

Sur une Série de Composés Oxygènes du Nickel Trivalent Dérivés de la Perovskite

GÉRARD DEMAZEAU, ALAIN MARBEUF, 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, 33-Talence, France

Received April 5, 1971

Les phases $TNiO_3$ où T est une terre rare (T = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ont été préparées sous une pression de 60 kb à 950°C. $LaNiO_3$ est rhomboédrique (groupe $R\bar{3}c$, D_3^6d), $NdNiO_3$ pseudocubique (groupe $Pbnm$, V_h^{16}). De symétrie orthorhombique, les autres phases $TNiO_3$ comportent une structure de type $GdFeO_3$ (groupe $Pbnm$, V_h^{16}). Une étude magnétique effectuée sur $YNiO_3$, $LaNiO_3$, et $LuNiO_3$ confirme le caractère métallique de la phase $LaNiO_3$ et l'état de spin faible du nickel trivalent. Une étude des couplages antiferromagnétiques pour $YNiO_3$ et $LuNiO_3$ suggère une structure magnétique de type G.

Peu de composés du nickel trivalent sont connus. A. Wold, B. Post, et E. Banks ont préparé $LaNiO_3$ par action à l'air du carbonate de sodium sur un mélange stoechiométrique des oxydes La_2O_3 et NiO (1). Ils lui attribuent une structure perovskite avec distorsion rhomboédrique, mentionnée par ailleurs par F. Bertaut et F. Forrat (2). M. Foex, A. Mancheron et M. Line ont obtenu la même phase par décomposition à 600°C du mélange des nitrates correspondants (3). Un composé $BiNiO_3$ a été préparé sous pression de 70 kb avec une maille perovskite double (4). Aucune phase $TNiO_3$ dans laquelle T est une terre rare n'étant connue en dehors de $LaNiO_3$, nous avons pensé que leur synthèse sous très haute pression en milieu oxydant était une voie possible pour stabiliser le nickel trivalent dans un réseau dérivé de la perovskite.

I. Méthode de Préparation

L'appareillage utilisé comme générateur de haute pression est une enceinte annulaire de type "Belt." L'étalonnage de la pression est effectué à l'aide des discontinuités de résistivité observées lors des transformations allotropiques du bismuth et du thallium. La réaction est effectuée dans un micro-four alimenté en courant continu sous basse tension.

Les constituants initiaux sont les oxydes T_2O_3 et NiO et le chlorate de potassium dans les proportions molaires 1:2:1.5. $KClO_3$ est préalablement séché en étuve, de manière à éliminer toute trace d'eau. Le mélange réactionnel est placé dans une capsule de platine scellée, puis soumis pendant 12 min à une pression de 60 kb et une température de 950°C. La décomposition thermique du chlorate permet 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 la force électromotrice donnée par le thermocouple placé au voisinage de la capsule de platine. La réaction est suivie d'une trempe, dont la vitesse est de 300°C/sec. Les traces de chlorate résiduel et le chlorure de potassium formé sont éliminés par lavage à l'eau. Le produit résiduel est recuit à 500°C pendant 48 h sous pression d'oxygène de 4 kb.

Les dosages par mesure de la perte de poids lors de la décomposition thermique montrent que les phases obtenues répondent toutes à la formule $TNiO_3$. Elles sont toutes de couleur noire.

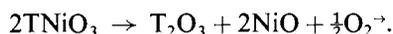
La méthode de préparation faisant intervenir une forte pression d'oxygène, nous n'avons pu préparer les phases $CeNiO_3$, $PrNiO_3$ et $TbNiO_3$, du fait de l'oxydation des terres rares correspondantes au degré + IV.

II. Stabilité Thermique

LaNiO₃ et NdNiO₃ se décomposent dès 800°C selon la réaction:



Les phases La₂NiO₄ et Nd₂NiO₄ signalées par des auteurs antérieurs présentent une symétrie quadratique, elles sont de type K₂NiF₄ (5, 6). En revanche les autres phases TNiO₃ (T = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) se décomposent à 800°C en donnant naissance aux oxydes simples:



III. Etude Radiocristallographique

La phase LaNiO₃ préparée sous haute pression possède un spectre de poudre semblable à celui donné par A. Wold *et al.* (1). La symétrie est rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$, D_{3d}^6). Les paramètres, comparés au Tableau I, sont très voisins.

