



**HAL**  
open science

# Synthèse et étude de la structure et des propriétés physiques de composés $MCuO_{2+d}$ de type Delafossite excédentaires en oxygène.

Ovidiu Garlea

► **To cite this version:**

Ovidiu Garlea. Synthèse et étude de la structure et des propriétés physiques de composés  $MCuO_{2+d}$  de type Delafossite excédentaires en oxygène.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT: . tel-00003032

**HAL Id: tel-00003032**

**<https://theses.hal.science/tel-00003032>**

Submitted on 19 Jun 2003

**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.

# THÈSE

Présentée par

**Vasile Ovidiu GÂRLEA**

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I ET  
DE L'UNIVERSITÉ BABES-BOLYAI CLUJ-NAPOCA

**Spécialité : PHYSIQUE**

---

*Synthèse et étude de la structure et des propriétés  
physiques de composés  $MCuO_{2+\delta}$  de type Delafossite  
excédentaires en oxygène*

---

*Date de soutenance prévue: 13 Novembre 2001*

Composition du jury :

Rapporteurs :	J.P. DOUMERC E. BURZO	ICMCB Bordeaux UBB Cluj-Napoca
	G. CHOUTEAU	LCMI Grenoble
Directeurs de thèse :	P. BORDET C. DARIE M. COLDEA	Lab. de Cristallographie Lab. de Cristallographie UBB Cluj-Napoca
Invité :	R. BALLOU	Lab. Louis Néel Grenoble

Thèse en co-tutelle préparée au

Laboratoire de Cristallographie, CNRS Grenoble, France et au

Laboratoire de Physique du Solide de l'Université Babes Bolyai Cluj-Napoca, Roumanie



## SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	
<b>I techniques expérimentales et méthodologies</b>	
<b>I.1. Moyens de synthèse et de caractérisation structurale</b>	13
I.1.a. Le four programmable	13
I.1.b. Autoclave de synthèse sous pression d'oxygène	13
I.1.c. Balance thermogravimétrique	13
I.1.d. Analyse thermique différentielle (ATD)	14
I.1.e. Diffractomètre de rayons X en transmission	15
I.1.f. Diffractomètre de rayons X en réflexion	15
I.1.g. La ligne de diffraction de rayonnement synchrotron, BM-16 de l'ESRF	15
I.1.h. Diffraction de neutrons sur poudre	16
- Le diffractomètre D2B	17
- Le diffractomètre D1A	
- Le diffractomètre D1B	17
I.1.i. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	18
I.1.j. Microscope Electronique en Transmission (MET)	19
I.1.k. Spectromètre pour la photoémission X (XPS)	19
<b>I.2. Techniques de caractérisation magnétique</b>	20
I.2.a. Le magnétomètre à SQUID	20
I.2.b. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	21
I.2.c. Spectromètre haute-fréquence de résonance électronique de spin (RES)	22
<b>I.3. Détermination structurale à partir de diagrammes de diffraction sur poudre</b>	23
I.3.a. Introduction	23
I.3.b. Détermination de la maille élémentaire	23
I.3.c. Décomposition du diagramme de diffraction	24
I.3.d. Détermination du modèle structural	25
I.3.e. Affinement de structure par la méthode de Rietveld	26
I.3.f. Analyse de Fourier-différences	27
<b>I.4. Méthode de calcul de structure électronique</b>	28
I.4.a. Introduction	28
I.4.b. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
I.4.c. L'approximation de la densité locale (L(S)DA)	29
<b>Références</b>	31
<b>II Présentation des composés de type Delafossite</b>	
<b>II.1. Généralités</b>	35
<b>II.2. Description de la structure des composés de type delafossite</b>	35
<b>II.3. Les propriétés physiques</b>	36

<b>II.4. La famille des delafossites de cuivre</b>	37
<b>Références</b>	39
<b>III Synthèse, caractérisation structurale et études des propriétés physiques des composés <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	
<b>III.1. Synthèse des composés <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	43
III.1.a. Les difficultés de la synthèse	43
III.1.b. Analyse thermique différentielle	44
III.1.c. Synthèse de la phase $YCuO_2$ (2H)	45
III.1.d. Synthèse de la phase $YCuO_2$ (3R)	46
III.1.e. Caractérisation de la microstructure	48
III.1.f. Synthèse de la phase oxydée $YCuO_{2.5}$	48
III.1.g. Synthèse sous pression d'oxygène de $YCuO_{2.66}$	50
III.1.h. Synthèse de $(Y_{0.95}Ca_{0.05})CuO_{2+\delta}$	51
<b>III.2. Caractérisation structurale de <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	53
III.2.a. Etude par microscopie électronique en Transmission de $YCuO_2$	53
III.2.b. Structure affinée du composé $YCuO_2$ (2H)	54
III.2.c. Structure affinée du composé $YCuO_2$ (3R)	56
III.2.d. Caractérisation structurale de la phase oxydée $YCuO_{2.5}$ par diffraction électronique et HREM	57
III.2.e. Etude par rayonnement synchrotron de $YCuO_{2.5}$	59
III.2.f. Etude par diffraction de neutrons de $YCuO_{2.5}$	62
III.2.g. Photoémission de niveaux de cœur du Cu dans $YCuO_{2.5}$	63
III.2.h. Description de la structure de $YCuO_{2.5}$	65
III.2.i. Etude par diffraction de rayons X de $YCuO_{2.66}$	67
III.2.j. Etude par diffraction de neutrons de $YCuO_{2.66}$	69
III.2.k. Description de la structure de $YCuO_{2.66}$	71
III.2.k. Caractérisation structurale de la phase $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66}$	73
<b>III.3. L'étude des propriétés physique des composés <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	77
III.3.a. Caractérisation électrique de $YCuO_{2+\delta}$	77
III.3.b. Caractérisation magnétique de $YCuO_{2.5}$	80
III.3.c. Caractérisation magnétique de $YCuO_{2.66}$	85
III.3.d. Caractérisation magnétique de $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66-x}$	88
<b>III.4. Calculs de structure électronique pour <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	90
III.3.a Structure de bande de $YCuO_2$	90
III.3.b Structure de bande de $YCuO_{2.5}$	92
<b>III.5. Conclusion sur l'étude des composés <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	96
<b>Références</b>	98
<b>IV Etude des composés <math>MCuO_{2+\delta}</math> avec M=La et Nd</b>	
<b>IV.1. Synthèse des composés <math>MCuO_{2+\delta}</math> avec M=La et Nd</b>	103
IV.1.a. Synthèse de la phase $LaCuO_2$	103

IV.1.b. Synthèse de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$	104
IV.1.c. Synthèse de la phase $\text{NdCuO}_2$	107
IV.1.d. Synthèse de la phase $\text{NdCuO}_{2.66}$	108
<b>IV.2. Caractérisation structurale de <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math>, M=La ou Nd</b>	109
IV.2.a. Structure affinée du composé $\text{LaCuO}_2$ (2H)	109
IV.2.b. Etude par diffraction de rayons X de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$	110
IV.2.c. Etude par diffraction de neutrons de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$	113
IV.2.d. Photoémission de niveau de cœur 2p du Cu	115
IV.2.e. Description de la structure de $\text{LaCuO}_{2.66}$	116
IV.2.f. Structure affinée du composé $\text{NdCuO}_2$	119
IV.2.g. Etude par diffraction de rayons X de la phase $\text{NdCuO}_{2.66}$	121
<b>IV.3. L'étude des propriétés physique des <math>\text{MCuO}_{2.66}</math> où M = La et Nd</b>	124
IV.3.a. Caractérisation électrique de $\text{MCuO}_{2.66}$	124
IV.3.b. Caractérisation magnétique de $\text{LaCuO}_{2.66}$	126
-Mesures de susceptibilité	126
-Résonance électronique de spin	128
IV.3.c. Caractérisation magnétique de $\text{NdCuO}_{2.66}$	131
<b>IV.4. Conclusions sur l'étude des composés <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math> où M=La et Nd</b>	133
<b>Références</b>	135
<b>IV Etude d'autres composés dérivés de la Delafossite <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math> avec M=In ou Sc</b>	
<b>V.1. Synthèse des composés <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math> avec M=In et Sc</b>	139
V.1.a. Synthèse de la phase $\text{InCuO}_2$	139
V.1.b. Synthèse de la phase $\text{InCuO}_{2.50}$	141
V.1.c. Synthèse de la phase $\text{ScCuO}_2$	141
V.1.d. Synthèse de la phase $\text{ScCuO}_{2.50}$	143
<b>V.2. Caractérisation structurale de <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math>, M=In ou Sc</b>	145
V.2.a. Structure affinée de la phase $\text{InCuO}_2$	145
V.2.b. Caractérisation structurale de $\text{InCuO}_{2.5}$	147
V.2.c. Structure affinée du composé $\text{ScCuO}_2$	149
V.2.d. Caractérisation structurale de $\text{ScCuO}_{2.5}$	151
<b>V.3. L'étude des propriétés physiques de <math>\text{MCuO}_{2.5}</math>, M=In ou Sc</b>	154
V.3.a. Mesures de résistivité	154
V.3.b. Mesures magnétique	155
- Susceptibilité magnétique de $\text{InCuO}_{2.5}$	155

- Susceptibilité magnétique de $\text{ScCuO}_{2.5}$	158
<b>V.4. Conclusions sur l'étude des composés <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math> (M=In et Sc)</b>	159
<b>Références</b>	160
<b>Conclusion Générale</b>	161
<b>Annexe</b>	167

# **INTRODUCTION**





L'une des thèmes les plus importants en physique reste l'étude des matériaux, qui s'articule autour de la synthèse et de la caractérisation des matériaux nouveaux pour optimiser leur propriétés spécifiques. Parmi les classes de matériaux massifs les oxydes constituent toujours un thème de recherche d'actualité. L'activité scientifique de l'équipe « Oxydes » du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (qui est une unité propre du CNRS ) se développe suivant la compréhension des mécanismes structuraux (transferts de charges, transitions de phases) dans les oxydes étudiés (supraconducteurs, manganites à magnéto-résistance géante, oxydes à basse dimensionalité etc...) dans le but d'expliquer leurs propriétés physiques, d'optimiser les performances des familles de matériaux connus et de découvrir de nouvelles phases. Leur approche est une caractérisation détaillée des structures et microstructures, par toutes les méthodes de la cristallographie: diffraction des neutrons, des rayons-X (classique et rayonnement synchrotron) et des électrons, ainsi que par imagerie électronique haute résolution. Ces études structurales sont toujours mises en relation avec les propriétés physiques.

L'intérêt pour les composés de type delafossite a été récemment renouvelé à la suite de la découverte de nouveaux oxydes dérivés de la delafossite, contenant un excès d'oxygène,  $MCuO_{2+\delta}$  ( $0.5 < \delta < 0.7$ ) pour  $M=Y, La, Pr, Nd, Sm, \text{ et } Eu$  (Cava et collab. [1, 2] et Isawa et collab. [3]). Les composés delafossite constituent une vaste famille de formule générale  $M^{3+}A^+O_2$ , dont la structure peut être décrite par l'empilement de couches d'octaèdres  $MO_6$ , séparées par des plans de cations  $A^+$  disposés suivant un réseau triangulaire. Suivant la nature et donc la taille de M on peut espérer modifier la taille des triangles de cuivre dans la structure et influencer les conditions d'oxydation de ces matériaux.

La valence du cuivre est 1+ dans  $MCuO_2$  et elle augmente jusqu'à 2+ et au delà lorsqu'on ajoute de l'oxygène dans la structure. On obtiendrait alors des réseaux triangulaires de cations  $Cu^{2+}$  de spin  $1/2$ , couplés via les oxygènes supplémentaires. Ces systèmes, à basse dimensionalité, magnétiquement frustrés, ont rapidement attiré l'intérêt de théoriciens du magnétisme [4-8].

La difficulté de synthèse due à la présence de divers polytypes, avait rendu jusqu'ici impossible l'obtention de matériaux de qualité suffisante pour des études structurales et physiques précises. Il était donc intéressant de préparer de bons échantillons

de composition déterminée soit sous forme de poudre soit sous forme de monocristaux afin de contribuer à une détermination précise de la structure.

L'objectif du travail est la maîtrise de l'élaboration des nouveaux composés  $MCuO_{2+\delta}$ , la caractérisation structurale des composés obtenus et la caractérisation de leurs propriétés physiques. Nous avons apporté un soin particulier à l'obtention de composés polycristallins monophasés et donc une partie importante de cette étude a été consacrée à la détermination précise des conditions de synthèse. Pour la caractérisation structurale nous avons combiné les techniques de laboratoire, telles que la diffraction de rayons X et la microscopie électronique, avec la diffraction de neutrons (ILL) et de rayonnement synchrotron (ESRF). Ensuite, les collaborations avec différents laboratoires de Grenoble (CRTBT, Louis-Néel, LCMI) et de Cluj-Napoca (UBB, Roumanie) nous ont permis de mesurer les propriétés physiques de ces composés.

