

Sur une Nouvelle Phase Oxygénée du Cuivre +III: SrLaCuO₄

MM. J. B. GOODENOUGH*, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD ET P. HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33 405—Talence, France

Received March 9, 1973

A new copper (+III) compound SrLaCuO₄ has been prepared under oxygen pressure and investigated. It has the K₂NiF₄ structure ($a = 3.765 \pm 0.002$ Å; $c = 13.27 \pm 0.02$ Å). A comparison with La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄ suggests a low-spin d^8 state for copper +III, but with associated Cu-O bonding that is linear rather than square-coplanar. A cooperative displacement of the oxygen ions is inferred, extensive short-range order occurring within planes, but no order between planes.

Les composés oxygénés du cuivre trivalent actuellement connus comportent tous un second cation nettement électropositif. Ce sont les phases MCuO₂ (M = Na, K, Rb, Cs), Na₃CuO₃ (1-4) et plus récemment LaCuO₃ et La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄ préparées au laboratoire (5). Dans La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄ de structure K₂NiF₄, les ions Cu³⁺ et Li⁺ s'ordonnent vraisemblablement à courte distance entraînant un diamagnétisme qui contraste avec le caractère métallique de LaCuO₃. Nous avons porté notre attention sur la phase isostructurale SrLaCuO₄ dans laquelle les ions Cu³⁺ sont nécessairement proches voisins.

Synthèse de SrLaCuO₄

SrLaCuO₄ a été préparé à 800°C par action de l'oxygène sous pression de 3 kb sur un mélange stœchiométrique d'oxydes SrO, La₂O₃ et CuO. L'oxygène a été préalablement desséché à basse pression. La réaction dure 48 h. La phase obtenue est noire.

Détermination du Degré d'oxydation du Cuivre

Le degré d'oxydation du cuivre +III a été vérifié d'une part gravimétriquement par réduction sous hydrogène à 950°C, d'autre part

par iodométrie après dissolution sous atmosphère inerte dans une solution réductrice d'iodure (6).

Etude Radiocristallographique

La phase SrLaCuO₄ présente un spectre de poudre analogue à celui de La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄ dont elle est isotype. De symétrie quadratique (groupe d'espace I4/mmm, D_{4h}^{17}), elle comporte une structure de type K₂NiF₄ (7). Ses paramètres, comparés à ceux de la phase La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄, sont les suivants:

	$a \pm 0.002$ Å	$c \pm 0.02$ Å	c/a
SrLaCuO ₄	3.765	13.27	3.52
La ₂ Li _{0.50} Cu _{0.50} O ₄	3.731	13.20	3.54

Le rapport c/a est anormalement élevé comparativement à celui de la plupart des phases de structure K₂NiF₄ ($c/a \simeq 3.30$) (8). Une étude structurale sur poudre a été effectuée en plaçant les cations Sr²⁺ et La³⁺ de manière statistique dans les sites 4(e), le cuivre +III dans les sites 2(a) et l'oxygène dans les positions 4(c) et 4(e). La comparaison des facteurs de structure mesurés et calculés conduit pour les valeurs des coordonnées réduites données au Tableau I à un coefficient de fiabilité $R = 0.08$. L'indexation du spectre de poudre, ainsi que les intensités mesurées et calculées des raies de diffraction X sont données au Tableau II.

Il en résulte que les distances Cu-O_{II} sont

* Permanent address: Lincoln Laboratory, M.I.T., Lexington, MA.

TABLEAU I
COORDONNÉES RÉDUITES DES ATOMES ET FACTEURS
D'AGITATION THERMIQUE AU SEIN DE LA MAILLE DE
SrLaCuO₄

Sites	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B (Å) ²	
Sr } La }	4(<i>e</i>)	0	0	0.360 ± 0.001	0.27 ± 0.02
Cu	2(<i>a</i>)	0	0	0	0.7 ± 0.1
O _I	4(<i>c</i>)	0	1/2	0	0.80 ± 0.09
O _{II}	4(<i>e</i>)	0	0	0.169 ± 0.005	1.32 ± 0.05