Le spectre de NdNiO₃ est très voisin de celui d'une perovskite cubique comme SrFeO₃; mais la présence à côté des raies de la perovskite cubique, de quelques raies de faible intensité nous impose une indexation dans le système orthorhombique pseudo-cubique ($a \simeq b = 5.384 \pm 0.002$ Å, $c = a\sqrt{2} = 7.615 \pm 0.003$ Å) (Fig. 1). Par isotypie avec NdCoO₃ (2) nous lui avons attribué le groupe d'espace $Pbnm$, V_h^{16} . La distorsion observée provient d'un faible déplacement dans le plan xOy des cations Nd³⁺ par rapport à leur position dans une perovskite cubique idéale. L'isotypie des phases NdNiO₃ et NdCoO₃ a été vérifiée en comparant les facteurs de structure observés et calculés pour 23 réflexions. Les cations Nd³⁺ et Ni³⁺ sont placés dans les sites (4c) et (4b) de NdCoO₃, tandis que les oxygènes le sont dans les sites (4c) et (8b). Les coordonnées réduites sont affinées de manière à minimiser le coefficient de reliabilité (Tableau II). Celui-ci est abaissé jusqu'à la valeur $R = 0.07$.

Les phases TNiO₃ (T = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) présentent des spectres de poudre analogues à celui de GdFeO₃ (Fig. 2). Nous les avons

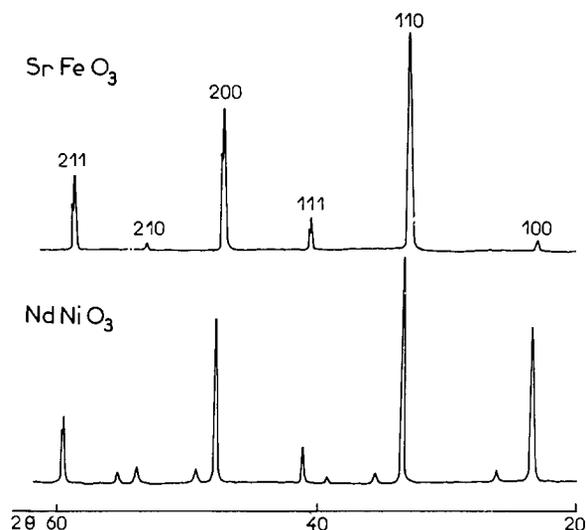


FIG. 1. Diffractogrammes de SrFeO₃ et de NdNiO₃.

indexées par isotypie: elles possèdent la symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$, V_h^{16}) (Fig. 3). L'isotypie de ces phases avec GdFeO₃ (7) a été vérifiée pour HoNiO₃. Les cations Ho³⁺ et Ni³⁺ sont placés, respectivement, dans les sites (4c) et (4b) de GdFeO₃, l'oxygène occupant les positions (4c) et (8b). La comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour 35 réflexions conduit, pour les valeurs des coordonnées réduites données au Tableau III, à un coefficient de reliabilité $R = 0.08$. L'indexation du spectre de poudre de HoNiO₃, ainsi que les intensités observées et calculées des raies de diffraction X sont données au Tableau IV. Les valeurs des distances Ni-O dans le réseau HoNiO₃ sont illustrées par la Fig. 4, elles laissent apparaître un léger aplatissement de l'octaèdre (NiO₆) selon l'axe c .

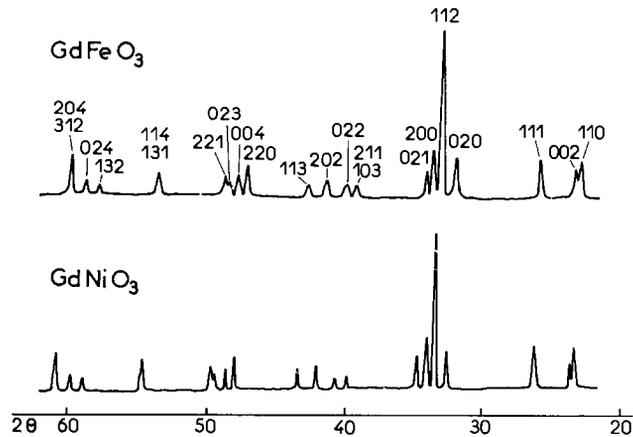
L'étude structurale de la phase HoNiO₃ indique une distance moyenne Ni-O égale à 1.94 Å. Un résultat identique est obtenu lorsqu'on applique la formule de P. Poix (10) à l'ensemble des phases TNiO₃ obtenues: $\bar{a} = V^{1/3} = (1/1.207) (\alpha + \beta)$, \bar{a} étant le paramètre moyen d'une maille cubique ou pseudo-cubique ABO₃ de volume V , α et β les