Le premier chapitre du présent mémoire comprend une courte description des techniques expérimentales utilisées, ainsi qu'une présentation de la méthodologie de détermination structurale à partir des diagrammes de diffraction sur poudre, et de l'approximation de densité locale (LDA) utilisée pour les calculs de structures électroniques.

Dans un deuxième chapitre nous présentons de façon générale la structure des composés de type delafossite  $M^{3+}A^+O_2$ , et ensuite nous indiquons les principales propriétés chimiques et physiques de ces composés, en accordant plus d'attention aux composés ayant du cuivre sur le site  $A^+$ .

Pour faciliter la lecture de ce manuscrit nous avons choisi de présenter les résultats obtenus par type de composé. Ainsi nous allons présenter dans le troisième chapitre une caractérisation détaillée de  $YCuO_2$  et de ses dérivées  $YCuO_{2+\delta}$ , qui comprend : la synthèse, la description de la structure et l'étude des propriétés magnétiques et électroniques. Nous montrerons que cette phase peut s'adapter à différentes teneurs en oxygène et nous étudierons les relations entre les propriétés structurales et magnétiques de ces dérivés.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des composés  $LaCuO_{2+\delta}$  et  $NdCuO_{2+\delta}$ . Dans le cas de ces deux matériaux nous proposerons un modèle structural qui contient des réseaux de spin  $\frac{1}{2}$  bidimensionnel de type « kagomé » et nous étudierons ses propriétés magnétiques par des mesures de susceptibilité et de résonance paramagnétique électronique.

Dans le cinquième chapitre nous nous intéresserons à la synthèse de nouvelles phases dérivées de la delafossite, telles que  $\text{InCuO}_{2+\delta}$  et  $\text{ScCuO}_{2+\delta}$  qui apparemment présentent des surstructures différentes de celles reportées précédemment. De même, nous montrerons les résultats des mesures de propriétés physiques pour ces produits.

Enfin, une conclusion générale synthétisera l'ensemble des résultats et ouvrira la voie à quelques perspectives d'études complémentaires.

### Références :

1. Cava R.J., Zandbergen H.W., Ramirez A.P., Takagi H., Chen C.T., Krajewski J.J., Peck Jr W.F., Waszczak V., Meigs G., Roth R.S., Schneemeyer L.F., J; Solids State. Chem. 104, 437 (1993)
2. Cava R.J. , Peck Jr, Krajewski J.J , Cheong S.W., Hwang H. J. Mater. Res. 9, No 2,314 (1994)
3. Isawa K., Yaegashi Y., Komatsu M., Nagano M., Sudo S., Phys.Rev. B, 56, 3457 (1997)
4. Simon M.E., Aligia A.A., Nunez-Regeiro M.D., Phys Rev.B 51,15642,(1995)
5. Nunez-Regeiro M.D., Lacroix C., Canals B. Phys Rev B 54, R736(1996)
6. Lacroix C., Canals B., Nunez-Regeiro M.D., Physica B 230-232, 500 (1997)
7. Sen D., Shasrty B.S., Walstedt R.E., Cava R.J, Phys. Rev B 53 , 6401 (1996)
8. Mattheiss L.F., Phys Rev. B 48 18300 (1993)



*Chapitre I*

Techniques expérimentales et  
méthodologies

<b>I.1. Moyens de synthèse et de caractérisation structurale</b>	13
I.1.a. Le four programmable	13
I.1.b. Autoclave de synthèse sous pression d'oxygène	13
I.1.c. Balance thermogravimétrique	13
I.1.d. Analyse thermique différentielle (ATD)	14
I.1.e. Diffractomètre de rayons X en transmission	15
I.1.f. Diffractomètre de rayons X en réflexion	15
I.1.g. La ligne de diffraction de rayonnement synchrotron, BM-16 de l'ESRF	15
I.1.h. Diffraction de neutrons sur poudre	16
- Le diffractomètre D2B	17
- Le diffractomètre D1A	
- Le diffractomètre D1B	17
I.1.i. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	18
I.1.j. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	19
I.1.k. Spectromètre pour la photoémission X (XPS)	19
<b>I.2. Techniques de caractérisation magnétique</b>	20
I.2.a. Le magnétomètre à SQUID	20
I.2.b. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	21
I.2.c. Spectromètre haute-fréquence de résonance électronique de spin (RES)	22
<b>I.3. Détermination structurale à partir de diagrammes de diffraction sur poudre</b>	23
<i>I.3.a. Introduction</i>	23
I.3.b. Détermination de la maille élémentaire	23
I.3.c. Décomposition du diagramme de diffraction	24
I.3.d. Détermination du modèle structural	25
I.3.e. Affinement de structure par la méthode de Rietveld	26
I.3.f. Analyse de Fourier-différences	27
<b>I.4. Méthode de calcul de structure électronique</b>	28
I.4.a. Introduction	28
I.4.b. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
I.4.c. L'approximation de la densité locale (L(S)DA)	29
Références	31

## I.1. Moyens de synthèse et de caractérisation structurale

### *I.1.a. Le four programmable*

Les fours utilisés possèdent un tube en matériau réfractaire dans lequel on peut glisser les échantillons. Ce tube peut être fermé aux extrémités afin d'isoler l'échantillon

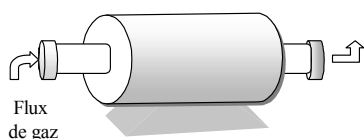


Figure I.1. Four programmable

dans l'atmosphère de gaz désirée. Il est muni d'un régulateur en température qui permet de contrôler la vitesse de montée et de descente en température. Un étalonnage de la température a été fait pour chaque four utilisé.

### *I.1.b. Autoclave de synthèse sous pression d'oxygène*

Pour les traitements thermiques sous pression d'oxygène nous avons utilisé un autoclave de 14 mm, réalisé au Laboratoire de Cristallographie par R. Argoud, capable de résister à une pression de 2000 bars à une température de 650°C. Comme le montre la Figure I.2 les éléments composants l'autoclave sont : 1) - le corps, fait en alliage réfractaire, avec un diamètre intérieur de 14mm où se place l'échantillon ; 2) - manchon ; 3) - écrou ; 4) - piston. Le corps de l'autoclave est introduit dans un four programmable permettant de choisir la vitesse de chauffage. L'ensemble est connecté par un tube à une bouteille de gaz. La pression à l'intérieur de l'autoclave est contrôlée par un régulateur qui permet de choisir une pression maximale.

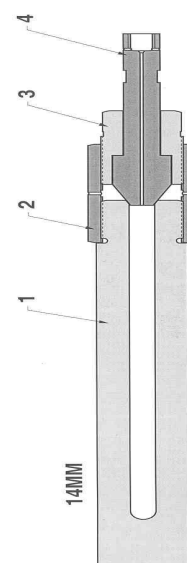


Figure I.2. Autoclave

### *I.1.c. Balance thermogravimétrique*

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil de type TGA 7 Perkin-Elmer. Le creuset utilisé est constitué d'un fond en platine ( $\varnothing$  5mm) et d'une anse en platine pour une masse totale de 180 mg. La masse d'échantillon placée dans ce creuset est de l'ordre de 20-60 mg selon la densité du produit.



Un étalonnage de la température du creuset est effectué régulièrement (les gradients importants de température rencontrés au sein du four rendent la mesure de celle-ci sensible à la position du creuset). Un étalonnage en masse peut également être effectué par comparaison avec les données d'une balance de précision. La thermogravimétrie se révèle être une méthode très précise et facile à mettre en oeuvre permettant de suivre l'évolution du degré d'oxydation. Ceci nécessite cependant quelques précautions notamment un complément de caractérisation des phases formées par diffraction RX. La détermination du degré d'oxydation par TG n'est possible que si l'oxygène est de manière certaine la seule espèce volatilisable. Cette condition est remplie pour les composés de type delafossite.

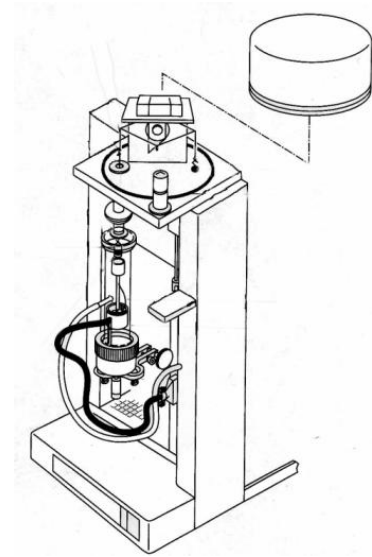


Figure I.3. Schéma de la balance thermogravimétrique

#### ***1.1.d. Analyse thermique différentielle (ATD)***

Le principe de mesure d'ATD, est basé sur l'enregistrement de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon étudié et un corps de référence (témoin). Celui-ci est dit neutre en ce sens qu'il ne doit manifester aucun accident thermique dans la zone de température explorée.

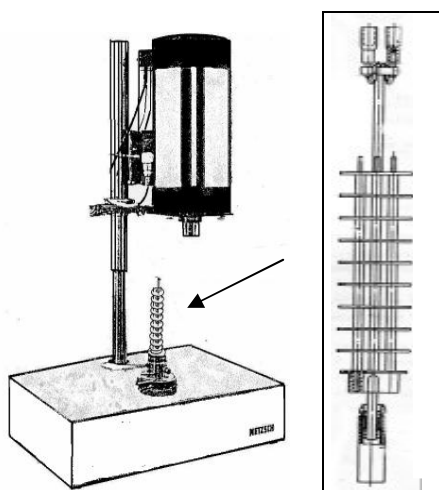


Figure I.4. Schéma du dispositif d'analyse thermique différentielle

Les réactions de nature endothermique ou exothermique pendant le chauffage du produit analysé vont se traduire dans une différence de température enregistrée par l'appareil. Pendant l'expérience la vitesse d'échauffement ou de refroidissement est contrôlée par un régulateur et la courbe  $\Delta T=f(T)$  permet un repérage précis des phénomènes thermiques. L'instrument que nous avons utilisé est un ATD Netzsch 404/S3 (Figure I.4) équipé de thermocouples de type PtRh10% - Pt qui peut monter à une température maximale de 1600°C. L'appareil permet également de faire des traitements thermiques sous le flux de gaz désiré.

### ***1.1.e. Diffractomètre de rayons X en transmission***

Le diffractomètre utilisé au laboratoire est un Siemens D5000, équipé d'un monochromateur primaire focalisant Ge (111) qui permet de sélectionner la longueur d'onde du cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1}=1.5406\text{\AA}$ ). Ce modèle fonctionne dans la géométrie theta-2theta de transmission. La détection s'effectue à l'aide d'un détecteur à localisation de type Elphyse, ayant une ouverture angulaire maximale de  $\sim 16^\circ$ . La diffraction en transmission présente le réel avantage de nécessiter très peu de poudre, par rapport à la géométrie classique de type Bragg-Brentano. La présence du détecteur à localisation permet d'obtenir en  $\sim 1\text{h}$  des diffractogrammes de qualité suffisante pour l'analyse des phases à l'aide des logiciels commerciaux installés sur l'ordinateur de pilotage.

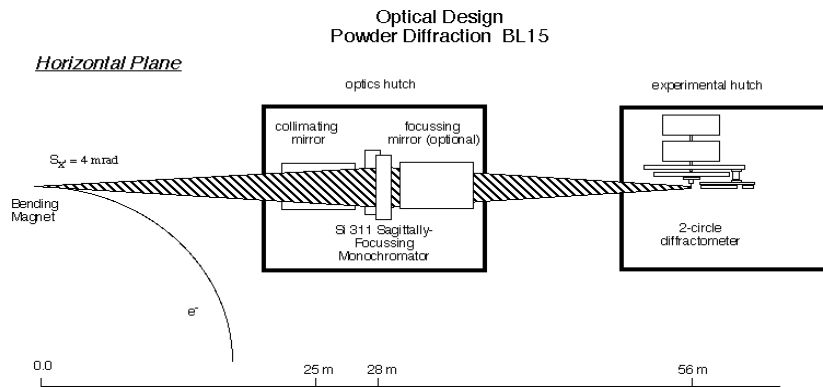
### ***1.1.f. Diffractomètre de rayons X en réflexion***

Pour l'acquisition des données utilisées pour les affinements structuraux nous avons utilisé le diffractomètre de poudre à haute résolution, Bruker D8 du laboratoire, équipé d'un monochromateur primaire Ge (111) focalisant et d'un détecteur solide MOXTEK. La combinaison de cette optique et du détecteur à sélection d'énergie, permet à la fois d'obtenir une haute résolution ( $<0.05^\circ 2\theta$ ) pour une intensité raisonnable et un bruit très faible.

### ***1.1.g. La ligne de diffraction de rayonnement synchrotron, BM-16 de l'ESRF***

BM-16, dédiée à l'étude des solides par diffraction de poudre, bénéficie d'une très grande résolution en angle et en énergie. La haute résolution est obtenue grâce à un miroir collimateur vertical placé avant le monochromateur. La distance source- monochromateur est proche de la distance monochromateur échantillon, ce qui ne perturbe pas la divergence verticale du faisceau, et garanti une bonne collimation. Le parallélisme du faisceau est assuré par un miroir courbe et un système de fentes permet son centrage sur l'échantillon.