TABLEAU II
DISTANCES RÉTICULAIRES DE SrLaCuO₄

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> _{obs.}	<i>I</i> / <i>I</i> _{calc.}
0 0 2	6.63	6.63	4	5
1 0 1	3.619	3.622	15	13
0 0 4	3.317	3.317	14	11
1 0 3	2.865	2.867	100	92
1 1 0	2.662	2.662	59	61
1 1 2	2.470	2.471	3	1
0 0 6	2.112	2.112	13	13
1 0 5	2.169	2.169	19	17
1 1 4	2.076	2.076	25	27
2 0 0	1.883	1.882	32	30
1 1 6	1.702	1.701	9	12
1 0 7	1.694	1.693	12	9
2 1 1	1.670	1.670	5	4
0 0 8	1.659	1.659	5	5
2 0 4	1.637	1.637	5	6
2 1 3	1.574	1.574	32	30
2 0 6	1.4337	1.4335	13	10
2 1 5	1.4222	1.4218	8	7
1 1 8	1.4080	1.4078	7	7
2 2 0	1.3309	1.3311	7	8
2 1 7	1.2589	1.2589	7	7
2 0 8	1.2445	1.2445	5	6
2 2 4	1.2354	1.2354	4	3
3 0 3	1.2075	1.2074	5	6
3 1 0	1.1902	1.1906	9	8
1 0 11	1.1489	1.1488	5	7

égales à 2.23 Å selon l'axe *c*, les distances Cu–O_I à 1.88 Å seulement dans le plan de base. Une telle différence entre les deux types de distances Cu–O suggère pour les ions Cu³⁺ une structure *d*⁸ à spin faible. Des états *d*⁸ à spin faible se rencontrent couramment pour les ions Pd²⁺ et Pt²⁺. Ils peuvent exister également pour les ions Ni²⁺ lorsque la contribution des ligandes à la liaison est importante, plus forte en tout cas que celle qu'entraînent les ions oxygène. Comme la

liaison est plus covalente pour les ions Cu³⁺ que pour les ions Ni²⁺, l'existence d'une configuration électronique en *d*⁸ à spin faible n'est pas surprenante lorsque Cu³⁺ est lié à l'oxygène.

La structure présente cependant une apparente anomalie. Pauling (9) a montré qu'une configuration en *d*⁸ à spin faible était généralement associée à la formation de quatre liaisons coplanaires identiques. L'origine en serait une déstabilisation par rapport au niveau de Fermi des orbitales hybrides *d*_{*z*²-*y*²}*sp*_{*x*}*p*_{*y*} du cation en *d*⁸ par suite de fortes liaisons covalentes avec les quatre ligandes les plus proches (les axes O_{*x*} et O_{*y*} sont définis ici comme les axes de liaison). Il en résulte le critère énergétique suivant pour qu'apparaisse une configuration en *d*⁸ à spin faible: le gain d'énergie occasionné par l'apparition d'un environnement carré au détriment d'un octaèdre doit être supérieur à la perte d'énergie coulombienne intra-atomique due au passage de deux électrons de deux orbitales différentes à une même orbitale. Ce critère est beaucoup plus difficile à satisfaire que celui auquel doit répondre la distorsion statique de Jahn-Teller pour un cation en *d*⁹, qui n'implique l'existence d'un ordre que pour un trou isolé. La déformation d'un site octaédrique due à une configuration en *d*⁸ à spin faible devrait donc être sensiblement deux fois plus importante que celle résultant d'un tel ordre de type Jahn-Teller, deux trous s'ordonnant cette fois-ci. Longo et Raccah signalent des distances Cu–O_{II} de 2.40 Å et Cu–O_I de 1.90 Å dans La₂CuO₄, où la distorsion des sites octaédriques résulte de l'ordre statique de trous isolés sur les ions Cu²⁺(*d*⁹) (10); ils observent essentiellement une distorsion de Jahn-Teller, bien que la symétrie quadratique du réseau entraîne de toute manière une levée de dégénérescence pour le trou. Loin d'être deux fois plus faible la déformation est plus importante que celle que nous observons nous-mêmes pour SrLaCuO₄. Cette remarque exclut que quatre liaisons coplanaires Cu–O constituant un environnement carré à 1.88 Å puissent satisfaire ici le critère énergétique de formation d'une configuration en *d*⁸ à spin faible.