TABLEAU I

| | a (Å) | α° | a_{hex} (Å) | c_{hex} (Å) |
|--|---------|----------------|----------------------|----------------------|
| LaNiO ₃ (selon A. Wold <i>et al.</i> (1)) | 5.461 | 60° 49' | 5.456 | 13.122 |
| LaNiO ₃ | 5.393 | 60° 48' | 5.459 | 13.131 |

TABLEAU II

| | Sites | x | y | z | B (Å) ² |
|------------------|-------|------------------|-----------------|-----|----------------------|
| Nd ³⁺ | (4c) | -0.026 ±0.001 | 0.033 ±0.001 | 1/4 | 0.30 ±0.01 |
| Ni ³⁺ | (4b) | 1/2 | 0 | 0 | 0.8 ±0.2 |

FIG. 2. Diffractogrammes de GdFeO_3 et de GdNiO_3 .

distances A–O et B–O. La tabulation relative à α permet d'attribuer à β la valeur 1.94 Å. Si on attribue à l'ion oxygène un rayon de 1.40 Å conformément à la classification de Shannon et Prewitt (11), il en résulterait pour Ni^{3+} un rayon ionique de 0.54 Å, valeur très légèrement inférieure à celle proposée par les auteurs pour une configuration à spin faible (0.56 Å), la valeur suggérée pour une configuration à spin fort étant nettement plus élevée (0.60 Å). La valeur obtenue est d'ailleurs très légèrement supérieure à celle relative à l'ion Co^{3+} à spin faible. Ce résultat implique donc une structure électronique

à spin faible pour Ni^{3+} . Il est conforme à la tendance des ions de transition trivalents de la première famille à comporter d'autant plus facilement une configuration à spin faible que la charge du noyau est plus élevée (Co^{3+} qui précède Ni^{3+} possède généralement une telle configuration dans les composés oxygénés, mais peut éventuellement comporter une structure à spin fort).

Les paramètres des phases orthorhombiques TNiO_3 sont donnés au Tableau V dans l'ordre des rayons ioniques décroissants de la terre rare. Les paramètres a et c diminuent avec le rayon ionique, tandis que b présente un maximum pour Y^{3+} et Er^{3+} , qu'explique la structure (8). Les paramètres a' , b' , et c' de la pseudo-maille monoclinique diminuent avec la taille de l'ion central, alors que l'angle β qui caractérise la distorsion augmente.

La valeur du rapport c/a caractériserait selon J. B. Goodenough (9) l'influence de l'effet Jahn-Teller sur la distorsion de la maille. Lorsque celui-ci est supérieur à $\sqrt{2}$ aucun effet Jahn-Teller ne se manifesterait, la distorsion résultant alors exclusive-

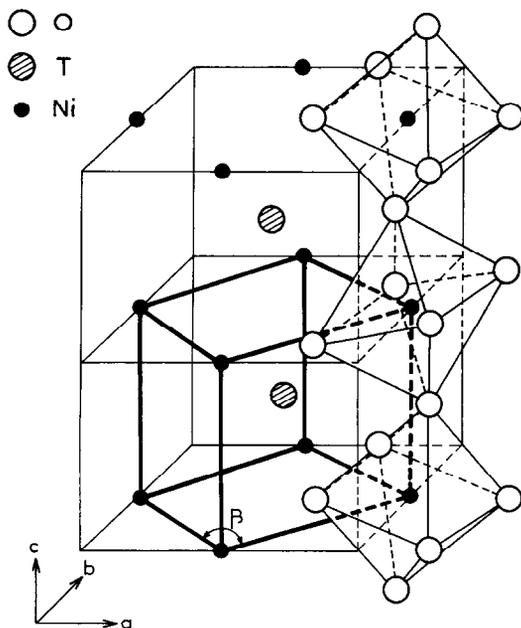


FIG. 3. Structure des phases orthorhombiques. La pseudo-maille monoclinique est donnée en traits forts.

TABLEAU III

| Sites | x | y | z | B (Å) ² |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Ho^{3+} (4c) | -0.019 ± 0.001 | 0.064 ± 0.001 | 1/4 | 0.200 ± 0.001 |
| Ni^{3+} (4b) | 1/2 | 0 | 0 | 1.00 ± 0.02 |
| O_I^{2-} (4c) | 0.086 ± 0.002 | 0.464 ± 0.001 | 1/4 | 2.0 ± 0.1 |
| O_{II}^{2-} (8d) | -0.292 ± 0.001 | 0.290 ± 0.001 | 0.047 ± 0.001 | 1.0 ± 0.1 |