L'échantillon sous forme de poudre a été introduit dans un tube capillaire en quartz de diamètre 0.7mm. Nous avons travaillé en faisceau monochromatique parallèle, à la longueur d'onde  $\lambda=0.4454\text{\AA}$  sélectionné par un double monochromateur en Si (111). L'acquisition des données est réalisée par un ensemble de cristaux analyseurs, neuf monocristaux de Ge, arrangés en arc de cercle dans le plan vertical et séparés par des intervalles de  $2^\circ$  associés à des photomultiplicateurs.



Lors de l'acquisition des données le balayage est effectué en continu et neuf diffractogrammes sont enregistrés simultanément par les neuf détecteurs. Ils sont ensuite recalibrés angulairement et sommés pour fournir un diffractogramme à pas constant en  $2\theta$ .

### ***1.1.h. Diffraction de neutrons sur poudre***

Compte tenu de la sensibilité des neutrons à la position des atomes et notamment à la position et au nombre d'atomes d'oxygène, la diffraction des neutrons se révèle appropriée à la détermination précise de la structure des composés de type delafossite oxygénées. La diffusion totale de neutrons par un échantillon est la somme des contributions nucléaires et magnétiques qui n'interfèrent pas entre elle, quand les neutrons ne sont pas polarisés. Il est ainsi possible de déterminer la structure magnétique et cristallographique de manière simultanée.

#### ***- Le diffractomètre D2B***

L'instrument D2B de l'Institut Laue Langevin est un diffractomètre haute résolution à deux axes ( Figure I.6 ).

Ce diffractomètre est caractérisé par une très grande déviation angulaire (l'angle de monochromatisation est de  $135^\circ$  au maximum) ce qui permet de sélectionner des longueurs d'onde comprises entre  $1.051\text{\AA}$  et  $3.152\text{\AA}$ . Le monochromateur est constitué de 28 cristaux de Ge. Le faisceau de neutrons thermiques est focalisé verticalement sur l'échantillon placé dans un tube en vanadium (taille du faisceau sur l'échantillon  $\sim 2 \times 5 \text{ cm}^2$ ).

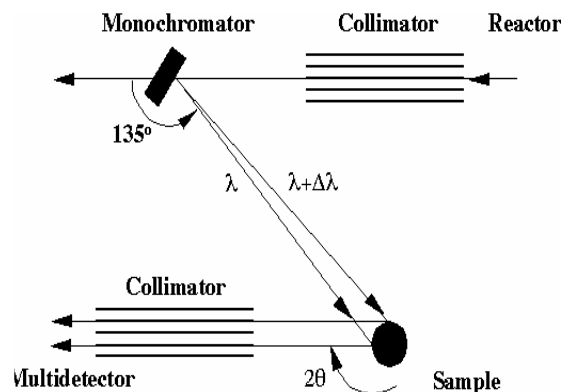


Figure I.6. Géométrie de diffraction (2 axes) de l'instrument D2B de l'ILL

L'enregistrement d'un diagramme de diffraction est effectué à l'aide d'un multidétecteur composé de 64 compteurs à  $^3\text{He}$  séparés de  $2.5^\circ$ . Un spectre complet est obtenu en balayant le multidétecteur par pas de  $0.025^\circ$  en  $2\theta$ . Le domaine angulaire couvert est de  $160^\circ$  en  $2\theta$ . Divers équipements annexes peuvent y être montés : cryostat (1.5-300K), cryofour (1.5-525K), four (200-1000K), cryostat à dilution (50-4000mK), cellule haute pression (2Gpa, 4-300K), etc.... Nous avons fait des mesures à la température ambiante et à 2K, à une longueur d'onde  $\lambda=1,594 \text{ \AA}$  (Ge (335)).

### - *Le diffractomètre D1A*

Cet instrument haute résolution présente des caractéristiques proches de celles de D2B et permet des études analogues. Il est caractérisé toujours par l'utilisation d'un monochromateur au germanium, mais propose un angle de déviation du faisceau de  $122^\circ$ . Le flux optimum est obtenu en utilisant la réflexion (1 1 5) conduisant à une longueur d'onde de  $1.91\text{\AA}$ . La détection se fait par l'intermédiaire de 25 détecteurs espacés de 6 degrés.

### - *Le diffractomètre D1B*

D1B, est un diffractomètre deux axes (monochromateur et échantillon) à haut flux situé sur le guide d'onde de neutrons H22, à l'ILL (Figure I.7). Les longueurs d'onde utilisées

sont  $\lambda=2.52\text{\AA}$ , sélectionnée grâce à un monochromateur de graphite pyrolytique et  $\lambda=1.28\text{\AA}$  avec un monochromateur de Ge (311). Le calibrage de la longueur d'onde est réalisé avec un échantillon référence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La réflexion de Bragg sur ce monochromateur se fait à un angle de  $44^\circ 2'$ . La taille du faisceau est d'environ  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ . Les neutrons diffusés sont collectés par un multidétecteur courbe au  $^3\text{He}/\text{Xe}$ , comprenant 400 cellules actives. Le domaine angulaire couvert est de  $80^\circ$ , en  $2\theta$ . Le flux de neutrons très important ( $6.5 \times 10^6$  neutrons / $\text{cm}^2/\text{s}$  à  $2.52 \text{ \AA}$ ) couplé au

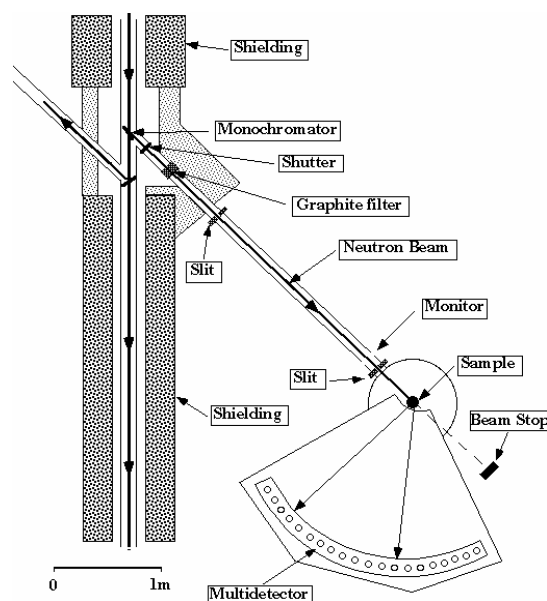


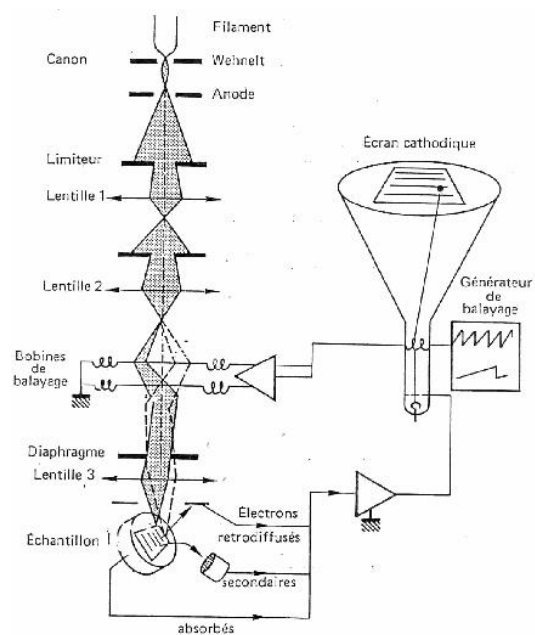
Figure I.7. La schéma du diffractomètre D1B

système multidétecteur permet l'enregistrement d'un spectre exploitable en 1-2 minutes seulement. Ce diffractomètre possède un faible bruit de fond car il est situé loin du réacteur.

### ***1.1.i. Microscope Electronique à Balayage (MEB)***

L'appareil utilisé au laboratoire est un Jeol 840 équipé d'une sonde de Microanalyse X en Dispersion d'Energie (EDX). Un filament de tungstène placé sous vide et parcouru par un courant électrique s'échauffe et émet des électrons. Ces électrons sont accélérés à l'aide d'une haute tension (100V à 40 kV).

Des bobines électromagnétiques (lentille1, lentille 2) modèlent ensuite le faisceau d'électrons et permettent d'obtenir une sonde électronique de petite taille. Ces bobines, ou condensateurs, jouent le rôle analogue aux lentilles d'un microscope optique. Une dernière bobine (lentille 3) permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Deux bobines (bobines de balayage) permettent d'effectuer un balayage du faisceau d'électrons sur l'échantillon en synchronisme avec le balayage TV : le grandissement de l'image est donc le rapport des dimensions de l'écran et du balayage du



*Figure I.8. Schéma du principe de MEB*

faisceau sur l'échantillon. L'interaction du faisceau électronique et de l'échantillon est à l'origine d'émission électronique (électrons Auger, électrons secondaires, électrons retroréfléchis) et lumineuse (Rayons X, cathodoluminescence). Des détecteurs permettent la mesure de ces émissions : le signal obtenu est alors adressé au tube TV et module l'intensité lumineuse : à un point (x, y) de l'échantillon, siège d'une émission électronique I correspond le point (x', y') de l'écran TV de luminosité I' proportionnelle à I.

### ***1.1.j. Microscope Electronique en Transmission (MET)***

Les études par diffraction X ou neutroniques sont conduites en étroite liaison avec les études par microscopie électronique en transmissions faites avec un Philips CM 300 (C.Bougerol, Laboratoire de Cristallographie, Grenoble) et un Jeol 4000EX (G.Van Tendeloo, RUCA-EMAT, Anvers).

Le but était d'obtenir des informations structurales pour les nouvelles phases, en déterminant : la symétrie et le groupe d'espace à partir des clichés de diffraction, la composition chimique par analyse EDX ou l'arrangement structural par imagerie à haute résolution. En combinant l'imagerie conventionnelle (champ clair, champ sombre), les images à haute résolution, la micro-diffraction et les analyses EDX avec une sonde de taille nano-métrique, on peut étudier aussi, le degré de cristallisation des matériaux, la morphologie et la taille des nano-objets ainsi que la microstructure: micro-domaines, polytypes, symétrie locale.

### ***1.1.k. Spectromètre pour la photoémission X (XPS)***

Les mesures de photoémission X ont été réalisés avec un spectromètre PHI 5600, Perkin Elmer (Université d'Osnabrueck, Allemagne) présenté dans la Figure I.9. Les échantillons ont été illuminés dans une enceinte à vide ( $5 \times 10^{-10}$  Torr), par un faisceau de rayons X mous (1.486 kV) émis par un anode d'aluminium. Afin de déterminer les énergies des photoélectrons produits par l'effet photoélectrique on a utilisé un spectromètre à rayons-beta.

Si on considère un atome isolé qui est sur le point d'être ionisé par un photon-X, l'énergie totale est  $h\nu + E_i$ , où  $h\nu$  est l'énergie du photon et  $E_i$  l'énergie de l'atome dans son état initial. Suite à l'absorption du photon et à l'émission du photoélectron, l'énergie totale est maintenant  $E_C + E_f$ , où  $E_C$  est l'énergie cinétique de l'électron et  $E_f$  l'énergie de l'atome (maintenant un ion) dans son état final. Parce que l'énergie totale est conservée

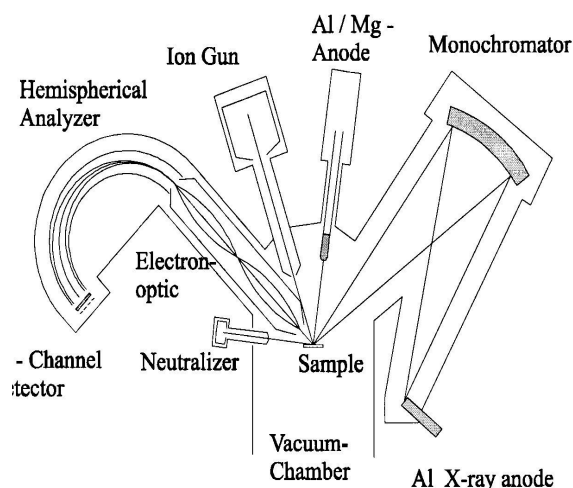


Figure I.9. Spectromètre PHI5600

$h\nu + E_i = E_C + E_f$  ou  $h\nu - E_C = E_f - E_i = E_L$ . L'énergie de liaison ( $E_L$ ) de l'orbitale d'où l'électron est éjecté est la différence entre l'énergie photonique (que l'on connaît) et l'énergie électronique (que l'on mesure). Cette différence est approximativement égale à l'énergie de

l'orbitale. Les pics présents dans le spectre photoélectronique peuvent ainsi être identifiés à des transitions caractéristiques d'atomes spécifiques. Les électrons sont fortement absorbés par le matériau et seuls ceux dont l'origine se trouve très près de la surface parviennent s'échapper et peuvent être détectés. A cause de cette très forte absorption, la profondeur sondée par l'XPS n'est que de quelques nanomètres seulement.

