Nouvelle méthode de préparation du composé supraconducteur $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: l'oxydation électrochimique

N. Lagueyte, Alain Wattiaux, J. C. Park, Jean-Claude Grenier, Léopold Fournès, Michel Pouchard

► To cite this version:

N. Lagueyte, Alain Wattiaux, J. C. Park, Jean-Claude Grenier, Léopold Fournès, et al.. Nouvelle méthode de préparation du composé supraconducteur $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: l'oxydation électrochimique. Journal de Physique III, 1991, 1 (11), pp.1755-1764. 10.1051/jp3:1991229 . jpa-00248697

HAL Id: jpa-00248697

<https://hal.science/jpa-00248697>

Submitted on 1 Jan 1991

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

74.70 — 76.80 — 82.45

Nouvelle méthode de préparation du composé supraconducteur $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: l'oxydation électrochimique

N. Lagueyte, A. Wattiaux, J. C. Park, J. C. Grenier, L. Fournes et M. Pouchard

Laboratoire de Chimie du Solide, C.N.R.S.-U.P.R. 8661, 33405 Talence Cedex, France

(Reçu le 25 mars 1991, révisé le 1^{er} juillet 1991, accepté le 15 juillet 1991)

Résumé. — Une nouvelle méthode de préparation est décrite, l'oxydation électrochimique de La_2CuO_4 en milieu alcalin ; elle a permis d'obtenir un matériau supraconducteur en deçà de 45 K. Les caractéristiques structurales et physico-chimiques de cette nouvelle phase sont discutées en termes d'intercalation d'espèces oxygénées. Une étude par spectroscopie Mössbauer réalisée sur la phase $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0,02$) a permis de préciser les environnements cationiques avant et après polarisation.

Abstract. — A new method of preparation, the electrochemical oxidation in alkaline medium of La_2CuO_4 , is described ; a superconducting material below 45 K has been obtained and its physical and chemical characteristics appear quite promising. The structural features of this new phase are discussed in terms of intercalation of oxygenated species. A Mössbauer resonance study on $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.02$) has shown the evolution of the cationic environments before and after polarization.

Depuis la découverte des matériaux supraconducteurs à haute température critique [1-3], le composé La_2CuO_4 apparaît parmi tous les oxydes supraconducteurs à base de cuivre comme le plus simple tant du point de vue de sa formulation que de sa structure [4-10]. Celle-ci dérive de la structure de type K_2NiF_4 . Elle peut se décrire par une intercroissance de plans d'octaèdres « CuO_6 » de type perovskite séparés par des couches « LaO » de type NaCl . L'octaèdre étant très allongé ($d_{\text{Cu-O}}^{\perp} \approx 2,40 \text{ \AA}$, $d_{\text{Cu-O}}^{\parallel} \approx 1,90 \text{ \AA}$), cette structure peut également être décrite de façon plus réaliste comme une succession de plans carrés à sommets communs « CuO_2 » et de couches « La_2O_2 » de type iodure de thallium (TII). La_2CuO_4 cristallise avec une symétrie orthorhombique (groupe spatial Bmab) due au basculement des octaèdres allongés « CuO_6 ». La_2CuO_4 subit une transition structurale autour de 530 K, température au-delà de laquelle la symétrie devient quadratique (groupe spatial I4/mmm). Il est maintenant bien connu que la supraconductivité dans ce type de composé, est due, en partie, à l'apparition d'une valence mixte du cuivre (Cu^{II} , Cu^{III}) dans les plans « CuO_2 » [1-10]. Jusqu'à présent cette valence mixte était obtenue soit :

— par substitution du lanthane par un élément divalent ou monovalent (strontium, baryum, potassium...) [1, 3, 7],

- par formation d'un composé surstœchiométrique en oxygène sous hautes pressions d'oxygène (500 à 3 000 bars) [6-11],
- par oxydation par plasma [12],
- par insertion d'ions F^- , sous pression de fluor ($p_{F_2} = 1,3$ bar, $150 \leq T_{F_2} \leq 230$ °C) [13-14].