TABLEAU IV

| Ho Ni O ₃ | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| <i>h k l</i> | <i>d</i> _{obs} (Å) | <i>d</i> _{calc} (Å) | <i>I</i> / <i>I</i> _{0 obs} | <i>I</i> / <i>I</i> _{0 calc} | <i>h k l</i> | <i>d</i> _{obs} (Å) | <i>d</i> _{calc} (Å) | <i>I</i> / <i>I</i> _{0 obs} | <i>I</i> / <i>I</i> _{0 calc} |
| 1 1 0 | 3.776 | 3.774 | 9 | 10 | 0 2 4 | 1.539 | 1.539 | 5 | 7 |
| 0 0 2 | 3.714 | 3.712 | 10 | 6 | 2 0 4 | 1.509 | 1.509 | 7 | 10 |
| 1 1 1 | 3.366 | 3.365 | 19 | 19 | 3 1 2 | 1.506 | 1.506 | 18 | 19 |
| 0 2 0 | 2.756 | 2.755 | 14 | 20 | 1 3 3 | 1.4188 | 1.4186 | 7 | 7 |
| 1 1 2 | 2.648 | 2.647 | 100 | 102 | 0 4 1 | 1.3547 | 1.3544 | 3 | 3 |
| 2 0 0 | 2.586 | 2.590 | 29 | 18 | 2 2 4 | 1.3231 | 1.3234 | 6 | 9 |
| 0 2 1 | | 2.583 | | | 17 | 4 0 0 | 1.2955 | 1.2952 | 3 |
| 2 1 1 | 2.236 | 2.236 | 7 | 4 | 3 3 1 | 1.2408 | 1.2405 | 4 | 3 |
| 1 0 3 | — | 2.233 | — | <1 | 2 4 1 | 1.2008 | 1.2002 | 3 | 3 |
| 0 2 2 | 2.213 | 2.212 | 6 | 5 | 1 1 6 | 1.1761 | 1.1759 | 6 | 7 |
| 2 0 2 | 2.124 | 2.124 | 9 | 9 | 1 3 5 | 1.1274 | 1.1271 | 3 | 3 |
| 1 1 3 | 2.070 | 2.070 | 8 | 6 | 3 3 3 | 1.1214 | 1.1216 | 3 | 3 |
| 2 1 2 | — | 1.982 | — | <1 | 0 4 5 | 1.0096 | 1.0099 | 3 | 1 |
| 2 2 0 | 1.888 | 1.887 | 21 | 21 | 3 1 6 | 0.9901 | 0.9896 | 5 | 4 |
| 0 0 4 | 1.857 | 1.856 | 15 | 15 | 1 5 3 | 0.9885 | 0.9882 | 3 | 2 |
| 0 2 3 | 1.842 | 1.841 | 6 | 6 | 5 1 2 | 0.9827 | 0.9821 | 4 | 4 |
| 2 2 1 | 1.829 | 1.829 | 9 | 10 | | | | | |
| 1 3 1 | 1.686 | 1.686 | 10 | 14 | | | | | |
| 1 1 4 | 1.666 | 1.666 | 3 | 2 | | | | | |
| 3 1 1 | 1.608 | 1.609 | 3 | 2 | | | | | |

ment de la faible taille du cation A. Tel est précisément le cas des phases TNiO₃.

Les phases TNiO₃ sont caractérisées par une distorsion structurale d'autant plus importante que l'ion T³⁺ est plus petit.

IV. Etude Magnétique

Pour préciser le comportement magnétique du nickel trivalent, nous avons porté notre attention

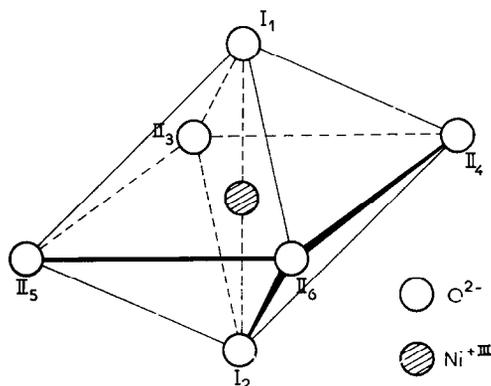


FIG. 4. Polyèdre de coordination du nickel dans HoNiO₃. Les distances Ni-O_{I1} et Ni-O_{I2} selon l'axe *c* (1.92 Å) sont un peu plus courtes que les distances équatoriales (Ni-O_{II3} = Ni-O_{II6} = 1.94 Å, Ni-O_{II4} = Ni-O_{II5} = 1.96 Å).

sur les phases TNiO₃ dans lesquelles l'ion T³⁺ est diamagnétique, c'est-à-dire YNiO₃, LaNiO₃ et LuNiO₃, les structures électroniques de Y³⁺, La³⁺, et Lu³⁺ étant, respectivement, [Kr] 4d⁰, [Xe] 5d⁰ 4f⁰, et [Xe] 5d⁰ 4f¹⁴.