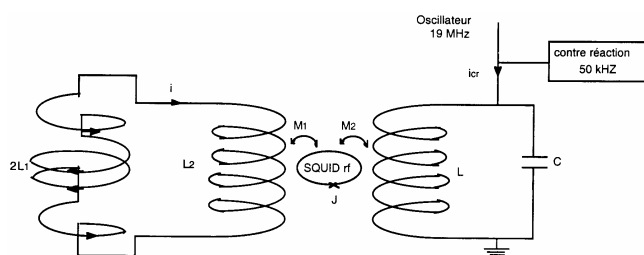
## I.2. Techniques de caractérisation magnétique

### *I.2.a. Le magnétomètre à SQUID*

Ce magnétomètre a été choisi pour sa grande sensibilité ( $10^{-7}$  uem), bien adaptée à la mesure de signaux faibles tels qu'attendus pour nos composés. Les mesures ont été réalisées au CRTBT en collaboration avec André Sulpice.

Comme son nom l'indique, le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), est un dispositif capable de mesurer le résultat de l'interférence quantique entre deux ondes. Le dispositif de mesure du magnétomètre à SQUID est constitué de deux parties principales, schématisées sur la Figure I.10.

1)- Le transformateur de flux constitué d'un bobinage supraconducteur, composé de quatre spires montées en série opposition, de self inductance  $2L_1$ . Au cours d'une extraction, on crée une variation de flux  $\Delta\Phi$  proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon qui induit une tension aux bornes du bobinage. Le circuit est refermé par une self inductance  $L_2$ . Un courant  $i = \Delta\Phi / (2L_1 + L_2)$  peut alors circuler dans le circuit. Le SQUID est couplé à l'inductance  $L_2$  par une mutuelle  $M_1$ . Le flux transmis au SQUID va être alors  $\Delta\Phi = M_1 i = C\Delta\Phi$ , avec  $C = M_1 / (2L_1 + L_2)$ .



1) Transformateur de flux      2) Amplificateur à SQUID

Figure I.10. Schéma de principe du fonctionnement du magnétomètre à SQUID rf

2) - L'amplificateur à SQUID qui va fournir le signal de mesure comprend un SQUID rf et une électronique de contrôle. Le SQUID rf est un anneau supraconducteur en niobium, fermé par une jonction Josephson. Il est couplé par l'intermédiaire d'une mutuelle à un circuit oscillant, alimenté à sa fréquence de

résonance (19 MHz). Un changement de l'inductance dans l'anneau supraconducteur mène à un changement de l'inductance mutuelle et le circuit oscillant n'est plus à sa résonance.

Une variation de tension est alors mesurée sur les bornes de ce circuit qui est directement proportionnelle à la variation du flux dans le bobinage de mesure c'est-à-dire à l'aimantation  $M$  de l'échantillon.

### ***1.2.b. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)***

Pour les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique, pour différentes températures, nous avons utilisé un magnétomètre à échantillon vibrant conçu et réalisé au Laboratoire Louis Néel, qui mesure la variation de flux induite par le mouvement de l'échantillon dans les bobines de détection. VSM représente en fait le sigle anglais de « Vibrating Sample Magnetometer ». Il s'agit d'une technique de magnétométrie par mesure macroscopique de flux. L'échantillon à mesurer est mis en vibration verticalement, le long de l'axe  $z$  d'une bobine, générant une oscillation de flux à travers celle-ci, à une fréquence  $f$  de quelque dizaines de Hz. La variation de flux est mesurée par la tension électrique généré aux bornes de la bobine.

La particularité de l'appareil utilisé, consiste en utilisation de deux ressorts, un à chaque extrémité de la canne supportant l'échantillon. Le vibreur est constitué de deux petites bobines supraconductrices reliées en série-opposition et alimentées par un courant alternatif exerçant une force alternative sur un aimant  $\text{SmCo}_5$ , solidaire de l'équipage mobile qui est très léger et suspendu par les deux ressorts permettant le mouvement vertical. Le champ est produit par une bobine supraconductrice en NbTi réglée à  $10^{-5}\text{T}$ , avec une rémanence inférieure à  $20\ \mu\text{T}$ . L'homogénéité du champ est meilleure que  $2 \cdot 10^{-4}$  dans la zone de vibration (5mm) d'un échantillon de 8 mm de longueur. La détection du flux est assurée par quatre bobines en série-opposition, totalisant 140 000 spires de fil de cuivre émaillé  $40\ \mu\text{m}$ .

Le VSM effectue des mesures de 1.5 K à 300 K dans un champ jusqu'à 2T et permet la mesure d'échantillons jusqu'à quelques  $10^{-9}\text{A}\cdot\text{m}^2$  avec une sensibilité de 2 à  $3 \cdot 10^{-10}\text{A}\cdot\text{m}^2$  dans le champ maximal de 2 T et de l'ordre de  $10^{-11}\text{A}\cdot\text{m}^2$  pour des champs inférieurs à 0.2T. La régulation de la température de l'anticryostat est assurée conjointement par un chauffage et un flux d'hélium gazeux.



### *1.2.c. Spectromètre haute-fréquence de résonance électronique de spin (RES)*

La résonance électronique de spin (RES) est un phénomène qui consiste en l'observation de transitions résonantes induites par une radiation d'énergie fixe ( $h\nu$ ) entre niveaux électroniques séparés par un champ magnétique ( $H$ ). Le signal RES est alors observé lorsque la valeur du champ magnétique appliqué satisfait à la condition de résonance:  $h\nu = g\mu_B H$ , et permet d'atteindre de précieux renseignements sur les matériaux étudiés.

D'une manière générale plus la fréquence micro-onde est grande, meilleure seront la sensibilité et la résolution des raies de RES. Nos mesures de RES à haute fréquence ont été réalisées par Alia Hassan sur un spectromètre construit au laboratoire LCMI [1, 2]. Un schéma simplifié du dispositif expérimental est proposé dans la Figure I.11. Le spectromètre fonctionne en transmission: l'onde e.m. traverse l'échantillon placé à l'intérieur du guide d'onde puis est dirigée vers le détecteur grâce à des miroirs. Le détecteur utilisé est un bolomètre InSb (QMC Instruments) qui possède une bonne sensibilité dans une large gamme de fréquence. Une modulation du champ statique permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice qui peut atteindre 12T avec une homogénéité de 100 ppm dans  $1\text{cm}^3$ . Le spectromètre dispose des différentes sources de champ e.m., ce qui permet de couvrir une large gamme de fréquences (de 48 GHz à 525 GHz). Les guides d'ondes à l'extérieur du cryostat sont des tubes en laiton surdimensionnés permettant la propagation d'ondes de différentes fréquences. Dans le cryostat à flux d'hélium, afin d'obtenir une bonne isolation thermique, il est nécessaire de choisir des tubes en inox.

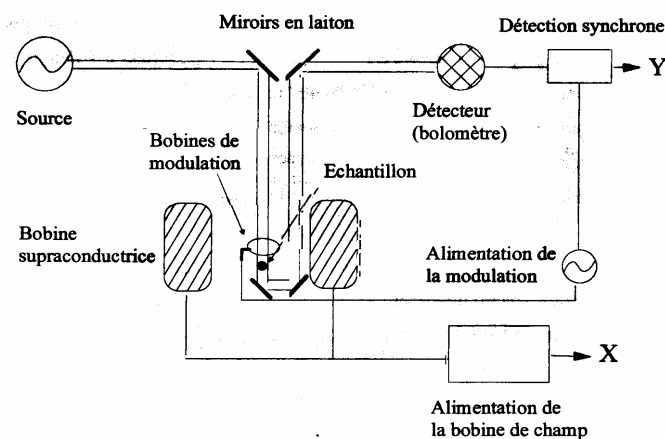


Figure I.11. Schéma du spectromètre de RES à haute fréquence

## **I.3. Détermination structurale à partir de diagrammes de diffraction sur poudre**

### ***I.3.a. Introduction***

La diffraction des rayons X ou des neutrons par les échantillons polycristallins est aujourd'hui une des techniques les plus puissantes et les plus largement répandues en science des matériaux pour étudier et caractériser la structure d'un solide cristallin. Le problème principal de la diffraction par les poudres est que toutes les réflexions qui diffractent au même angle de Bragg ou à des angles voisins se superposent.

Le profil de diffraction mesuré expérimentalement est la convolution de la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident, les caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (taille de faisceau, largeurs des fentes etc...) et le profil de diffraction de l'échantillon lui-même lié à son état microstructural. Les profils de diffraction des neutrons par les poudres sont principalement dominés par le profil instrumental « g » et l'élargissement des pics dû à l'échantillon peut le plus souvent être négligé. La résolution des diffractomètres de rayons X sur poudres est habituellement bien meilleure que celle de neutrons et la forme de pics est par conséquent plus dépendante de la nature de l'échantillon. Ceci implique bien sûr que les imperfections structurales de l'échantillon seront plus facilement observées. Cependant, l'amélioration de la résolution des diffractomètres (des largeurs des raies de  $0.008^\circ$  ont été obtenues à l'ESRF sur le diffractomètre haute résolution BM16) permettent désormais d'étudier des échantillons de plus en plus complexes. La mesure précise des angles de Bragg nécessite un réglage soigneux du diffractomètre afin de minimiser les erreurs systématiques. Il faut cependant mentionner que certains défauts (comme les défauts d'empilement) peuvent gêner la détermination précise des paramètres cristallins.

On va détailler à présent les étapes à suivre pour la détermination d'une structure inconnue à partir de données de diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres.

### ***I.3.b. Détermination de la maille élémentaire***

Lorsque aucune information n'est a priori disponible sur le diagramme, les données de diffraction sont analysées numériquement, afin de déterminer la position angulaire du plus grand nombre possible de réflexions. Les positions des pics individuels sont extraites de l'enchevêtrement des intensités du diagramme de diffraction par un programme informatique spécifique (nous avons utilisé WinPlotR [13]). Une fonction de forme de raie

donnée est ajustée au profil d'un ou de plusieurs pics mesurés, qui ont été sélectionnés dans un domaine angulaire. Afin de modéliser les profils instrumentaux et expérimentaux la fonction de profil la mieux adaptée est la fonction de Voigt qui est le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Cette fonction est difficile à mettre en œuvre d'un point de vue programmation et en pratique on utilise la fonction de pseudo Voigt [3] qui s'écrit sous la forme :  $\Omega(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G)$  où L et G représentent les composantes Lorentzienne et Gaussienne,  $H_L$  et  $H_G$  sont les largeurs du pic à mi hauteurs et  $\eta$  est le coefficient de mélange ( $0 \leq \eta \leq 1$ );

Cox [4] a montré que les largeurs à mi-hauteur des composantes Lorentzienne et Gaussienne varient différemment avec l'angle de diffraction :

$H_G = [U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + P/\cos^2 \theta]^2$  et  $H_L = X \cdot \tan \theta + Y/\cos \theta$ , où U, V et W sont des coefficients qui dépendent principalement des diffractomètres, et en particulier des différentes collimations des faisceaux incidents et diffractés. P, X, Y sont les coefficients des termes décrivant la contribution de l'échantillon à l'élargissement des raies de diffraction.

Les positions des pics seront déterminées pour toutes les réflexions individuelles qui peuvent être séparées grâce à cette procédure d'ajustement. Dans le cas d'un échantillon pur mais totalement inconnu, l'étape suivante consiste alors à déterminer les paramètres de maille en utilisant par exemple une méthode d'indexation automatique. Dans le cas d'un diffractomètre opérant en rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , la mesure de la position angulaire  $\theta_k$  du pic de diffraction  $k = \{h, k, l\}$  permet de déduire la distance inter-réticulaire  $d_k$  associée, en appliquant la relation de Bragg:  $2d_k \sin \theta_k = \lambda$ . L'indexation du diagramme nécessite la résolution des équations:  $d_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$  où h, k, l sont les indices de Miller et a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  les paramètres de maille à déterminer. Plusieurs programmes d'indexation automatique basés sur des approches différentes sont disponibles. Nous avons utilisé TREOR et/ou DICVOL [5]. Il ne fait aucun doute que la procédure d'indexation automatique est grandement facilitée lorsqu'on dispose de données obtenues à haute résolution et exemptes d'erreurs systématiques.

### ***1.3.c. Décomposition du diagramme de diffraction***

Une fois la maille élémentaire connue, il arrive qu'on puisse identifier la structure par comparaison avec d'autres composés trouvés dans la littérature, mais dans de nombreux cas, il n'y a pas de solution évidente et la détermination de la structure peut s'avérer être une tâche très ardue. En particulier, la résolution du problème des phases est réputée être difficile, une des raisons essentielles étant le recouvrement de réflexions

voisines qui introduit une ambiguïté dans l'attribution des intensités pour certaines valeurs de hkl. Ainsi, l'étape suivante est d'extraire, avec la plus grande précision possible, le plus grand nombre d'intensités intégrées ( $I_{hkl}$ ) du diagramme de diffraction de poudre.