Ce travail décrit une nouvelle voie de préparation de cet oxyde supraconducteur à température ambiante : l'oxydation électrochimique en milieu alcalin (KOH 1N) [15, 16].

Au cours de ces dernières années, le comportement électrochimique d'oxydes ternaires de type perovskite a été étudié en milieu alcalin [17, 18]. Ainsi les phases $A_{1-x}A'_xMO_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,50$) (A = terres rares, A' = alcalino-terreux, M = éléments de la première, deuxième ou troisième série d'éléments de transition) stables en milieu alcalin [17, 18] ont été créditées d'un bon comportement électrocatalytique vis-à-vis du dégagement électrochimique de l'oxygène ($4 OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$, $E_0 = 0,403$ V/E.S.H.). La présence au sein des phases de deux degrés d'oxydation ($M^{(n+1)+}/M^{n+}$) du cation M conduit lors de la réaction d'oxydo-réduction O_2/OH^- à une oxydation anodique des matériaux en surface [19]. Ainsi sous polarisation anodique le dégagement de l'oxygène s'accompagne d'une oxydation du matériau liée à une augmentation en surface du taux de $M^{(n+1)+}$ suivant la réaction globale :

De plus sous polarisation anodique contrôlée, la vitesse de diffusion et l'activité des espèces électroactives (OH^- , O_2 , O^-) sont notablement augmentées. A titre d'exemple, notons que pour une faible surtension à l'électrode à oxygène ($\eta = 200$ mV) l'activité de l'oxygène (équivalente à une pression d'oxygène P_{O_2}) est multipliée théoriquement par un facteur 10^{14} par rapport à sa valeur à 25 °C, à pH = 14, pour une surtension nulle. Ainsi dans des conditions électrochimiques optimales, il semble possible d'oxyder non seulement la surface mais également le cœur du matériau, utilisé comme anode dans la réaction de décomposition de l'eau en milieu alcalin.

Ce phénomène a été mis à profit pour développer une méthode originale d'oxydation par voie électrochimique en milieu alcalin de céramiques La_2CuO_4 dans le but de préparer un matériau surstœchiométrique $La_2CuO_{4+\delta}$, et pour lequel en particulier le rapport Cu^{II}/Cu^{III} joue un rôle important pour l'obtention d'un matériau supraconducteur et pour l'amélioration de ses caractéristiques supraconductrices (T_c , J_c , volume supraconducteur).

1. Techniques expérimentales.

1.1 PRÉPARATION. — La phase La_2CuO_4 a été préparée à partir d'un mélange pris en proportions stœchiométriques de CuO et de La_2O_3 préalablement desséchés et décarbonatés, porté à 950 °C à l'air pendant 30 h puis trempé. Le produit ainsi obtenu est mis sous forme de pastille ($\varnothing$ 8 mm, épaisseur 2 mm) sous une pression uniaxiale de 1 t maintenue pendant 60 s. Les échantillons sont ensuite frittés à 1 050 °C à l'air pendant 18 h puis trempés. Les céramiques obtenues ont une compacité de l'ordre de 90-95 %. Leur tenue mécanique est bonne.

La synthèse des phases $La_2Cu_{1-x}^{57}Fe_xO_4$ ($x = 0,02$), nécessaires à l'étude par spectroscopie Mössbauer, est légèrement différente, afin d'éviter la formation de l'orthoferrite de lanthane $LaFeO_3$ très stable. Pour ce faire, les températures de synthèse et de frittage ne doivent pas

excéder 920 °C, tout autre paramètre restant constant par ailleurs. Ceci conduit à des céramiques de compacité de l'ordre de 80-85 %.

1.2 MONTAGE ÉLECTROCHIMIQUE [20]. — La cellule électrochimique utilisée est une cellule classique à deux compartiments en verre séparés par un fritté. Le montage est un montage à trois électrodes : il est constitué d'une électrode auxiliaire d'or de grande surface, d'une électrode de référence HgO/Hg ($E_0 = +0,098 \text{ V/E.S.H.}$ à $\text{pH} = 14$) et d'une électrode de travail à disque tournant de type E.D.I. Tacussel sur laquelle est fixée le matériau à étudier. Les expériences ont été réalisées à 20 °C, à l'air, dans une solution électrolytique de KOH 1N. Les courbes voltampérométriques (I , E) ont été obtenues en mode potentiodynamique. La vitesse de balayage a été choisie égale à 2 mV.s^{-1} . Le potentiel de repos $E_{i=0}$ a été mesuré en mode galvanostatique.