A. Résultats

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 77 et 500K à l'aide d'une balance magnétique de type Faraday; l'étalon utilisé est le mercurithiocyanate de cobalt HgCo(SCN)₄ (12). Pour chaque composé la variation de la susceptibilité molaire réciproque corrigée des susceptibilités diamagnétiques des divers atomes présents est représentée à la Fig. 5. Le Tableau VI donne les caractéristiques des courbes obtenues.

B. Discussion

L'examen des résultats obtenus montre que le comportement du dérivé du lanthane diffère de celui de YNiO₃ et de LuNiO₃. LaNiO₃ présente une susceptibilité magnétique non négligeable, mais la faible variation thermique de celle-ci et la température de Curie paramagnétique *T*_C de valeur négative très élevée excluent une localisation électronique importante de l'électron célibataire; elles suggèrent

TABLEAU V

| TNiO ₃ | Maille orthorhombique | | | | | Pseudo-maille monoclinique | | |
|--------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--|----------------------------|----------------------|------------------------|
| | a (Å) ±0.002 Å | b (Å) ±0.002 Å | c (Å) ±0.003 Å | c/a ±0.004 | V (Å) ³ ±0.01 Å ³ | $a' = c'$ (Å) ±0.003 Å | b' (Å) ±0.002 Å | β° ±0.1° |
| SmNiO ₃ | 5.336 | 5.431 | 7.568 | 1.418 | 219.32 | 3.806 | 3.784 | 91.0 |
| EuNiO ₃ | 5.293 | 5.466 | 7.542 | 1.421 | 218.20 | 3.804 | 3.771 | 91.8 |
| GdNiO ₃ | 5.258 | 5.492 | 7.506 | 1.427 | 216.76 | 3.801 | 3.753 | 92.5 |
| DyNiO ₃ | 5.212 | 5.500 | 7.445 | 1.428 | 213.41 | 3.788 | 3.722 | 93.1 |
| HoNiO ₃ | 5.181 | 5.510 | 7.425 | 1.433 | 211.96 | 3.781 | 3.712 | 93.5 |
| YNiO ₃ | 5.178 | 5.516 | 7.419 | 1.433 | 211.89 | 3.782 | 3.709 | 93.6 |
| ErNiO ₃ | 5.160 | 5.514 | 7.381 | 1.426 | 210.06 | 3.775 | 3.690 | 93.8 |
| TmNiO ₃ | 5.149 | 5.495 | 7.375 | 1.432 | 208.66 | 3.764 | 3.687 | 93.8 |
| YbNiO ₃ | 5.131 | 5.496 | 7.353 | 1.433 | 207.39 | 3.759 | 3.676 | 93.9 |
| LuNiO ₃ | 5.117 | 5.499 | 7.356 | 1.437 | 206.99 | 3.755 | 3.678 | 94.1 |

au contraire un mécanisme de conduction métallique faisant intervenir une bande étroite partiellement remplie. Cette bande est vraisemblablement du type σ^* . Elle s'explique aisément par le fait que l'angle Ni-O-Ni est beaucoup plus proche de 180° dans LaNiO₃ que dans les phases de type GdFeO₃; le paramètre de covalence b_σ y est donc important; il devient supérieur ainsi aux valeurs critiques b_c et b_m de J. B. Goodenough. Ce résultat est en bon accord avec ceux de J. B. Goodenough et P. Raccah

(13) qui attribuent à LaNiO₃ un caractère métallique après étude électrique et magnétique; la légère différence entre la valeur attribuée par ces auteurs à la susceptibilité χ_g (4.2×10^{-6} uem cgs/g) et la nôtre (2.82×10^{-6} uem cgs/g) s'explique sans doute par la différence des méthodes de synthèse. L'absence de localisation électronique dans LaNiO₃ concorde également avec les résultats de W. C. Koehler et E. O. Wollan (14) qui, par diffraction de neutrons, n'observent aucun ordre magnétique jusqu'à 10K.