Deux possibilités existent pour effectuer cette décomposition du diagramme: ajustement des pics pris individuellement et affinement du profil total avec contrainte de la maille. Par la première procédure, les contributions dues à une impureté inconnue peuvent être éliminées et la largeur de chaque pic individuel peut être de la même manière affinée, ce qui permet d'analyser les élargissements anisotropes. Dans l'autre approche, proposée par Pawley [6] aucun modèle structural n'est introduit, mais toutes les réflexions pouvant apparaître dans le domaine angulaire étudié sont d'abord générées à partir des paramètres de maille approchés et du groupe d'espace, puis les intensités correspondantes sont affinées par moindres carrés en même temps que les paramètres de maille et la fonction de profil. L'avantage de cette méthode est que, à la fin de l'affinement, une intensité est assignée à chaque réflexion théoriquement existante, même si sa valeur est très faible. Un algorithme plus efficace a été développé par A. Le Bail [7], dans lequel les paramètres de profil sont affinés, mais les intensités intégrées ne sont plus maintenant considérées comme des variables à affiner. Des valeurs de départ sont automatiquement assignées aux réflexions, puis recalculées à chaque cycle de moindres carrés suivant l'expression:

$$I_k(n+1) = \sum_i I_k(n) \Omega_{ik} \frac{y_i(n+1) - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)}$$

où  $I_k(n+1)$  est la nouvelle valeur de l'intensité, déduite de la précédente  $I_k(n)$ ,  $\Omega_{ik}$  est la valeur de la fonction de profil du pic à la position  $2\theta_i$  et  $y_i$ ,  $y_{ci}$ ,  $y_{bi}$  respectivement les intensités observée, calculée et celle du fond continu au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme. Cette méthode présente l'avantage d'être numériquement plus stable et plus efficace que la procédure originale de Pawley.

Lorsque la décomposition complète du diagramme est terminée, la recherche d'absences systématiques de certaines familles de réflexions doit conduire à la sélection d'un ou d'un petit nombre de groupes d'espace possibles.

### ***1.3.d. Détermination du modèle structural***

Il existe diverses méthodes permettant d'obtenir les modèles conduisant aux phases [8]: méthodes de Patterson, méthodes directes, méthodes de l'atome lourd, méthodes dans l'espace direct (Monte Carlo, recuit simulé, algorithme génétique ...).

Si les facteurs de structure et leurs phases sont connus, la distribution de la densité électronique (ou de la densité liée aux nucléons dans le cas des neutrons) dans le volume de la maille élémentaire peut être calculée en utilisant l'expression générale :

$$\rho(x,y,z)=\frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l F_{hkl}\cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

$$\text{où le facteur de structure } F_{hkl} = \sum_{j \in \text{cell}} f_j \exp(2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)) \quad .$$

Cependant, lors d'une expérience de diffraction, seules les intensités des réflexion de Bragg sont mesurées. L'intensité diffractée  $I_{hkl}$  est obtenue en intégrant le profil de diffraction pour chaque réflexion. Comme les phases des facteurs de structure sont perdues lors de l'expérience de diffraction, elles doivent être retrouvées d'une façon ou d'une autre afin de déterminer la densité électronique, et donc la structure cristallographique. C'est l'objet des « Méthodes Directes », méthodes que nous avons employées dans ce travail, dénommées ainsi car elles partent des modules des facteurs de structure pour retrouver directement leurs phases, sans utiliser d'autre information. Tous les calculs sont effectués sur les « facteurs de structure normalisés »  $E_{hkl}^2 = |F_{hkl}|^2 / \sum f_j^2$ . Il est important de noter que la normalisation ne peut être effectuée correctement que si le contenu chimique de la maille élémentaire est connu. Une mauvaise estimation de celui-ci peut conduire à l'échec de la procédure de détermination des phases. Nous avons utilisé le logiciel EXPO [9].

L'application des procédures de méthodes directes permet normalement d'obtenir une idée de la structure cristalline de base, ce qui signifie qu'au moins une partie de la structure est trouvée. En général, cette partie correspond aux positions des atomes « lourds » de la structure, qui contribuent le plus fortement aux intensités diffractées. Ensuite, des affinements de profil par la méthode de Rietveld et des analyses de Fourier-différences sont effectués afin de localiser les atomes manquants.

### ***1.3.e. Affinement de structure par la méthode de Rietveld***

Cette méthode qui fut proposée en 1969 par Rietveld [10, 11] constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristalline de l'échantillon (ou des phases présentes dans le cas d'échantillon multiphasé) est connue au moins approximativement.

Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, l'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les

caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres d'agitation thermique) et microstructuraux de l'échantillon.

Le programme d'affinement minimise le résidu  $M = \sum w_i (y_{obs_i} - y_{cal_i})^2$ . L'intensité calculée au point  $i$  est déterminée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_l S_l \sum_k m_k \cdot L_{pk} \cdot A_k \cdot E_k \cdot O_k \cdot |F_k| \cdot \Omega_{ilk} \quad \text{où}$$

- $y_{bi}$  - l'intensité du fond continu à la positions  $\theta_i$ ,
- $l$  - l'indice de sommation des différents phases,
- $k$  - l'indice de sommation sur toutes les réflexion contribuant au pas  $l$ ,
- $S$  - un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase  $l$ ,
- $m_k$  - le facteur de multiplicité de la réflexion  $k$ ,
- $L_{pk}$  - le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X),
- $O_k$  - facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle,
- $A_k$  - une fonction de correction de l'absorption,
- $E_k$  - facteur permettant de corriger les effets d'extinction,
- $|F_k|$  - le facteur de structure (incluant la contribution des agitations thermiques), et
- $\Omega_{ilk}$  - décrit la fonction de profil des pics.

Le résultat de l'affinement est apprécié à l'aide de différents résidus cristallographiques [12]: les résidu de profil pondéré  $R_{wp}$  et non pondéré  $R_p$ , ainsi que par le facteur  $\chi^2$  ou « goodnes of fit ».  $R_{wp} = [M / \sum w_i (y_{obs_i})^2]^{1/2}$ ,  $R_p = \sum |y_{obs_i} - y_{cal_i}| / \sum y_{obs_i}$ ,  $\chi^2 = M / (N - P + C)$  où  $N$ -nombre d'observation indépendantes,  $P$ - nombre de paramètres affinés,  $C$ - le nombre de contraintes entre ces paramètres. Il est également habituel de calculer le facteur « R de Bragg »  $R_{Bragg} = \sum |I_k - I_k^{cal}| / \sum I_k$ ,  $I_k$  représentant l'intensité intégrée « observe » de la  $k^{ième}$  réflexion calculée. Parmi les programmes les plus largement diffusés, on peut citer Fullprof [13, 14], GSAS, ou Rietan. Nous avons utilisé Fullprof.

### ***1.3.f. Analyse de Fourier-différences***

Le modèle cristallographique, très souvent incomplet, est optimisé par affinement du profil total et les atomes manquant sont alors localisés au moyen de « synthèses » de Fourier-différence. Les intensités de Bragg « observées » estimées par le programme de

Rietveld, avec plus ou moins d'exactitude et converties en facteurs de structure sont utilisés pour calculer une carte de Fourier-différence.

La transformée de Fourier des facteurs de structure représente la densité électronique du cristal et son expression a déjà été donnée précédemment (les coefficients de la série de Fourier cristallographique sont les  $F_{hkl}$ ). Cette transformée de Fourier est aussi appelée « synthèse de Fourier ». Une autre fonction de Fourier importante est celle nommée « synthèse différence » ou encore « Fourier-différence ». Dans ce cas, les coefficients sont définis comme:  $\Delta F = F_o - F_c$  où  $F_o$  et  $F_c$ , sont les modules des facteurs de structure observés et calculés. Ils sont affectés de la phase calculée à partir du modèle structural. Un avantage spécifique de cette synthèse différence provient du fait que, même lorsque les phases sont légèrement erronées, une carte de différence est capable de montrer les écarts entre le modèle structural proposé et la réalité, comme les atomes manquant par exemple.

Ainsi, les nouveaux atomes révélés sur la carte différence sont introduits dans le modèle à affiner et la procédure est répétée jusqu'à ce que la structure soit complète. L'étape finale consistera en l'affinement de tous les paramètres ajustables du modèle structural complet. Employée avec précaution, la combinaison d'affinements par la méthode de Rietveld et d'analyses de Fourier a prouvé être une technique efficace pour la résolution des structures sur poudres.

## **I.4. Méthode de calcul de structure électronique**

### ***I.4.a. Introduction***

Pour obtenir des prédictions exactes sur les propriétés d'état fondamental et le spectre d'excitation d'un système d'électrons, il faudrait en principe faire un traitement théorique complet en tenant compte explicitement de tous les électrons, ce qui demeure un problème insurmontable.

Diverses méthodes permettent cependant de se rapprocher de cet idéal. Citons d'abord les études semi-classiques (ex : la méthode Lennard-Jones, liaisons fortes, etc...) qui consistent dans le choix d'un modèle avec plusieurs paramètres ajustables pour reproduire les propriétés mesurable d'un système donné. Mentionnons également les méthodes *ab initio* qui tiennent compte de tous les électrons, ou d'une partie d'entre eux (les électrons de valence essentiellement) en cachant les autres dans des pseudopotentiels, et traitent les corrélations électroniques soit par des méthodes telles que "coupled-cluster"

ou l'interaction de configuration (ex : Méthode Hartree Fock [15]), soit par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [16] que nous avons choisi d'employer dans ce travail.

#### ***1.4.b. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [16]. L'idée de base de la DFT est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité  $F[n]=\min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | T + V_{\text{el-el}} | \psi \rangle$ . Cette fonctionnelle est universelle, dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur. À condition de connaître  $F[n]$ , ou du moins une bonne approximation de cette fonctionnelle, on peut donc obtenir la densité de l'état fondamental  $n_{\text{EF}}(\mathbf{r})$  en minimisant l'énergie  $E[n]$  pour un potentiel extérieur quelconque. On peut alors prouver que toutes les propriétés du fondamental peuvent être obtenues, du moins en principe, à partir de cette densité [17].

Il s'avère souvent plus précis de passer par des équations à un corps, les équations de Kohn-Sham. Dans ce cas on sépare la fonctionnelle  $E[n]$  de la façon suivante:

$$E[n]=T_0[n]+\int dr \cdot n(r) \left[ V_{\text{ext}}(r) + \frac{1}{2} \Phi(r) \right] + E_{\text{xc}}[n];$$

$T_0$  est l'énergie cinétique qu'un système d'électrons de densité « n » aurait s'il n'y avait pas d'interaction,  $\Phi$  est le potentiel coulombien classique, la partie restante, est ce que nous appellerons l'énergie d'échange

corrélation. Le problème crucial à résoudre est la détermination de la fonctionnelle  $u_{\text{xc}}(r)=\frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(r)}$  pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique. Nous avons recouru à

l'approximation locale (LDA) où la fonctionnelle d'échange-corrélation  $u_{\text{xc}}[n(r)]$  est simplement une fonction de la densité au point r, donc ce qu'on appellera une fonctionnelle locale.

#### **1.4.c. L'approximation de la densité locale (L(S)DA)**

Bien qu'il n'existe pas de forme analytique de la fonctionnelle  $u_{\text{xc}}[n(r)]$  peut dériver des expressions approchées dans le cas du gaz d'électrons de densité uniforme. Cette technique permet de paramétrer une expression de la fonctionnelle à partir des différentes valeurs de la densité. Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est que localement valable.

La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit dans l'approximation L(S)DA (local spin density):  $E_{\text{xc}}[n(r)]=\int dr n(r) \varepsilon_{\text{xc}}[n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r)]$  où  $n_{\uparrow}(r)$  est la densité d'électrons de spin-up,



$n_{\downarrow}(r)$  de spin-down et  $\varepsilon_{xc}(n(r))$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme  $n$ . Divers paramétrisations de la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$  ont été donné à partir des calculs Monté-Carlo quantique sur le gaz d'électrons, par Barth [18], Gunnardsson et Lundqvist [19], Perdew et Zunger [20].

LDA s'est avéré être très efficace pour des systèmes comme les grandes molécules et les solides. Cependant dans le cas des matériaux fortement corrélé, cette méthode présente des déficiences, en sous-estimant les valeurs des gaps. De tels systèmes contiennent souvent des éléments de transition (ou des ions de terres rares) avec les orbitales d (ou f) partiellement remplies.