1.3 CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES. — Tous les échantillons ont été caractérisés avant et après polarisation anodique.

Les diffractogrammes de rayons X ont été obtenus sur poudre à l'aide d'une chambre Guinier-Hägg utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une anticathode de cuivre.

Une étude par spectroscopie d'électron AUGER a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Physical-Electronics 590 possédant un accélérateur de 3 keV. L'appareillage utilisé est en outre équipé d'un canon à argon permettant de décaper la surface par bombardement ionique. Les analyses de la surface après décapages successifs conduisent à l'établissement point par point d'un profil de composition semi-quantitatif en profondeur.

Le taux d'oxygène découle de la détermination du degré d'oxydation du cuivre obtenu par dosage iodométrique [21].

Des analyses thermogravimétriques (A.T.G.) ont permis de confirmer les valeurs du taux de non-stœchiométrie en oxygène. Ces expériences ont été réalisées à une vitesse de $60 \text{ }^\circ\text{C.h}^{-1}$ jusqu'à 900 °C sous argon ($\text{P}_{\text{O}_2} \leq 10^{-3} \text{ atm}$).

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur pastille frittée, en fonction de la température ($4,2 \leq T \leq 300 \text{ K}$), sous courant continu selon la méthode des quatre pointes alignées. La nature des porteurs a été précisée par mesure du pouvoir thermoélectrique α .

Deux types d'appareils ont été utilisés pour les mesures magnétiques :

— le magnétomètre vibrant de type FONER pour mesurer l'aimantation M de l'échantillon en fonction du champ H appliqué ($0 \leq H \leq 2 \text{ T}$) à une température donnée ;

— le susceptomètre (type DSM8 Manics à pendule vertical) pour mesurer la susceptibilité de l'échantillon en fonction de la température ($4,2 \leq T \leq 300 \text{ K}$),

Les spectres de résonance Mössbauer du ^{57}Fe ont été obtenus à température ambiante au moyen d'un dispositif classique à l'aide d'une source de ^{57}Co dans une matrice de rhodium.

2. Résultats expérimentaux.

2.1 COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE. — L'observation des courbes de voltammétrie cyclique (I , E) (Fig. 1) obtenues sur céramiques de La_2CuO_4 en milieu KOH 1N montre un pseudo-palier très large ($350 \leq E \leq 800 \text{ mV}$) reflétant un système mixte complexe qui peut être décrit comme la superposition de phénomènes de diffusion liés à l'oxydation du matériau étudié et de phénomènes d'activation dûs au dégagement électrochimique de l'oxygène. Au-delà de 800 mV, le dégagement de l'oxygène devient très important, aussi afin d'éviter des variations anarchiques de la surface électroactive liées à ce dégagement, le potentiel de polarisation a été choisi à 450 mV. Le potentiel de repos $E_{i=0}$ évolue de 350 mV avant polarisation ($t = 0$) à 430 mV après traitement électrochimique. Celui-ci étant lié à la fois au

Fig. 1.

Fig. 1. — Voltammétrie cyclique obtenue sur une électrode de La_2CuO_4 en milieu KOH 1N (2 mV.s^{-1}).

[Cyclic voltammogram for La_2CuO_4 in 1 N KOH (2 mV.s^{-1}).]

Fig. 2.

Fig. 2. — Thermogravimétrie de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. a) avant polarisation ; b) après immersion dans KOH 1N ; c) après polarisation.

[Thermogravimetry of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. a) before polarization ; b) after immersion in 1 N KOH ; c) after polarization.]

potentiel du couple redox concerné et à la valeur de l'énergie du niveau de Fermi du matériau, son augmentation après polarisation traduit une modification notable du matériau d'électrode. Cette valeur du potentiel de repos ($E_i = 0 = 430 \text{ mV}$) devient stable après un temps de polarisation de 9 h à 450 mV. Cette stabilité semble rendre compte d'une oxydation de cœur.