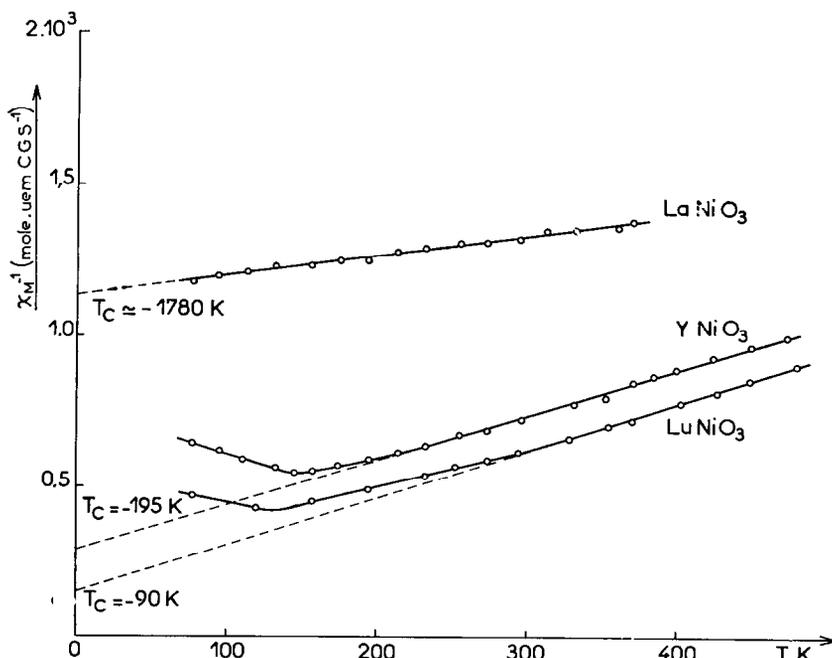


FIG. 5. Variation avec la température de la susceptibilité magnétique réciproque des phases YNiO₃, LaNiO₃ et LuNiO₃.

TABLEAU VI

| | LaNiO ₃ | LuNiO ₃ | YNiO ₃ |
|---|--------------------|--------------------|-------------------|
| χ_g (295 K) (10 ⁶ uem cgs/g) | 2.82 | 5.57 | 7.14 |
| T_C (K) | ~ -1780 | -90 | -195 |
| T_N (K) | — | 130 | 145 |
| C_M (uem.K.mole ⁻¹) | — | 0.66 | 0.63 |
| p (μ_B) | — | 2.30 | 2.24 |

En revanche les phases YNiO₃ et LuNiO₃ suivent à haute température des lois de Curie-Weiss dont les paramètres impliquent une certaine localisation de spin. Les valeurs des températures de Curie paramagnétiques T_C supposent des interactions antiferromagnétiques importantes concrétisées par des points de Néel à température relativement élevée: $T_N = 145K$ pour YNiO₃, $T_N = 130K$ pour LuNiO₃.

L'antiferromagnétisme observé à basse température s'explique par des couplages Ni-O-Ni résultant d'interactions entre orbitales e_g au quart remplies.

Leur importance résulte du fait que b_σ est proche de b_m tout en lui étant inférieur (9). Ce résultat est différent de celui obtenu pour les orthoferrites LuFeO₃, YFeO₃, et LaFeO₃ ($b < b_c < b_m$), pour lesquels la température de Néel croît lorsqu'on passe du lutétium au lanthane. Ici $b_c < b < b_m$ pour le lutétium et l'yttrium, $b_m < b$ pour le lanthane (9).

Les valeurs expérimentales des constantes de Curie molaires (Tableau VI) de YNiO₃ et LuNiO₃ confirment la configuration à spin faible du nickel au sein de ces composés, donc la structure électronique $t_{2g}^6 e_g^1$. En effet les valeurs théoriques de $C_{Ni^{3+}}$ pour des états à spin faible et à spin fort correspondent, respectivement, à 0.37 et 1.87 uem cgs K mole⁻¹. Les valeurs expérimentales observées (0.66 et 0.63 uem cgs K mole⁻¹) sont sensiblement supérieures à la valeur théorique pour la configuration $t_{2g}^6 e_g^1$, elles sont un peu plus grandes que celles qui caractérisent d'autres dérivés oxygénés du nickel trivalent tels que AgNiO₂ ($C_{Ni^{3+}} = 0.59$ uem cgs K mole⁻¹) (15). Ce résultat s'explique par le fait que nous sommes à la limite d'un modèle d'électrons délocalisés avec paramagnétisme de Pauli et d'électrons localisés avec paramagnétisme de Curie-Weiss (16). C'est d'ailleurs cette situation