La méthode LDA+U [21-23], qui est une généralisation de l'approximation de densité locale pour des systèmes avec des corrélations coulombiennes fortes, amène une amélioration qualitative en comparaison avec le LDA non seulement pour les propriétés d'excitations comme les gaps énergétiques mais aussi pour les propriétés de l'état fondamental comme les moments magnétiques et les paramètres d'échange. Les électrons sont séparés dans deux sous-systèmes: électrons localisé d ou f pour lesquels l'interaction coulombienne « d-d » est prise en compte par un terme  $\frac{1}{2}U\sum_{i \neq j} n_i n_j$  ( $n_i$  est l'occupation orbitale) comme dans la théorie de champ moyen (Hartree Fock) et les électrons délocalisés  $s, p$  qui pourraient être décrits en utilisant l'approximation (LDA). Le paramètre de type Hubbard « U » est définit comme l'énergie coulombienne utilisée pour placer deux électrons sur le même site :  $U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$  [21].

Les calculs de structure électronique des composés de type delafossite, que nous allons présenter dans ce travail, sont basés sur l'approximation de densité électronique locale décrite ci-dessus, en utilisant le formalisme de liaisons forte LMTO (Linear Muffin Tin Orbital) dans l'approximation de sphères atomiques (ASA) [24]. Dans ce formalisme, les atomes sont représentés par des sphères où le potentiel possède une symétrie sphérique. La méthode permet d'introduire un recouvrement entre les différentes sphères, les rayons muffin-tin calculés pour différents atomes dépendant de la nature de l'atome mais aussi du site cristallographique sur lequel il est situé. Les calcul de ces rayons est basé sur un remplissage maximum de la maille élémentaire et sur un recouvrement entre les atomes qui est au plus égal à 20% en volume. Dans les régions interstitielles le potentiel est considéré constant.

## Références

1. Muller F., Hopkins M.A., Coron N., Gryngerg M., Brunel L.C. et Martinez G., *Rev. Sci. Instrum.* 60, 3681 (1989)
2. Brunel L.C., Barra A.L., Martinez G., *Physica B.* 204, 298 (1995)
3. Wertheim G.K., Butler A., West W., *Journal of Applied Crystallography* 15, 430 (1982)
4. Cox D., *Powder diffraction- Methodology (cours de la formation doctorale Hercules, 1996)*
5. Werner P.E., Ericsson L., Westdahl M., *J. Appl. Cryst* 18, 367-370 (1985)
6. Pawley G.S., *J. Appl. Cryst.* 14, 357 (1981)
7. Le Bail A., *Mat. Res. Bull.* 23, 447 (1988)
8. Giacovazzo C. et al. *Fundamentals of Crystallography-IUCr texts on Crystallography-2, Oxford University Press (1998) Cryst.* 27, 842, (1995)
9. Altomare A., Burla M.C., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. et Polidori G. *J. Appl.*
10. Rietveld H.M., *Acta Crystallographica* 22, 151, (1967)
11. Rietveld H.M., *Journal of Applied Crystallography* 2, 65 (1969)
12. Hill R.J., Fisher R.X. *Journal of Applied Crystallography* 23, 462-468 (1990)
13. Rodriguez-Carvajal J., « Fullprof » a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, *Abstract of satellite Meeting on powder Diffraction, Toulouse, France, 127-128 (1990)*
14. Rodriguez-Carvajal J., *Physica B* 192, 55-69 (1993)
15. Massida S, Posternak M et Baldereschi A, *Phys. Rev. B.* 39, 1708 (1989)
16. Hohenberg P et Kohn W, *Phys Rev.* 136, B864 (1964)
17. Jones R.O. et Gunnarsson O., *Rev. Mod. Phys.* 61 689 (1989)
18. von Barth U., Hedin L, *J Phys C,* 5, 2064 (1972)
19. Gunnarsson O, Lundquist B.I, *Phys. Rev. B* 13, 4274, (1976)
20. Perdew J.P., Zunger A., *Phys. Rev. B* 23, 5048, (1981)
21. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K., *Phys. Rev. B.* 44, 943, (1991)
22. Lichtenstein A.I., Zaanen J., Anisimov V.I., *Phys. Rev. B,* 52, R5467, (1995)
23. Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I., *J. Phys.C.* 9, 767, (1997)
24. Andersen O.K., *Phys.Rev.B,* 12, 3061 (1975)



## Chapitre II

### Présentation de composés de type delafossite

<b>II.1. Généralités</b>	35
<b>II.2. Description de la structure des composés de type delafossite</b>	35
<b>II.3. Les propriétés physiques</b>	36
<b>II.4. La famille des delafossites de cuivre</b>	37
<b>Références</b>	39

## II.1. Généralités

La famille des composés delafossite de type  $M^{3+}A^+O_2$  remonte à la découverte du minéral  $FeCuO_2$  par Pabst [1] qui a également rapporté sa structure. On dénombre actuellement environ 30 compositions différentes présentant ce type structural.

Les delafossites peuvent exister pour un grand nombre d'ions  $M^{3+}$ , les rayons ioniques étant compris entre celui de l'aluminium ( $r_{Al^{3+}}=0.53 \text{ \AA}$ ) et celui du lanthane ( $r_{La^{3+}}=1.03 \text{ \AA}$ ). Shannon [2] et Prewitt [3] ont synthétisé la série contenant les ions  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pd^+$  et  $Pt^+$  dans le site de  $A^+$ . Concernant le site  $M^{3+}$ , Ishiguro [19] et Hass [20] ont synthétisé des nouveaux composés de type delafossite  $M^{3+}CuO_2$ ,  $M=Y, La, Nd, Sm, Eu, Pr$  et Doumerc et collab. [21] ont réalisé des substitutions de l'ion  $M^{3+}$  par des couple ( $M^{2+}, M^{4+}$ ). En annexe nous présentons une liste qui décrit les composés de type delafossite connus actuellement.

En ce qui concerne la synthèse, ces produits sont préparés en général par une réaction directe en phase solide à partir des oxydes. Cependant, on a constaté que certains composés de type delafossite sont impossibles à synthétiser par cette méthode conventionnelle, parce que les oxydes utilisés comme réactifs se décomposent fréquemment avant que la réaction se produise. Dans ces cas, ont été utilisées d'autres techniques de préparation telles que les réactions d'échange ou la synthèse sous flux oxydant.

## II.2. Description de la structure des composés de type delafossite

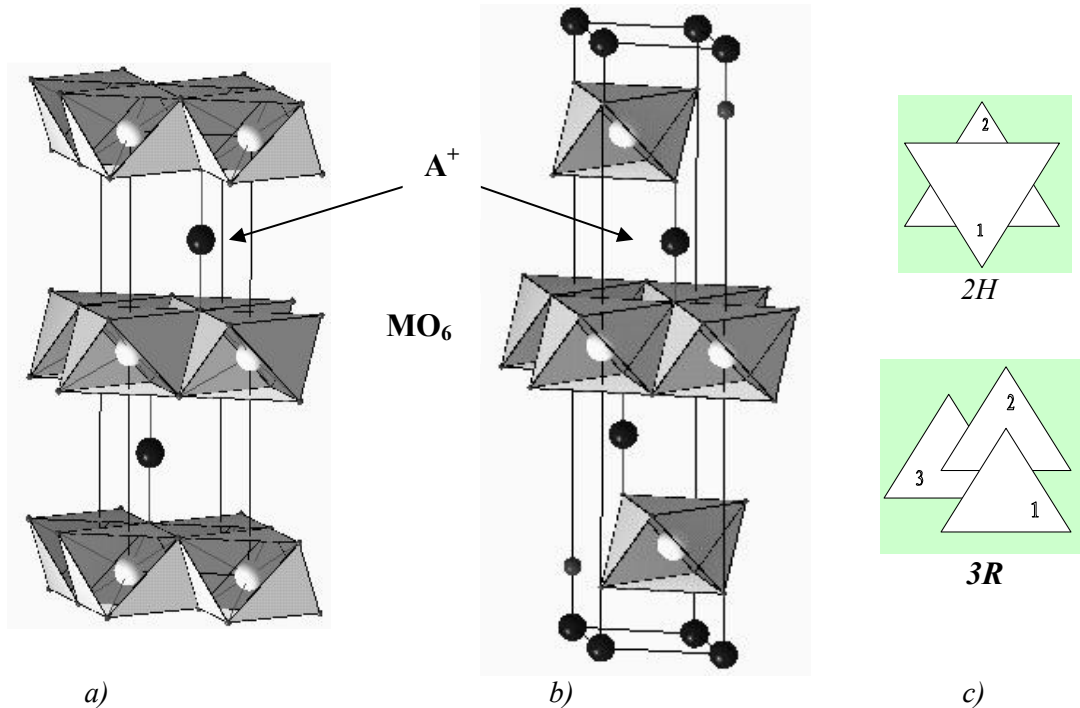
La structure delafossite, représentée dans la Figure II.1, est constituée de doubles plans d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions  $M^{3+}$ . La cohésion de la structure est assurée par des ions  $A^+$  associés linéairement à deux oxygènes de deux plans consécutifs pour former des groupements  $AO_2^{3-}$ . Chaque ion  $A^+$  possède six proches voisins  $A^+$  dans un plan parallèle à celui des plans d'oxygènes.

Un tel arrangement atomique peut aisément donner naissance à des polytypes variés selon les diverses séquences d'empilement compact qui peuvent être envisagées pour les plans d'oxygène. Si l'on appelle O1, O2 et O3 les trois types de plans d'oxygène possibles, nous pouvons observer par exemple des séquences:

...O1AO1-M-O2AO2-M-O3AO3-M-O1AO1... (polytype 3R)

ou: ...O1AO1-M-O2AO2-M-O1AO1... (polytype 2H)

correspondant respectivement aux groupes d'espace R3m et P6<sub>3</sub>/mmc. Un polytype 6H a également été signalé pour CrAgO<sub>2</sub>, FeAgO<sub>2</sub>, CoAgO<sub>2</sub> [4].



a) *Figure II.1. Structure de type delafossite a) polytype 2H, b) polytype 3R*  
 c) *représentation schématique de l'arrangement des octaèdres dans les deux polytypes*

### II.3. Les propriétés physiques

Ces composés constituent une famille de matériaux relativement peu étudiée malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent présenter. Les delafossites sont actuellement utilisées comme catalyseurs (CrCuO<sub>2</sub> est employé dans la synthèse de méthanol [5], FeCuO<sub>2</sub> dans la conversion de gaz toxiques émanant de moteurs à combustion interne [6]) et comme matériaux d'électrodes dans les batteries « Zn-air » (NiAgO<sub>2</sub>) [7]. Plus récemment, a été évoquée l'utilisation possible de AlCuO<sub>2</sub> comme conducteur ionique transparent [8].

Leur comportement électrique varie du type métallique observé pour A=Pd et Pt [9] au caractère isolant obtenu pour A=Cu et Ag de sorte que d'éventuelles transitions métal - non-métal sont possibles. Dans ce contexte Hagemuller et al [10] ont établi que le composé NiAgO<sub>2</sub> est de type métallique, mais l'augmentation de la quantité de cobalt dans la solution solide Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AgO<sub>2</sub> [11] induit une transition métal - semiconducteur.

Dans ces structures, une particularité chimique intéressante est constituée par les liaisons A-A et M-M extrêmement courtes, égales au paramètre de maille. Dans  $\text{CoAgO}_2$ , la distance Ag-Ag est  $2.875 \text{ \AA}$  [2], comparable à l'argent métallique où elle est de  $2.889 \text{ \AA}$ . Malgré des liaisons métal-métal aussi courtes, ce composé reste isolant. Récemment, Seshadri [12] a utilisé les calculs de structures électroniques pour analyser l'influence des liaisons métal-métal dans le comportement métallique de quelques delafossites ( $\text{M}^{3+}\text{A}^+\text{O}_2$  où  $\text{A}=\text{Ag}, \text{Pt}, \text{Pd}$  et  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ ). Les calculs ont été effectués par la méthode TB-LMTO-ASA (tight-binding linearized muffin-tin orbital in atomic sphere approximation). Parmi les aspects intéressants de la structure électronique de ces composés, on relevait la contribution des atomes « A » et « M » aux états électroniques près du niveau de Fermi, ainsi que la nature fortement dispersive des bandes de l'orbitale  $d^{10}$  de l'atome A. Les auteurs suggèrent que cette dernière particularité est importante pour la stabilisation de l'état métallique.

#### II.4. La famille des delafossites de cuivre

En ce qui concerne les oxydes de type delafossite  $\text{M}^{3+}\text{A}^+\text{O}_2$  avec l'ion  $\text{Cu}^+$  dans le site « A », il existe actuellement beaucoup de composés qui contiennent sur le site de « M » une grande variété d'éléments allant de petits cations dont le rayon ionique est compris dans l'intervalle  $0.54 - 0,67 \text{ \AA}$ , jusqu'à des grands cations de lanthanide ( $0,95 \text{ \AA} - 1,16 \text{ \AA}$ ).