Une comparaison des rapports *c/a* relatifs à quelques phases isostructurales confirme cette conclusion: le rapport *c/a* est un bon indice de la distorsion locale du site octaédrique. Pour K₂NiF₄, qui peut servir ainsi de référence, *c/a* est égal à 3.30: les ions Ni²⁺ sont à spin fort, et leurs octaèdres de coordinence ne sont pas déformés. En revanche un ion Cu²⁺ (*d*⁹) contient un trou

qui peut s'ordonner, entraînant une distorsion. Bien qu'en-dessous de 260°C une rotation coopérative des octaédres oxygénés entraîne un abaissement de la symétrie qui devient orthorhombique, La₂CuO₄ est quadratique à température plus élevée (10). Le rapport élevé $c/a = 3.47$ traduit la présence des trous dans les orbitales $d_{x^2-y^2}$ (les axes xyz sont les axes cristallographiques). Cette remarque est confirmée par la disparité des distances Cu-O_{II} et Cu-O_I, qui sont de 2.40 et de 1.90 Å, respectivement. Par contre dans K₂CuF₄ (11), Pr₂CuO₄ (10), Nd₂CuO₄ et Sm₂CuO₄ (12), c/a comporte une valeur anormalement faible (3.07–3.09), qui implique que les trous électroniques des ions Cu²⁺ s'ordonnent dans les orbitales d_{z^2} . L'établissement d'un ordre pour ces trous peut donc stabiliser aussi bien quatre liaisons courtes et deux liaisons longues que l'inverse. Le signe de la distorsion dépend d'un terme énergétique de second ordre.

L'ion Li⁺ comporte une symétrie sphérique, il ne peut donc distordre son octaèdre de coordination. Néanmoins La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄, dont la moitié des sites octaédriques sont occupés par des ions Li⁺, comporte un rapport $c/a = 3.54$ élevé. Si on admet un ordre entre les ions Li⁺ et Cu³⁺ des plans de base et si on retient les rayons

ioniques de Shannon et Prewitt (13) ($r_{\text{Li}^+} = 0.74$ Å en coordination VI et $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40$ Å), le paramètre $a = 3.731$ Å implique dans le plan de base une distance Cu-O_I de 1.59 Å. Si on compare le rapport c/a obtenus pour La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄ et SrLaCuO₄ (3.54 et 3.52, respectivement), on peut en déduire une distance Cu-O_{II} supérieure à 2.23 Å. Un rapport c_s/a_s des axes des octaédres ≈ 1.4 en est la conséquence. Ce rapport implique une distorsion au moins double de celle observée pour SrLaCuO₄ où $c_s/a_s = 1.19$ et presque double de celle obtenue pour La₂CuO₄ ($c_s/a_s = 1.26$). Ce résultat est compatible avec la formation de quatre liaisons coplanaires identiques Cu-O_I dans les plans de base de La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄, les deux trous des ions Cu³⁺ s'ordonnant dans les orbitales $d_{x^2-y^2}$ pour donner une configuration en d^8 à spin faible. La déformation des octaédres au sein de SrLaCuO₄ n'est égale qu'à la moitié environ de celle que laisserait prévoir quatre liaisons identiques dans les plans de base.

Dans une étude récente sur les composés A⁺B⁵⁺O₃ Goodenough et Kafalas (14) ont montré que lorsque la contribution covalente à la liaison B-O était forte, la formation de liaisons B-O-B à 180° était instable. Dans les phases A⁺SbO₃ par exemple il est impossible de stabiliser la structure perovskite même à des