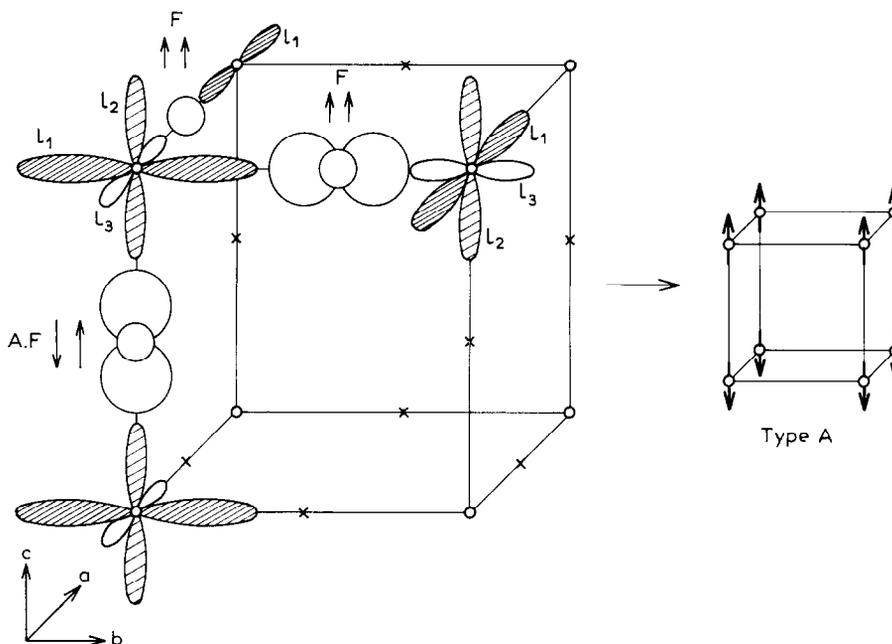


FIG. 6. Possibilités de couplages magnétiques dans MnF₃.

$$\begin{array}{l}
 L_1 > L_2 > L_3 \quad \left. \begin{array}{l} L_1 \\ L_2 \end{array} \right\} \text{partiellement remplies} \\
 L_2 < \frac{L_1 + L_3}{2} \quad L_3 \text{ vide}
 \end{array}$$

intermédiaire, à laquelle correspond naturellement une certaine instabilité thermodynamique, qui explique les difficultés rencontrées lors de la préparation des phases $TNiO_3$ avec $T^{3+} \neq La^{3+}$.

Dans $LaNiO_3$ la conductivité de type métallique au sein d'une bande antiliante σ^* partiellement remplie exclut une distorsion statique de type Jahn-Teller, distorsion que ne permettrait d'ailleurs pas le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Dans le cas de $YNiO_3$ et $LuNiO_3$ par contre, une telle distorsion serait a priori possible, si l'électron e_g était localisé, mais elle est exclue dans la mesure où elle est liée à un rapport c/a inférieur à $\sqrt{2}$ et où elle suppose $b < b_c$.

La distorsion de Jahn-Teller, observée notamment dans MnF_3 ou les manganites de terres rares comme $LaMnO_3$, impose le plus souvent une structure antiferromagnétique de type A (Fig. 6). En effet l'alternance pour les ions Mn^{3+} selon les axes a et b d'orbitales atomiques e_g , respectivement, vides et à demi-remplies impose par superéchange Mn-O-Mn un couplage ferromagnétique entre tous les spins d'un plan $[001]$. Dans la direction c en revanche les couplages σ entre orbitales atomiques e_g partiellement remplies, auxquels s'ajoutent d'ailleurs des couplages π entre orbitales t_{2g} à demi remplies également conduisent, par superéchange Mn-O-Mn, à des interactions antiferromagnétiques entre cations successifs (Fig. 6) (17). L'influence de ces deux

types de couplages se traduit pour les structures de type A par des températures de Curie paramagnétiques T_C faiblement négatives, voire même positives, rapprochant ces composés des matériaux métamagnétiques. A titre d'exemple, nous rappellerons les valeurs de T_C pour trois manganites: $LaMnO_3$ ($T_C = +50K$), $PrMnO_3$ ($T_C = +5K$), $NdMnO_3$ ($T_C = +44K$) (9).

Dans le cas de $YNiO_3$ et $LuNiO_3$ par contre, les valeurs franchement négatives obtenues pour les températures de Curie paramagnétiques ($-195K$ et $-90K$) excluent des couplages ferromagnétiques entre cations proches voisins. Les couplages Ni-O-Ni entre nickels proches voisins sont antiferromagnétiques, ce qui suppose bien entendu une répartition uniforme de l'électron e_g selon les trois axes de coordonnées conformément d'ailleurs à l'absence d'effet Jahn-Teller. A l'opposé de $LaMnO_3$, pour lequel $b < b_c$, les corrélations entre électrons d et phonons sont affaiblies puisque $b > b_c$ implique une certaine délocalisation électronique et exclut donc les interactions ferromagnétiques qui en découlent. Ce résultat est conforme à une discussion théorique de J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, et N. Menyuk sur les interactions magnétiques entre ions comportant un électron e_g unique pour $b \simeq b_c$ (18). Grâce à l'alternance des sens des moments magnétiques dans les ions nickel successifs, on aurait pour $YNiO_3$ et $LuNiO_3$ une structure

