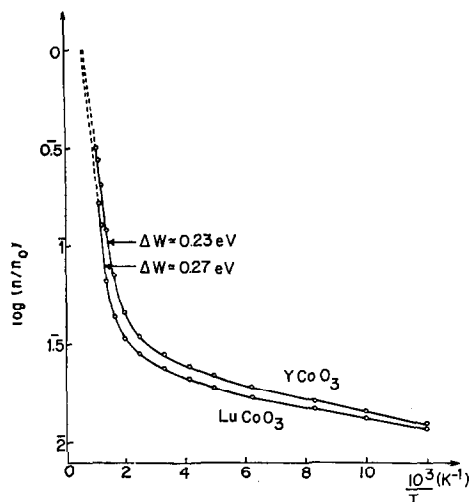


FIG. 8. Variation du logarithme de n/n_0 avec l'inverse de la température pour les phases $YCoO_3$ et $LuCoO_3$.

phases se décomposent, la transition ne sera jamais que partielle dans les phases étudiées.

L'étude du comportement électrique des phases $YCoO_3$ et $LuCoO_3$ révèle un caractère semi-conducteur comparable à celui mentionné pour $GdCoO_3$ par Casalot, Dougier et Hagenmuller (19) (Fig. 7). Les énergies d'activation sont cependant plus élevées. Ces résultats peuvent s'expliquer si l'on considère le modèle général défini par Goodenough (31) qui fait intervenir pour les propriétés de transport le recouvrement indirect des orbitales e_g et t_{2g} par les orbitales anioniques p . En effet les paramètres de covalence λ_π et λ_σ caractérisant la liaison Co—O diminuent lorsque la taille des ions T^{3+} décroît, entraînant le rétrécissement des bandes π^* et σ^* . D'autre part la conduction qui suppose le saut d'un électron d'un cobalt +III à un autre cobalt +III et la formation de paire $Co^{IV}-Co^{2+}$ (18) nécessite préalablement la transition électronique $Co^{III} \rightarrow Co^{3+}$, transition qui réclame une énergie d'autant plus importante que l'ion T^{3+} est plus petit.

Conclusion

L'utilisation de hautes pressions d'oxygène nous a permis de préparer l'ensemble des phases $TCoO_3$ ($T = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) et d'en étudier les propriétés structurales. L'étude physique des phases $YCoO_3$ et $LuCoO_3$, dans lesquelles l'ion T^{3+} est diamagnétique, a permis de mettre en évidence pour le cobalt +III une transition

électronique spin faible → spin fort. L'évolution des températures de transition avec le rayon ionique de la terre rare a été expliquée sur la base du modèle de Goodenough, faisant intervenir les distorsions structurales et la covalence des liaisons.

Bibliographie

1. J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT ET M. MAREZIO, *Solid State Comm.* **9**, 1057 (1971).
2. S. HOLGERSSON ET A. KARLSSON, *Z. Anorg. Chem.*, **183**, 384 (1929).
3. J. ROBIN, *C.R. Acad. Sci.* **235**, 1301 (1952).
4. G. BLASSE, *J. Appl. Phys.* **36**, 879 (1965).
5. L. PADEL, P. POIX, J. C. BERNIER ET A. MICHEL, *Mat. Res. Bull.* **7**, 443 (1972).
6. F. ASKHAM, I. FANKUCHEN ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3799 (1950).
7. A. WOLD ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1029 (1954).
8. A. RUGGIERO ET R. FERRO, *Atti. Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **17**, 254 (1954).
9. K. ASO ET S. MIYAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 778 (1964).
10. A. KAPPATSCH, S. QUEZEL-AMBRUNAZ, ET J. SIVARDIERE, *J. Phys.* **31**, 369 (1970).
11. A. WOLD, B. POST ET E. BANKS, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4911 (1957).
12. G. DEMAZEAU, A. MARBEUF, M. POUCHARD ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 582 (1971).
13. G. DEMAZEAU, C. PARENT, M. POUCHARD ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **7**, 913 (1972).
14. G. C. KENNEDY ET P. N. LA MORI, *J. Geophys. Rev.* **67**, 851 (1962).
15. J. KASPER, Transactions of the American Crystallographic Association, Proceedings of the Symposium on "Crystal structure at high pressure" at Pacific Science center, Seattle, Washington, 24/3/69.
16. M. GONDRAND ET A. N. CHRISTENSEN, *Mat. Res. Bull.* **6**, 239 (1971).
17. F. P. BUNDY, *J. Appl. Phys.* **32**, 483 (1961).
18. P. M. RACCAH ET J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
19. A. CASALOT, P. DOUGIER ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 407 (1971).
20. W. C. KOEHLER ET E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
21. N. MENYUK, D. DWIGHT ET P. M. RACCAH, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 549 (1967).
22. F. BERTAUT ET F. FORRAT, *J. Phys. Radium* **17**, 129 (1956).
23. J. B. GOODENOUGH ET J. LONGO, "Crystallographic and Magnetic properties of Perovskite and Perovskite related compounds," Landolt-Bornstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer Verlag (Berlin), 1970.
24. S. GELLER, *J. Chem. Phys.* **24**, 1236 (1956).
25. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
26. M. MAREZIO, J. P. REMEIKA ET P. D. DERNIER, *Acta Cryst.* **B26**, 2008 (1970).
27. P. POIX, "Relations entre les distances anion-cation et les paramètres cristallins", Séminaire de Chimie de l'Etat Solide VI, 1966-67. (J. P. Suchet, Ed.) (Centre de Documentation Universitaire et S.E.D.E.S.-Paris).
28. G. H. JONKER, *Philips Res. Rep.* **24** (1), 1 (1969).
29. B. N. FIGGIS ET R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.* 4190 (1958).
30. J. S. GRIFFITH, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1114 (1958).
31. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1415 (1966).