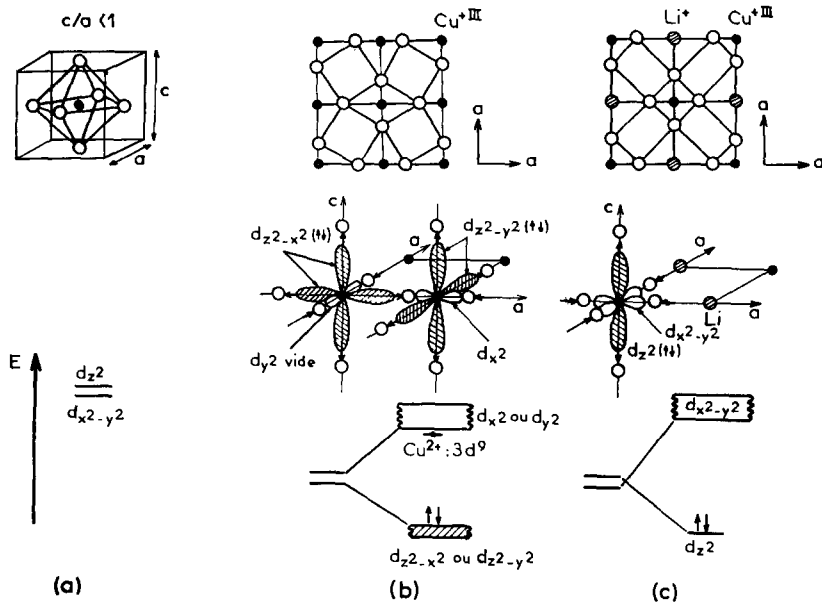


FIG. 1. Distorsions de l'octaèdre MO₆ dans le réseau d'un oxyde double de structure K₂NiF₄: (a) cas général; (b) cas de SrLaCuO₄; (c) cas de La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄. Distribution électronique et niveaux d'énergie pour les orbitales e_g associées à ces distorsions (les couronnes des orbitales d_{x^2} , d_{y^2} ou d_{z^2} ne sont pas représentées dans un but de simplification).

pressions de 100 kb et avec un facteur de tolérance de Goldschmidt favorable. Cependant des composés ordonnés $A_2B'SbO_6$ peuvent être stabilisés avec la structure perovskite pour peu que le cation B' soit suffisamment ionique. Les auteurs en concluaient qu'un anion éprouvait des difficultés à utiliser la même orbitale p pour former deux liaisons covalentes fortes. Comme la formation d'une configuration en d^8 à spin faible résulte de la stabilisation de liaisons fortement covalentes, la même exigence doit s'appliquer à l'établissement d'un ordre entre liaisons covalentes Cu-O faisant intervenir le cuivre +III à spin faible. Comme dans $La_2Li_{0.50}Cu_{0.50}O_4$ un ordre s'établit entre ions Li^+ et Cu^{3+} dans les plans de base, on peut prévoir une situation analogue à celle observée pour les phases $A_2B'SbO_6$ ordonnées. Chaque O_1 n'a qu'un seul proche voisin cuivre +III, de sorte, ainsi que nous l'avons fait remarquer, que de fortes liaisons covalentes Cu- O_1 apparaissent dans les plans de base. En revanche dans $SrLaCuO_4$ les plans de base contiennent des liaisons Cu-O-Cu à 180° ; une forte liaison covalente avec l'un seulement des deux atomes de cuivre voisins écarterait l'anion de l'autre en donnant des liaisons Cu . . . O_1 -Cu à 180° . Un déplacement coopératif des ions O_1 donne le schéma de distances alternativement courtes et longues illustré par la Fig. 1. Si la distance Cu- O_1 courte est de 1,59 Å, selon l'estimation faite pour $La_2Li_{0.50}Cu_{0.50}O_4$, le paramètre $a = 3.765$ Å entraîne une distance Cu- O_1 longue de 2,18 Å, proche de la distance de 2,23 Å obtenue pour Cu- O_{11} . Il semble donc logique de penser qu'apparaissent deux distances Cu- O_1 dans les plans de base de $SrLaCuO_4$, de 1,54 et 2,32 Å environ, avec une séparation moyenne de 1,88 Å.

Un aspect surprenant de cette conclusion est que la configuration en d^8 à spin faible n'est pas associée à la formation de quatre liaisons constituant un environnement oxygéné carré, comme dans $La_2Li_{0.50}Cu_{0.50}O_4$ par exemple, mais à celle de deux liaisons colinéaires. Selon le schéma de Pauling (9) cette structure implique unedéstabilisation d'orbitales hybrides d_{x^2-s} ou d_{y^2-s} plutôt que d'orbitales hybrides $d_{x^2-y^2}sp_xp_y$. Quatre liaisons coplanaires identiques eussent pu être envisagées en interchangeant les orbitales pleines et vides de la Fig. 1, mais il en eût résulté un rapport c/a très faible, de l'ordre de 3.0.