2.2 CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES. — L'étude par spectroscopie d'électron Auger a permis de mettre en évidence la présence en surface et dans les joints de grain de potassium et de carbone vraisemblablement sous forme de CO_3^{2-} provenant de l'électrolyte utilisé ($\text{KOH} + 1\% \text{ K}_2\text{CO}_3$). Toutefois après quelques décapages ioniques ($60 \text{ \AA}$), ces impuretés disparaissent et le rapport La/Cu est très proche de 2.

L'analyse par RMN du proton montre l'absence d'atomes d'hydrogène qui auraient pu éventuellement s'insérer dans la structure sous forme d'ions OH^- . Ceci est confirmé par l'absence de bande OH en spectroscopie IR [22].

Avant traitement électrochimique la formulation du composé peut s'écrire $\text{La}_2\text{CuO}_{4,01 \pm 0,01}$. Après polarisation anodique (9 h, 450 mV), le taux de Cu^{III} déterminé par dosage iodométrique est de 14 %. Dans ces conditions, la formulation devient $\text{La}_2\text{CuO}_{4,07 \pm 0,01}$.

Les mesures de thermogravimétrie (Fig. 2) ont permis de mettre en évidence une perte de masse de 0,36 % (l'échantillon (b) pris comme référence a subi une immersion dans

l'électrolyte pendant un temps identique à celui que dure la polarisation). Si l'on considère que cette perte de masse correspond uniquement à de l'oxygène supplémentaire, cette valeur conduit à la formulation $\text{La}_2\text{CuO}_{4,09 \pm 0,01}$ et à un taux de Cu^{III} de 18 %. Toutefois on ne peut pas écarter la présence d'impuretés (H_2O , OH^- , CO_2 , CO_3^{2-} ...) dues à l'électrolyte et susceptibles de s'adsorber sur l'échantillon. Ceci pourrait être à l'origine de l'écart entre les résultats du dosage iodométrique ($\text{La}_2\text{CuO}_{4,07}$) et les mesures obtenues par A.T.G. ($\text{La}_2\text{CuO}_{4,09}$). Ces deux résultats sont en relativement bon accord compte tenu de ces dernières remarques et des erreurs expérimentales.

Une étude par diffraction X *ex situ* en fonction du temps de polarisation ($0 \leq t \leq 9$ h) a permis de suivre l'évolution de symétrie au cours du processus d'oxydation jusqu'à l'obtention d'un matériau supraconducteur ($t = 9$ h) (Fig. 3). Les diffractogrammes de rayons X ont été réalisés après broyage de la pastille traitée rendant compte d'un traitement massique de l'échantillon. Avant tout traitement électrochimique la symétrie de la phase $\text{La}_2\text{CuO}_{4,01 \pm 0,01}$ est orthorhombique avec les paramètres cristallins suivants :

$$a = 5,363 \pm 0,001 \text{ \AA}, \quad b = 5,408 \pm 0,001 \text{ \AA}, \quad c = 13,170 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Fig. 3.

Fig. 3. — Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction du temps de polarisation ($0 \leq t \leq 9$ h).

[Evolution of the X-ray diffraction patterns *versus* polarization time ($0 \leq t \leq 9$ h).]

Fig. 4.

Fig. 4. — Spectres de résonance Mössbauer de $\text{La}_2\text{Cu}_{1,98}^{57}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_4$ avant et après traitement électrochimique.

[Mössbauer resonance spectra of $\text{La}_2\text{Cu}_{1,98}^{57}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_4$ before and after electrochemical treatment.]