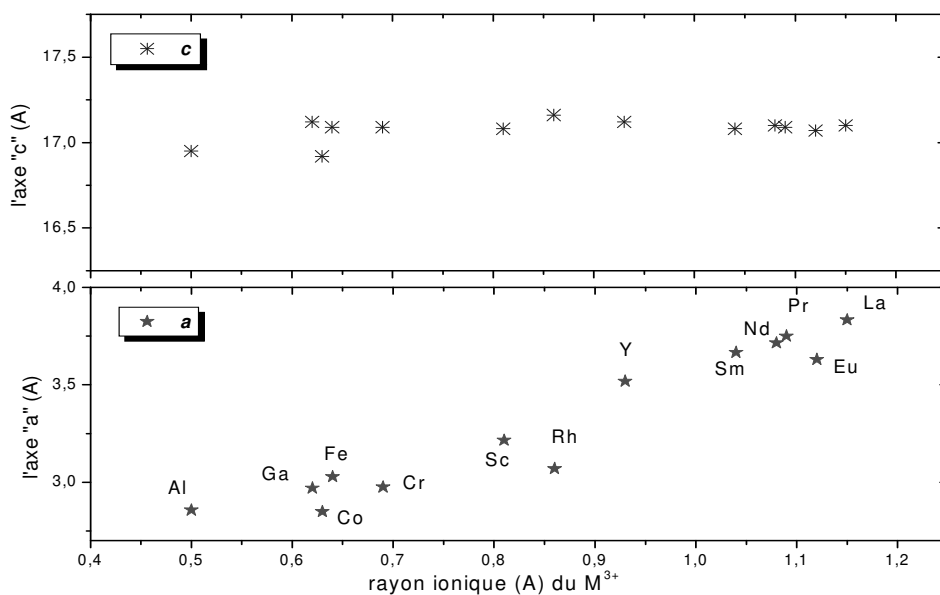


Figure II.2. La variation des paramètres de maille en fonction de la valeur de rayons ioniques pour les composés  $\text{M}^{3+}\text{Cu}^+\text{O}_2$



Dans cette série de composés, comme on l'observe dans la Figure II.2, la valeur du paramètre de maille « a » augmente lorsque la taille de cations  $M^{3+}$  croît, alors que le paramètre « c » reste quasiment inchangé. La valeur minimum de « a » ( $\sim 2.8 \text{ \AA}$ ) observé pour l'aluminium correspond au cas où les atomes d'oxygène des plans compacts sont en contact.

Dans le cas des composés  $M^{3+}Cu^+O_2$ , ( $M=Y, La$ ) Cava et collab.[13] et Isawa et collab. [14] (pour  $M=Y, La, Pr, Nd, Sm, et Eu$ ) ont montré qu'il est possible insérer de l'oxygène dans les plans de cuivre jusqu'à un teneur en oxygène  $\delta \approx 0.5$  pour  $M=Y$  et  $\delta \approx 0.66$  pour  $M=TR$ . Ces auteurs n'ont pas réussi à obtenir de matériaux de qualité suffisamment bonne pour pouvoir identifier leurs structures. Cependant, ils trouvent que la maille de surstructure de ces superoxydes est orthorhombique pour  $M=Y$  ( $\delta \sim 1/2$ ) (2H) ou hexagonale dans le cas de terres rares ( $\delta \sim 2/3$ ) et ils ont supposé que pour les deux structures, l'oxygène supplémentaire se place au centre du triangle de Cu.

Pour le composé  $YCuO_{2.5}$  en supposant la formation de chaînes de spins  $1/2$ , les mesures de susceptibilité magnétiques ont été discutées en utilisant un modèle proposé pour les composés à échelles de spins, pour lequel il y a un gap dans le spectre d'excitations de spins [15]. Parallèlement, Sen et collab. [16] ont décrit ce système par un modèle de chaînes de triangles isotropes, disposés en dents de scie, et ont estimé la valeur du gap par un calcul de diagonalisation numérique.

La concentration  $\delta \sim 2/3$  pour  $LaCuO_{2.66}$  est tout particulièrement intéressante, car elle constitue en apparence un exemple expérimental d'un réseau triangulaire de spin  $1/2$ . Dans ce contexte C. Lacroix, D. Nunez et B. Canals ont étudié en détail un réseau triangulaire dans lequel seulement  $2/3$  des ions de cuivre ayant la valence +2, seraient porteurs d'un moment magnétique. [17,18]. Du point de vue expérimental, des mesures de résonance magnétique nucléaires ont été effectuées pour ces composés mais les résultats difficilement exploitables, car affectés par la qualité de la poudre, n'ont pas conduit à des interprétations concluantes [19].

Les calculs de structure de bande [20], prévoient qu'en l'absence de corrélations fortes entre les électrons,  $MCuO_{2.66}$  devienne métallique. La résistivité électrique et les données thermoélectriques de ces échantillons polycristallins indiquent cependant qu'ils sont non-métalliques [21,22]. D'autre part, la possibilité que les trous induits par la dopage en oxygène, soient localisés ou mobiles est discutée comme une transition métal- isolant de type Brinkman-Rice [23]

## Références

1. Pabst A., *Am. Mineral* 31, 539 (1946)
2. Shannon R. D., Rogers D. B. et Prewitt C. T., *Inorg. Chem.* 10, 713 (1971)
3. Prewitt C. T., Shannon R. D. et Rogers D. B., *Inorg. Chem.* 10, 719 (1971)
4. Von Stahlin W. et Oswald R.H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 373, 69 (1970)
5. Monnier J.R., Hanrahan M.J. et Apai G.; *J.Catalysis* 92,119 (1985)
6. Carreiro L., *Mater. Res. Bull.* 20, 619, (1985)
7. Ray O. *Jpn. Kokai Tokyo Koho* 8276, pag 745, 756, 757
8. Kawazoe H., Yasukawa M, Hyodo H., Kurita M., *Nature*,vol 389, 939, (1997)
9. Rogers D.B, Shannon R.D., Prewitt C.T. et Gillson J.L., *Inorg.Chem* 10,723,(1971)
10. Wichainchai A, Dordor P., Doumerc J.P., Hagenmuller *J.Solid State Chem.* 74, 126, (1988)
11. Shin Y, Doumerc J.P, Dordon P, Hagenmuller, *J.Solid State Chem.*107,194, (1993)
12. Seshadri R., Felser C., Thieme K., Tremel W., *Chem. Mater.* 10, 2189, (1998)
13. Cava R.J., Zandbergen H.W., Ramirez A.P., Takagi H., Chen C.T., Krajewski J.J., Peck Jr W.F., Waszczak V., Meigs G.,Roth R.S., Schneemeyer L.F., *J; Solids State. Chem.* 104, 437 (1993)
14. Cava R.J. , Peck Jr, Krajewski J.J , Cheong S.W., Hwang H. *J. Mater. Res.* 9, No 2,314 (1994)
15. Isawa K., Yaegashi Y., Komatsu M., Nagano M., Sudo S., *Phys.Rev. B*, 56, 3457 (1997)
16. Sen D., Shasrri B.S., Walstedt R.E., Cava R.J, *Phys. Rev B* 53 , 6401 (1996)
17. Nunez-Regeiro M.D., Lacroix C., Canals B. *Phys.Rev. B* 54, R736(1996)
18. Lacroix C., Canals B., Nunez-Regeiro M.D., *Physica B* 230-232, 500 (1997)
19. Walstedt R.E., Cava R.J., Bell R.F., Krajewski J.J, Peck W.F, *Phys.Rev B* 49,17,12369 (1994)
20. Mattheiss L.F., *Phys Rev. B* 48 18300 (1993)
21. Isawa K., Yaegashi Y., Ogota S., Nagano M., Sudo S., *Phys.Rev. B*, 57, 7950 (1998)
22. Ramirez A.P, Cava R.J, Krajewski J.J., W.F.Perck, *Phys.Rev.B* 49,22,16082 (1994)
23. Simon M.E., Aligia A.A., Nunez-Regeiro M.D., *Phys Rev.B* 51,15642,(1995)



## Chapitre III

### Synthèse, caractérisation structurale et étude des propriétés physiques des composés $\text{YCuO}_{2+\delta}$

<b>III.1.</b>	<b>Synthèse des composés <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	43
III.1.a.	Les difficultés de la synthèse	43
III.1.b.	Analyse thermique différentielle	44
III.1.c.	Synthèse de la phase $YCuO_2$ (2H)	45
III.1.d.	Synthèse de la phase $YCuO_2$ (3R)	46
III.1.e.	Caractérisation de la microstructure	48
III.1.f.	Synthèse de la phase oxydée $YCuO_{2.5}$	48
III.1.g.	Synthèse sous pression d'oxygène de $YCuO_{2.66}$	50
III.1.h.	Synthèse de $(Y_{0.95}Ca_{0.05})CuO_{2+\delta}$	51
<b>III.2.</b>	<b>Caractérisation structurale de <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	53
III.2.a.	Etude par microscopie électronique en Transmission de $YCuO_2$	53
III.2.b.	Structure affinée du composé $YCuO_2$ (2H)	54
III.2.c.	Structure affinée du composé $YCuO_2$ (3R)	56
III.2.d.	Caractérisation structurale de la phase oxydée $YCuO_{2.5}$ par diffraction électronique et HREM	57
III.2.e.	Etude par rayonnement synchrotron de $YCuO_{2.5}$	59
III.2.f.	Etude par diffraction de neutrons de $YCuO_{2.5}$	62
III.2.g.	Photoémission de niveaux de cœur du Cu dans $YCuO_{2.5}$	63
III.2.h.	Description de la structure de $YCuO_{2.5}$	65
III.2.i.	Etude par diffraction de rayons X de $YCuO_{2.66}$	67
III.2.j.	Etude par diffraction de neutrons de $YCuO_{2.66}$	69
III.2.k.	Description de la structure de $YCuO_{2.66}$	71
III.2.k.	Caractérisation structurale de la phase $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66}$	73
<b>III.3.</b>	<b>L'étude des propriétés physique des composés <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	77
III.3.a.	Caractérisation électrique de $YCuO_{2+\delta}$	77
III.3.b.	Caractérisation magnétique de $YCuO_{2.5}$	80
III.3.c.	Caractérisation magnétique de $YCuO_{2.66}$	85
III.3.d.	Caractérisation magnétique de $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66-x}$	88
<b>III.4.</b>	<b>Calculs de structure électronique pour <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	90
III.3.a	Structure de bande de $YCuO_2$	90
III.3.b	Structure de bande de $YCuO_{2.5}$	92
<b>III.5.</b>	<b>Conclusion sur l'étude des composés <math>YCuO_{2+\delta}</math></b>	96
	<b>Références</b>	98

## III.1. Synthèse des composés $YCuO_{2+\delta}$

### III.1.a. Les difficultés de la synthèse

Comme le composé  $YCuO_2$  peut cristalliser en deux types de structures : hexagonale (2H) et rhomboédrique (3R) correspondant aux groupes d'espace  $P6_3/mmc$  et  $R\bar{3}m$ , la principale difficulté de la synthèse est d'arriver à isoler ces deux phases très proches du point de vue thermodynamique. Tous les échantillons synthétisés antérieurement, [1-3] ont présenté des défauts d'empilement dus à la coexistence de ces deux phases. Diverses conditions de synthèse conduisent à des matériaux de qualités structurales différentes et il est donc très important de bien contrôler les conditions de réaction.

La méthode de préparation de  $YCuO_2$ , sous forme polycristalline, est la réaction en phase solide. La première étape de la synthèse est la préparation de précurseur  $Y_2Cu_2O_5$  par traitement thermique de mélanges stœchiométriques de  $CuO$  et  $Y_2O_3$  sous air à  $1050^\circ C$  pendant 24h. Un certain nombre de recuits peuvent être nécessaire pour obtenir un produit suffisamment pur, en rebroyant la poudre entre deux passages au four. Pour obtenir  $YCuO_2$ , la deuxième étape est de réduire sous certaines conditions le précurseur. On a suivi d'abord les conditions de réduction rapportées par Cava et collab. [3] : on a utilisé des précurseurs sous forme de poudre ou de pastilles placées dans un creuset d'alumine, qui est ensuite chauffé pendant plusieurs jours sous azote.