Ce sont des considérations énergétiques de second ordre qui décideront si la configuration en d^8 à spin faible est associée à quatre liaisons

courtes et deux liaisons longues ou si c'est l'inverse qui se produit. Ainsi que le montre la Fig. 1 la distorsion entraîne un éclatement ou accentue l'éclatement des niveaux d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ et le gain d'énergie dû aux deux types de déformation possibles est identique en première approximation. Deux facteurs contribuent à l'effet de second ordre: l'anisotropie élastique (15, 16) et les vibrations anharmoniques dues aux différences de dépendance radiale des forces d'attraction et de répulsion interatomiques (17). Lorsque dominent les interactions cation-anion les vibrations anharmoniques stabilisent une configuration carrée, mais quand l'emportent les interactions anion-anion, elles stabilisent des liaisons colinéaires. Pour une séparation Cu- O_1 de 1,6 Å, la séparation O_1 - O_1 pour des liaisons coplanaires identiques serait égale à 2,26 Å. Un rayon ionique de 1,4 Å implique des interactions anion-anion importantes lorsque les distances O_1 - O_1 sont nettement inférieures à 2,8 Å. C'est pourquoi les vibrations anharmoniques tendraient à stabiliser des liaisons colinéaires quand Cu^{3+} comporte une configuration en d^8 à spin faible. Dans $SrLaCuO_4$ où de telles liaisons colinéaires semblent se former, l'orientation de l'axe de liaison devrait dépendre de l'anisotropie élastique. Dans les composés Ln_2CuO_4 la distorsion de Jahn-Teller pour les ions Cu^{2+} donne un rapport $c_s/a_s > 1$ pour l'ion La^{3+} , le plus ionique, mais < 1 pour tous les autres ions Ln^{3+} . La substitution à l'un des ions Ln^{3+} d'un ion Sr^{2+} plus gros encore et plus ionique, et le fait que la distorsion due aux ions Cu^{3+} de spin faible doit être plus importante que celle due aux ions Cu^{2+} , laissent supposer que l'anisotropie élastique écarte l'axe de liaison de l'axe c dans $SrLaCuO_4$, comme le montre la Fig. 1b. Dans $La_2Li_{0.50}Cu_{0.50}O_4$ les ions Li^+ introduisent de fortes contraintes élastiques dans les plans de base aussi bien que le long de l'axe c . L'apparition de liaisons courtes Cu- O_{11} ne serait pas compatible avec l'extension des liaisons Li- O_{11} et la formation de deux liaisons Cu- O_1 courtes et de deux liaisons longues supposerait une distorsion orthorhombique incompatible avec la liaison La-O. Les contraintes d'anisotropie élastique favorisent donc clairement dans ce cas la formation dans le plan de base d'un environnement carré pour les ions Cu^{3+} , comme le montre la Fig. 1c.

Dans la perovskite à symétrie rhomboédrique $LaCuO_3$ les ions Cu^{3+} ne distordent pas leur site octaédrique par formation d'une configuration

en d^8 à spin faible. Les électrons $3d$ des liaisons σ sont collectivisés cependant par suite du caractère fortement covalent des liaisons avec les anions voisins (5). Dans SrLaCuO₄ la covalence des liaisons avec les orbitales d vides de la configuration en d^8 à spin faible doit donc être suffisante pour donner naissance à une bande de conduction étroite, comme le montre les diagrammes d'énergie des Fig. 1b et 1c. Le déplacement coopératif des ions O₁ au sein de SrLaCuO₄ entraîne un éclatement des bandes de liaison $3d\sigma$ en deux sous-bandes, de sorte que l'orbitale occupée peut être représentée comme une bande de valence étroite.