Après 1 h sous polarisation anodique ($E = 450$ mV) la symétrie devient pseudo-quadratique :

$$a = b = 5,363 \pm 0,001 \text{ \AA}, \quad c = 13,136 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Les pics relatifs aux plans (200) et (020) coalescent. Pour des temps de polarisation supérieurs à 2 h, une distorsion orthorhombique apparaît à nouveau (elle se traduit par la séparation des pics, $\Delta\theta = 0,5^\circ$, relatifs aux plans (200) et (020) ainsi qu'aux plans (204) et (024)) pour devenir stable et importante au bout de 9 h, temps au-delà duquel le matériau devient massivement supraconducteur. Après 70 h l'oxydation est maximale et les paramètres de la maille cristalline sont alors les suivants :

$$a = 5,351 \pm 0,001 \text{ \AA}, \quad b = 5,420 \pm 0,001 \text{ \AA}, \quad c = 13,227 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Pour un temps de polarisation de 1 h, la symétrie pseudo-quadratique est similaire à celle observée pour des échantillons obtenus sous hautes pressions d'oxygène [10, 11]. Celle-ci pourrait être la conséquence d'un redressement des octaèdres résultant de la faible surstœchiométrie en oxygène. De plus, il a été montré par ailleurs que ce phénomène s'accompagnait généralement d'une diminution du volume de la maille élémentaire. Nos résultats ($\Delta V/V = -1,1\%$) sont en parfait accord avec ceci. Pour des temps de polarisation plus longs ($t > 2$ h) la distorsion orthorhombique est plus marquée que celle observée pour le matériau de départ ($\Delta V/V = +0,4\%$ pour $t = 66$ h). Celle-ci est liée à une insertion d'oxygène dans le réseau cristallin [16]. Ce comportement est similaire à celui observé dans des échantillons traités sous pression de fluor [13, 14].

Le spectre de résonance Mössbauer obtenu avant traitement électrochimique (Fig. 4) peut-être déconvolué en un doublet paramagnétique asymétrique (1-2) et deux pics correspondants aux raies internes (3-4) d'un sextuplet qui a été attribué à la présence de la phase magnétiquement ordonnée LaFeO_3 . La concentration de cette espèce minoritaire (0,2 % atomique), bien connue, ne gêne en rien l'interprétation des résultats. En outre, il a été vérifié que cette phase ne subissait aucun changement notable dans les conditions de polarisation dans lesquelles nous avons travaillé. Le déplacement chimique de la composante principale du spectre, $\delta = 0,31 \text{ mm.s}^{-1}$ est relatif au Fe^{III} en site de coordinence [6]. La valeur de l'éclatement quadrupolaire $\Delta = 1,55 \text{ mm.s}^{-1}$ caractérise un écart à la symétrie sphérique et peut être attribué à l'allongement de l'octaèdre suivant c . Ces résultats confirment les travaux antérieurs [23, 24]. De plus ces valeurs sont à rapprocher de celles trouvées dans le composé LaSrFeO_4 [25] ($\delta = 0,33 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta = 1,40 \text{ mm.s}^{-1}$) dans lequel le fer trivalent se trouve en site octaédrique allongé. Ainsi il semble bien que le fer se substitue au cuivre. Toutefois on ne peut pas écarter l'hypothèse qu'une partie du fer se mette aux joints de grains par des phénomènes de ségrégation.

Après traitement électrochimique, le spectre Mössbauer obtenu peut être déconvolué en trois composantes :

— deux raies internes (3-4) du sextuplet relatif à LaFeO_3 , identiques à celles déterminées avant électrochimie ;

— un doublet paramagnétique (1-2). Ce doublet ($\delta = 0,34 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta = 1,03 \text{ mm.s}^{-1}$) est caractéristique de Fe^{III} dans un octaèdre déformé. Cependant il faut noter une grande variation de la valeur de l'éclatement quadrupolaire observée avant et après traitement qui implique une modification notable de l'environnement du fer au cours de ce processus électrochimique ;

— un doublet paramagnétique (1'-2'). Ce second doublet, $\delta = -0,07 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta = 0,74 \text{ mm.s}^{-1}$, traduit la formation de Fe^{IV}

Cette étude préliminaire par spectroscopie Mössbauer confirme l'oxydation du matériau avec l'apparition de Fe^{IV} ($\approx 10\%$) et met par ailleurs en évidence que ce traitement modifie l'environnement du Fe^{III} et par voie de conséquence celui du cuivre.