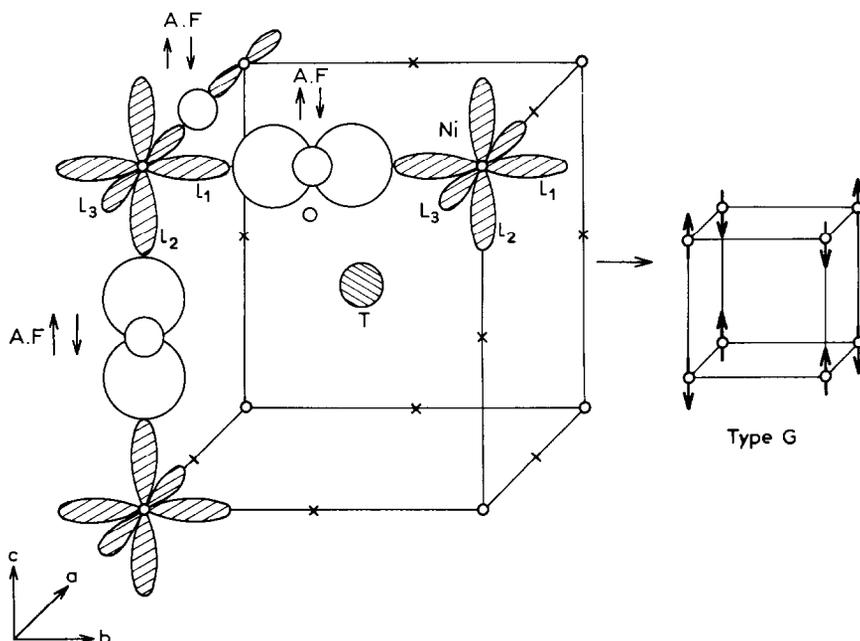


FIG. 7. Possibilités de couplages magnétiques dans $TNiO_3$ ($T = Y, Lu$) $L_1 \simeq L_2 \simeq L_3$, L_1, L_2, L_3 partiellement remplies.

magnétique de type G (Fig. 7). L'évolution observée lors du passage de ces deux phases à LaMnO_3 est analogue à celle précédemment mise en évidence entre CoSe_2 et CoS_2 , qui sont respectivement antiferromagnétique et ferromagnétique (16, 19).

Acknowledgments

The authors thank Dr. John B. Goodenough for his constructive suggestions and for his stimulating participation to the discussions during his stay in Bordeaux.

Bibliographie

1. A. WOLD, B. POST, ET E. BANKS, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4911 (1957).
2. F. BERTAUT ET F. FORRAT, *J. Phys. Radium* **17**, 129 (1956).
3. M. FOEX, A. MANCHERON, M. LINE, *C.R. Acad. Sci.* **250**, 3027 (1960).
4. YU YA. TOMASHPOL'SKII, E. V. ZUBOVA, K. P. BURDINA, ET YU. N. VENETSEV, *Physics Cristal.* **13**, 859 (1969).
5. A. RABENAU, P. ECKERLIN, *Acta Crystallogr.* **11**, 304 (1958).
6. B. WILLER, M. DAIRE, *C.R. Acad. Sci.* **267**, 1483 (1968).
7. S. GELLER, *J. Chem. Phys.* **24**, 1236 (1956).
8. M. MAREZIO, J. P. REMEIK, ET P. D. DERNIER, *Inorg. Chem.* **7**, 1337 (1968).
9. J. B. GOODENOUGH ET J. LONGO, "Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds," Landolt-Bornstein Tabellen Neue Serie III/4a, p. 126. Springer Verlag (Berlin), 1970.
10. P. POIX, "Relations entre les Distances Anion-Cation et les Paramètres Cristallins" Séminaire de Chimie de l'état solide, VI 1966-67 (C.D.U.)
11. R. D. SHANNON, C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
12. B. N. FIGGIS, R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, 4190, 1958.
13. J. B. GOODENOUGH, ET P. RACCAH, *J. Appl. Phys.* **36**, 1031, 1965.
14. W. C. KOEHLER, E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solid* **2**, 100 (1957).
15. G. DEMAIZEAU, M. POUCHARD, communication privée.
16. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.*, en cours de parution.
17. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond," Wiley (Interscience), New York, 1963.
18. J. B. GOODENOUGH, A. WOLD, R. J. ARNOTT, AND N. MENYUK, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
19. V. JOHNSON, A. WOLD, *J. Solid State Chem.* **2**, 209 (1970).