Toute réduction de SrLaCuO₄ entraîne l'apparition d'électrons supplémentaires. Si la réduction est due à un rapport cationique La/Sr > 1, on peut prévoir que les électrons en excès occuperont l'étroite bande de conduction ou formeront des petits polarons mobiles avec une énergie légèrement inférieure à celle de la bande de conduction comme le montre la Fig. 1b. Si la réduction résulte d'un déficit en oxygène, les électrons devront être piégés par les atomes de cuivre proches des lacunes, du moins à basse température. Les petits polarons seraient des électrons piégés sur un atome de cuivre par affaiblissement local des déplacements des oxygènes O₁ vers le site du cuivre. Cet affaiblissement créerait une distorsion compatible avec un ordre à un trou d (Cu²⁺) plutôt qu'à deux (Cu³⁺ à spin faible). Chaque ion Cu²⁺ contribuerait à la susceptibilité magnétique par un moment localisé de $1 \mu_B$, tandis que des électrons itinérants y contribueraient par un terme de Pauli indépendant de la température. Bien plus, un petit polaron ne peut sauter sur un site voisin que par absorption d'un phonon ce qui introduirait une énergie d'activation dans la mobilité. Des électrons collectifs seraient diffusés en revanche par des phonons d'où par conséquent une conductivité variant avec la température comme celle d'un métal.

La structure électronique suggérée pour le cuivre +III, qui implique un déplacement de l'oxygène O₁ situé en 4(c), nous conduit à adopter une structure légèrement différente de celle de K₂NiF₄. Or aucune raie de surstructure n'a été observée sur des spectres Guinier-Hägg, ce qui nous amène à supposer que l'ordre provenant de l'alternance de liaisons Cu-O longues et courtes n'existe qu'à courte distance dans le plan xOy , et que la répartition est probablement désordonnée entre plans successifs.

Etude Magnétique et Electrique

Des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 77 et 300 K à l'aide d'une balance de Faraday en utilisant le mercurithiocyanate de cobalt comme étalon (18).

SrLaCuO₄ est caractérisé par une susceptibilité magnétique relativement faible. La variation thermique de la susceptibilité magnétique réciproque n'est pas linéaire (Fig. 2). La concavité de la courbe est tournée vers l'axe des températures. Ce résultat suggère le passage progressif à température croissante de quelques cuivres +III de l'état d^8 à spin faible à un état excité de structure électronique $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^1$ dans lequel les deux électrons ne sont plus appariés. Le paramagnétisme résiduel à basse température peut s'expliquer dans cette hypothèse par la présence de quelques ions magnétiques Cu²⁺ ou Ln³⁺ sous forme d'impuretés non décelables par analyse chimique.

La variation thermique de la conductivité de SrLaCuO₄ étudiée entre 77 et 300 K également, par la méthode des quatre pointes sur poudre comprimée est linéaire avec une très faible pente (Fig. 3). Par comparaison avec LaCuO₃, qui possède un caractère métallique (5), SrLaCuO₄ comporte une conductivité 10 fois plus faible environ. Ceci suggère que, dans l'intervalle de température étudié, SrLaCuO₄ a le comportement d'un semi-conducteur. La faible énergie d'activation ($\Delta E \simeq 0.003$ eV) et la susceptibilité magnétique observée impliqueraient la présence de quelques ions Cu²⁺ constituant des petits polarons. Il faut en effet rappeler que SrLaCuO₄ préparé sous pression de 3 kb d'oxygène seulement est susceptible de présenter un taux plus élevé en lacunes anioniques, donc en ions

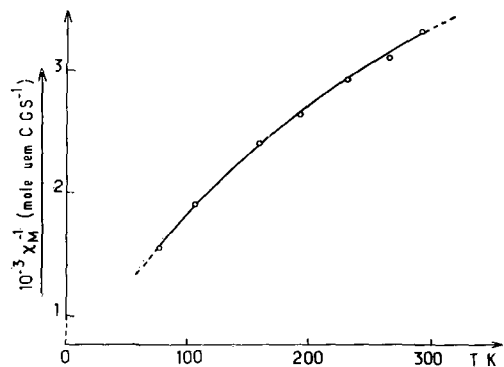


FIG. 2. Variation avec la température de la susceptibilité réciproque de SrLaCuO₄.