Avant le traitement électrochimique, le comportement électrique est caractéristique d'un matériau semiconducteur (Fig. 5) avec présence d'un accident de résistivité autour de 38 K. Il est généralement admis que cette variation brutale est liée au mélange d'une phase semiconductrice $\text{La}_2\text{CuO}_{4,00}$ et d'une phase supraconductrice $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Après traitement électrochimique (9 h, $E = 450$ mV), le matériau présente une transition abrupte de type supraconducteur autour de 47 K. La résistivité s'annule à 38 K ($\rho_{38\text{ K}} = 5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$). Au-delà de cette température le matériau a un comportement métallique. Il est à noter que la résistivité du composé à $T = 298$ K est fortement abaissée (environ un facteur 30). Cette diminution résulte de la formation de Cu^{III} sous polarisation anodique. Le signe positif du coefficient Seebeck (Fig. 6) confirme le signe des porteurs de charge correspondant à des trous. De plus on peut observer une forte diminution de la valeur de α traduisant une augmentation notable du nombre de porteurs de charge du matériau dans son état métallique. Ceci est en parfait accord avec la formation de Cu^{III} par voie électrochimique. Toutefois l'invariance de α avec la température révèle un comportement bien différent de celui d'un gaz d'électrons libres pour lequel la loi $\alpha = B(\pi^2 K^2 T/3e)$ ($B = \text{cte}$) doit être vérifiée.

Les mesures magnétiques confirment ce comportement supraconducteur. La susceptibilité magnétique mesurée sous un champ magnétique de 1,8 T devient négative en-dessous de $T_c = 45$ K (Fig. 7). Au-delà de T_c , la susceptibilité magnétique reste constante (comportement de type Pauli). L'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué permet d'estimer la valeur du champ critique H_{c1} à 900 Oe et le volume supraconducteur à 28 % (par rapport à la valeur théorique $M/H = -1/4 \pi$) (Fig. 8).

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 5. — Evolution thermique de la résistance électrique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ avant et après polarisation anodique (9 h à 450 mV).

[Temperature dependence of the electrical resistivity of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ before and after anodic polarization (9 h to 450 mV).]

Fig. 6. — Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ avant et après traitement électrochimique.

[Temperature dependence of the thermoelectric power of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ before and after electrochemical treatment.]

Fig. 7. — Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ avant et après polarisation anodique (9 h à 450 mV).

[Temperature dependence of the magnetic susceptibility of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ before and after anodic polarization (9 h to 450 mV).]

Fig. 8. — Evolution de l'aimantation de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.07}$ en fonction du champ magnétique appliqué.

[Field dependence of the magnetization of $\text{La}_2\text{CuO}_{4.07}$.]

Conclusion.

La comparaison des spectres de résonance Mössbauer de $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ avant et après traitement électrochimique mettent en évidence d'une part la formation de Fe^{IV} et d'autre part la modification notable de l'environnement des divers sites du fer.

L'oxydation par voie électrochimique est donc bien une méthode d'oxydation massique, à température ambiante ; facile à mettre en œuvre au regard des diverses méthodes utilisées telles que, par exemple, des techniques sous hautes pressions d'oxygène ($500 \leq T \leq 1\,000\text{ °C}$, $500 \leq P_{\text{O}_2} \leq 3\,000\text{ bars}$).

Le produit après traitement électrochimique est bien cristallisé et correspond à la formulation $\text{La}_2\text{CuO}_{4,07}$.

L'insertion d'oxygène au sein de cette structure conduit à une variation notable de la distorsion orthorhombique ($\Delta V/V = +0,4\%$).

Les courbes de résistivité électrique présentent une transition supraconductrice autour de 47 K.

Les mesures magnétiques confirment le comportement supraconducteur ($T_c \approx 45\text{ K}$) de $\text{La}_2\text{CuO}_{4,07}$ et nous permettent d'estimer le volume supraconducteur à 28 % et la valeur du champ critique H_{c1} à environ 900 Oe.

Au-delà de T_c , l'évolution thermique de la résistivité semble rendre compte d'un comportement métallique. Toutefois la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température indique que le mécanisme de conduction n'est pas aussi simple qu'il paraît et nécessite une étude plus détaillée.

Bibliographie

- [1] BEDNORZ J. G. et MULLER A. K., *Z. Phys.* **B 64** (1986) 189-193.
- [2] TARASCON J. M., GREENE L. H., MACKINNAN W. R., HULL G. W. et GEBALLE T. H., *Science* **235** (1987) 1373-1376.
- [3] JORGENSEN J. D. et HINKS D. G., *Neutron News* **1** (1990) 24-30.
- [4] GOODENOUGH J. B., *Mat. Res. Bull.* **8** (1973) 423-432.
- [5] ZHOU J., SINHA S. et GOODENOUGH J. B., *Phys. Rev. B* **39** (1989) 331-333.
- [6] JOHNSTON D. C., STOKES J. P., GOSHORN D. P. et LEWANDOWSKI J. T., *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4007-4010.
- [7] CHAILLOUT C., CHEONG S. W., FISK Z., LEHMANN M. S., MAREZIO M., MOROSIN B. et SCHIRBER J. E., *Physica C* **158** (1989) 183-191.
- [8] THOLENCE J. L., *Physica* **148B** (1987) 353-356.
- [9] DABROWSKI B., HINKS D. G., JORGENSEN J. D. et RICHARDS D. R., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **156** (1989) 69-76.
- [10] BEILLE J., CABANEL R., CHAILLOUT C., CHEVALIER B., DEMAZEAU G., DESLANDES F., ETOURNEAU J., LEJAY P., MICHEL C., PROVOST J., RAVEAU B., SULPICE A., THOLENCE J. L. et TOURNIER R., *C.R. Acad. Sci. Paris* **304** (1987) 1097-1102.
- [11] DEMAZEAU G., TRESSE F., PLANTE Th., CHEVALIER B., ETOURNEAU J., MICHEL C., HERVIEU M., RAVEAU B., LEJAY P., SULPICE A. et TOURNIER R., *Physica C* **153** (1988) 824-825.
- [12] BAGLEY B. G., GREENE L. H., TARASCON J. M. et HULL G. W., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 622-624.
- [13] CHEVALIER B., TRESSAUD A., LÉPINE B., AMINE K., DANCE J. M., LOZANO L., HICKEY E. et ETOURNEAU J., *Physica C* **167** (1990) 97-102.
- [14] TRESSAUD A., ROBIN C., CHEVALIER B. et LÉPINE B., *J. Less-Common. Met.* **164/165** (1990) 832.
- [15] WATTIAUX A., PARK J. C., GRENIER J. C. et POUCHARD M., *CR Acad. Sci. Paris Série II* **130** (1990) 1047-1052.
- [16] GRENIER J. C., WATTIAUX A., LAGUEYTE N., PARK J. C., MARQUESTAUT E., ETOURNEAU J. et POUCHARD M., *Physica C* **173** (1991) 139-144.
- [17] WATTIAUX A., GRENIER J. C., POUCHARD M. et HAGENMULLER P., *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 1714-1717.

- [18] TRASATTI S. et LODI G., *Electrodes of Conductive Metallic Oxides* S. Trasatti Ed. (Elsevier : New York, 1980) Chap., 7 p. 304.
- [19] WATTIAUX A., GRENIER J. C., POUCHARD M. et HAGENMULLER P., *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 1718-1724.
- [20] WATTIAUX A., GRENIER J. C., POUCHARD M. et HAGENMULLER P., *Rev. Chim. Min.* **22** (1985) 1-17.
- [21] HARRIS D. C. et HEWSTON T. A., *J. Solid State Chem.* **69** (1987) 182-185.
- [22] PARK J. C., HUONG P. V., REY LAFAN M., GRENIER J. C., WATTIAUX A. et POUCHARD M., *Physica C* (à paraître).
- [23] NISHIHARA Y., TOKUMOTO M., MURATA K., OKA K. et UNOKI H., *J. Phys. Soc. Jpn* **57** (1988) 384-385.
- [24] NISHIHARA Y., OKA K. et UNOKI H., *Physica B* **149** (1988) 91-94.
- [25] SOUBEYROUX J. L., COURBIN P., FOURNES L., FRUCHART D. et LEFLEM G., *J. Solid State Chem.* **31** (1980) 313-320.