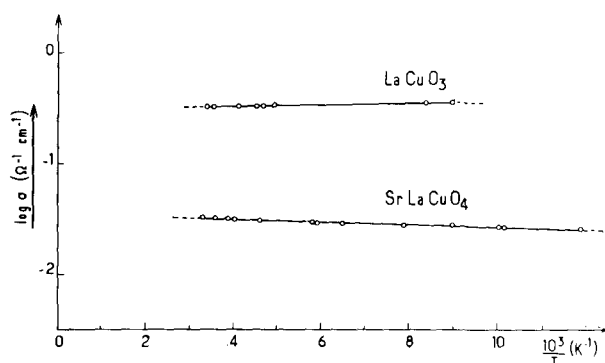


FIG. 3. Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température pour les phases SrLaCuO₄ et LaCuO₃ (poudres comprimées).

Cu²⁺ résiduels, que LaCuO₃ obtenu sous pression de 65 kb environ.

Conclusions

L'utilisation de hautes pressions d'oxygène a permis de stabiliser une nouvelle phase originale du cuivre +III, SrLaCuO₄, caractérisée par un état *d*⁸ à spin faible.

La comparaison des structures de La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄, SrLaCuO₄ et La₂CuO₄ a permis de formuler l'hypothèse que la configuration en *d*⁸ à spin faible des ions Cu³⁺ est associée à un environnement carré dans La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄ et à deux liaisons colinéaires dans SrLaCuO₄. Cette hypothèse suppose un ordre, au moins à courte distance, entre les ions Cu³⁺ et Li⁺ dans les plans de base de La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄. Elle implique également un déplacement coopératif, au moins à courte distance, des ions O₁ dans chaque plan de base de SrLaCuO₄, chaque ion O₁ ne donnant naissance qu'à une seule liaison fortement covalente avec la même orbitale *p*, comme le montre la Fig. 1. La petite taille de l'ion Cu³⁺ entraîne la stabilisation de deux liaisons colinéaires dans ce cas, quatre liaisons perpendiculaires constituant un environnement carré impliquant généralement des cations plus gros. La stabilisation de deux liaisons colinéaires dans les plans de base de SrLaCuO₄ et quatre liaisons perpendiculaires dans ceux de La₂Li_{0.50}Cu_{0.50}O₄ est attribuée à l'anisotropie élastique. L'absence de raies de surstructure dans les spectres de poudre est attribuée au désordre entre plans de base et à l'absence d'ordre à grande distance au sein de ceux-ci.

Ces conclusions, qui découlent de la comparaison des distances Cu–O dans les deux

composés, sont en accord avec l'étude de leurs propriétés magnétiques, si toutefois on admet la présence pour SrLaCuO₄ de niveaux d'impuretés Cu²⁺ constituant des petits polarons.

Références

1. W. KLEMM, G. WEHRMEYER, ET H. BADE, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **63**, 56 (1959).
2. K. HESTERMANN ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367**, 261 (1969).
3. K. HESTERMANN ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367**, 249 (1969).
4. K. HESTERMANN ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367**, 270 (1969).
5. G. DEMAZEAU, C. PARENT, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **7**, 913 (1972).
6. G. CHARLOT ET D. BEZIER, "Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale," 2^e ed. Masson, Paris (1949).
7. D. BALZ ET K. PLIETH, *Z. Electrochem. Ber. Bunsenges., Phys. Chem.* **59**, 545 (1955).
8. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2683 (1965).
9. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960).
10. J. M. LONGO ET P. M. RACCAH, *J. Solid State Chem.*, **6**, 526 (1973).
11. K. KNOX, *J. Chem. Phys.* **30**, 991 (1959).
12. P. GANGULY ET C. N. R. RAO, *Mat. Res. Bull.*, en **8**, 405 (1973).
13. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst. Sect. B* **25**, 925 (1969).
14. J. B. GOODENOUGH ET J. A. KAFALAS, *J. Solid State Chem.*, **6**, 493 (1973).
15. A. D. LIEHR ET C. J. BALLHAUSEN, *Amer. Phys. (N.Y.)* **3**, 304 (1958).
16. J. KANAMORI, *J. Appl. Phys. Suppl.* **31**, 14S (1960).
17. U. OPIK ET M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **238**, 425 (1957).
18. B. N. FIGGIS ET R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.* 4190 (1958).