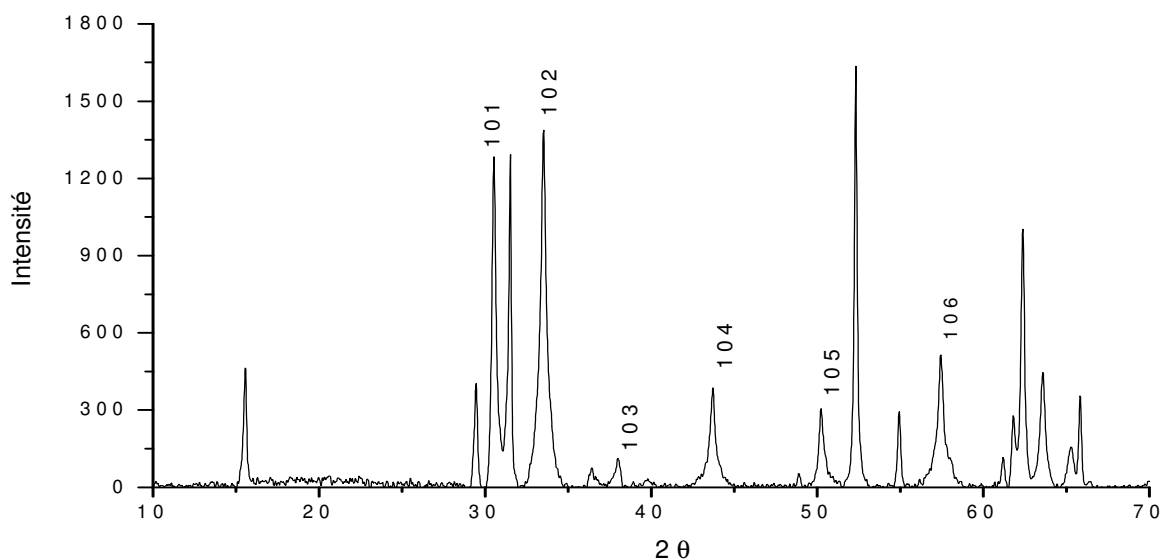


Figure III.1. Diagramme de diffractions X sur poudre qui révèle les fautes d'empilement dans  $YCuO_2$

Nous avons réalisé divers traitements thermiques en chauffant à 300°C/h jusqu'à des températures comprises entre 1050°C et 1180°C. Les diffractogrammes de rayons X ont révélé, pour tous ces essais, la présence d'élargissements systématiques des pics (Figure III.1) correspondant aux réflexions d'indices 10l, dus à la présence des défauts d'empilement dans les composées obtenus. Afin d'éviter ce problème, quelques essais ont également été réalisés à partir d'un précurseur synthétisé par la méthode sol-gel, mais on a là encore constaté la présence du même type de défauts.

### **III.1.b. Analyse thermique différentielle**

Pour mieux comprendre le mécanisme de synthèse des deux phases 2H et 3R de  $YCuO_2$ , nous avons entrepris des mesures d'analyse thermique différentielle (ATD). Afin d'identifier sur les courbes d'ATD les différentes transformations de phases qui peuvent apparaître au cours du traitement thermique de  $Y_2Cu_2O_5$ , les résultats de ces mesures ont été corrélés avec les analyses par diffraction de rayons X sur la poudre obtenue. Les diagrammes de diffraction révèlent que si on applique une vitesse de chauffage inférieure à 700°C/h, la phase 2H est toujours formée et présente des défauts d'empilement, jusqu'à haute température. Par contre, si la vitesse de montée choisie est supérieure à 700°C/h, on obtient un mélange des deux phases 2H et 3R, bien distinctes, et ne présentant pas de fautes d'empilement.

Ensuite, nous avons conservé une vitesse de chauffage de 700°C/h en effectuant des paliers à différentes températures. Cela nous a permis de constater que la phase delafossite 2H se forme autour de 950°C mais que pour éviter la formation des défauts il faut traverser très rapidement ( $v[T]>700^\circ\text{C/h}$ ) la limite thermique de 1130°C. Au-dessous de cette température les deux phases 2H et 3R sont présentes, elles sont bien cristallisées. Dans un domaine de température étroit au dessus de 1130°C, on obtient uniquement la phase 2H bien cristallisée. Les températures plus élevées favorisent la formation de phase rhomboédrique, qui à 1190°C est obtenue comme phase unique. En augmentant encore très légèrement la température, on observe une décomposition en oxydes  $Cu_2O$  et  $Y_2O_3$ .

Dans la Figure III.2, nous présentons la courbe ATD enregistrée pour une vitesse de chauffage de 700°/h jusqu'à un palier thermique de 1200°C et nous mettons en évidence les domaines thermiques où les différentes phases se forment.

Ceci nous a permis de trouver les conditions optimales pour préparer des composés monophasés, conditions décrites dans ce qui suit.

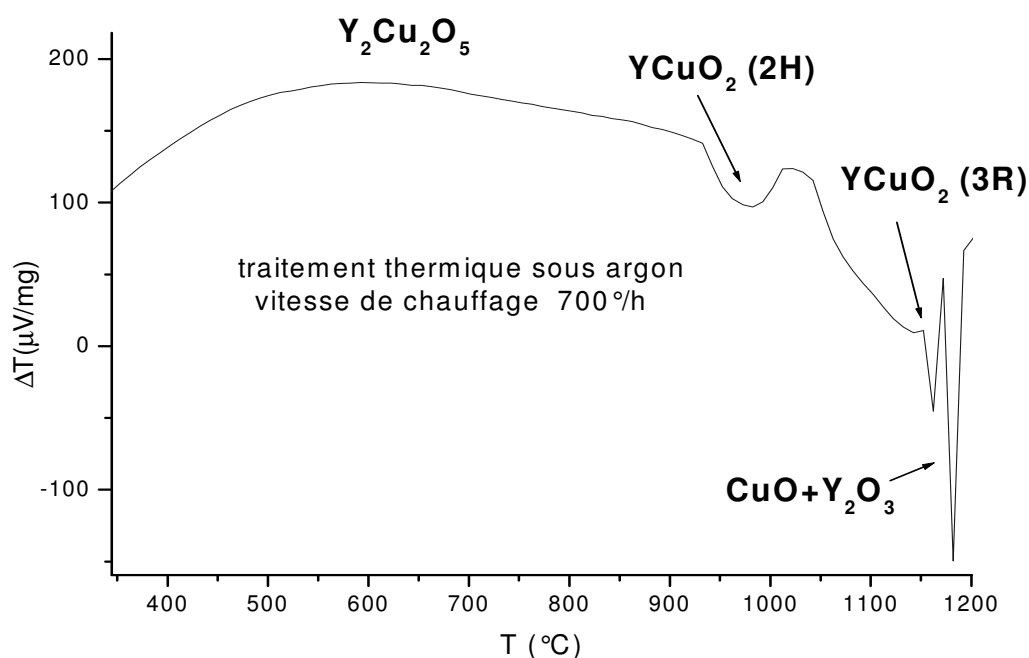


Figure III.2. Courbe ATD enregistrée pour une vitesse de chauffage de 700°/h

### III.1.c. Synthèse de la phase $\text{YCuO}_2$ (2H)

Pour obtenir un composé monophasé de type 2H, la poudre du précurseur compactée en pastille sous une force de 9 T est placée dans un creuset d'alumine, recouverte par une poudre de même composition et chauffée à 400 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  jusqu'à 1134 $^{\circ}\text{C}$  sous air. On maintient alors la température sous un flux d'argon pendant une heure, puis on refroidit sous argon jusqu'à température ambiante à la vitesse de 300 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ . Au cours des nombreux essais qui nous ont permis d'optimiser les conditions de synthèse, nous avons constaté que le domaine thermique permettant obtenir une phase 2H pure et exempte des défauts est assez étroit [30]. A une température de 1130 $^{\circ}\text{C}$ , on retrouve encore la phase avec des défauts et au-dessus de 1140 $^{\circ}\text{C}$  le précurseur se décompose. Pour éviter la formation de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  un excès de 2% de  $\text{CuO}$  est ajouté dans le mélange initial d'oxydes. Les pastilles obtenues après le traitement thermique sont broyées en poudre, puis sont laissées pendant deux jours dans une solution d'ammoniaque pour dissoudre l'oxyde de cuivre en excès. Cette méthode, qui nous a permis obtenir une phase 2H propre indexé dans la maille  $a_H = 3.5\text{\AA}$  et  $c_H = 11.4\text{\AA}$ , est schématisée dans la Figure III.3.



Notons que la qualité du composé synthétisé dépend également de la quantité de poudre qui recouvre les pastilles: car si elles ne sont pas bien recouvertes, on retrouve à la fin des traces de la phase rhomboédrique. La poudre qui recouvre la pastille se présente en fin de traitement comme un mélange des deux phases 2H et 3R.

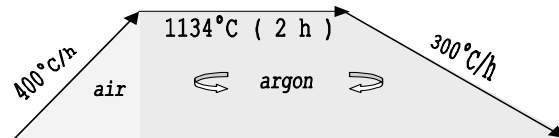


Figure III.3. Traitement thermique suivi pour obtenir la phase YCuO<sub>2</sub> (2H)

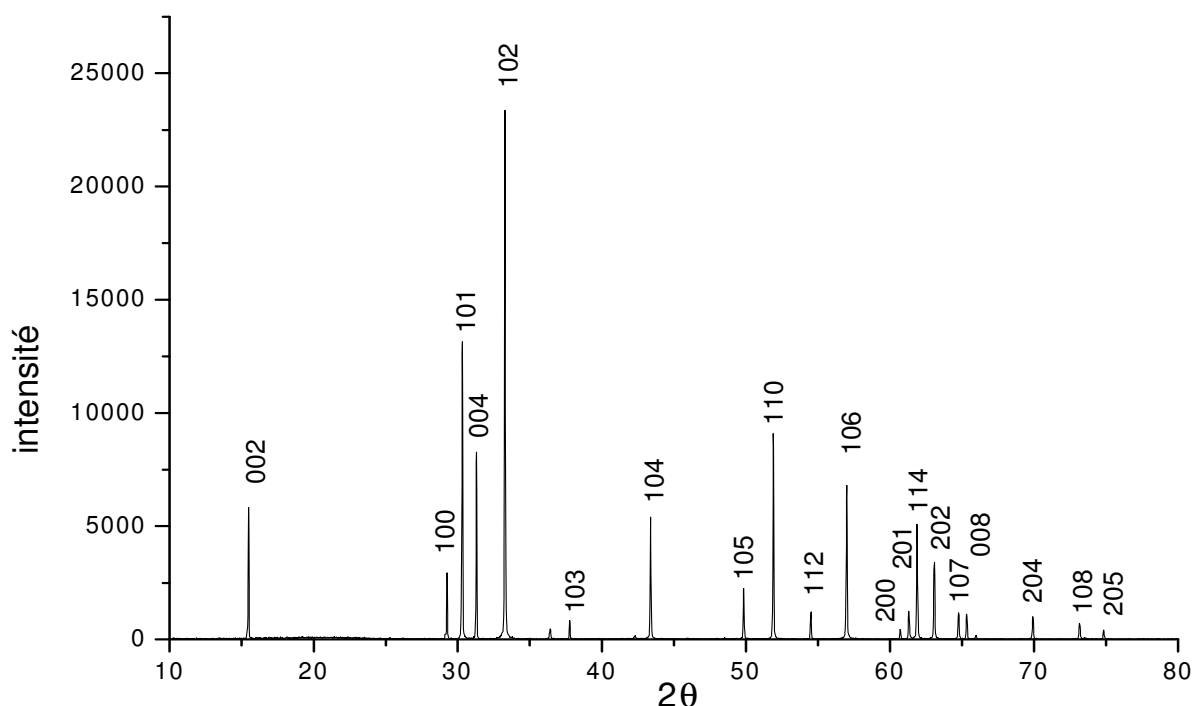


Figure III.4. Diffractogramme de rayons X enregistré pour la phase YCuO<sub>2</sub> (2H) avec le diffractomètre du laboratoire D5000

### III.1.d. Synthèse de la phase YCuO<sub>2</sub> (3R)

Les essais précédents nous ont montré que les défauts, dès l'instant où ils sont formés, resteront stables jusqu'à la température de décomposition. Donc, pour synthétiser la phase YCuO<sub>2</sub> rhomboédrique il n'est pas suffisant de choisir une température plus haute que dans le cas de la synthèse de la phase hexagonale mais il est aussi important de garder une vitesse de chauffage grande pour éviter la formation de défauts. Comme un chauffage sous air conduit au-dessus de 1140°C à la décomposition du précurseur, il est donc nécessaire de réaliser le chauffage sous argon et de faire, préalablement à chaque

expérience, un balayage du four avec l'argon pendant quelques heures. On a utilisé un four cylindrique suffisamment puissant pour atteindre la température maximale de 1400°C, avec une vitesse d'environ 1000°/h. L'étalonnage de ce four nous a permis d'observer l'existence d'un grand gradient de température. Ceci nous a donné la possibilité faire plusieurs synthèses simultanément afin de déterminer le domaine de stabilité en température pour la phase recherchée. Les pastilles de  $Y_2Cu_2O_5$  (pressées sous une force de 9T) ont été chauffées à différentes températures comprises entre 1170°C et 1210°C sous argon pendant 12h. Les échantillons ont été analysés ensuite par diffraction de rayons X. Les résultats montrent que la phase 3R ne peut être obtenue de façon pure que dans un intervalle de température très étroit [30]. Au-dessous de 1190°C on a un mélange biphasé ( $2H-YCuO_2$  et  $3R-YCuO_2$ ) et au-dessus de 1200°, on obtient un mélange multiphasé qui se compose de  $3R-YCuO_2$ , de  $Cu_2O$  et  $Y_2O_3$ ; les deux dernières phases provenant probablement de la décomposition de la phase 2H. Dans la Figure III.5, nous montrons le diffractogramme correspondant, où quelques petits pics de  $Y_2O_3$  sont observés. La phase  $Cu_2O$  a été enlevée au préalable par dissolution dans une solution d'ammoniaque.

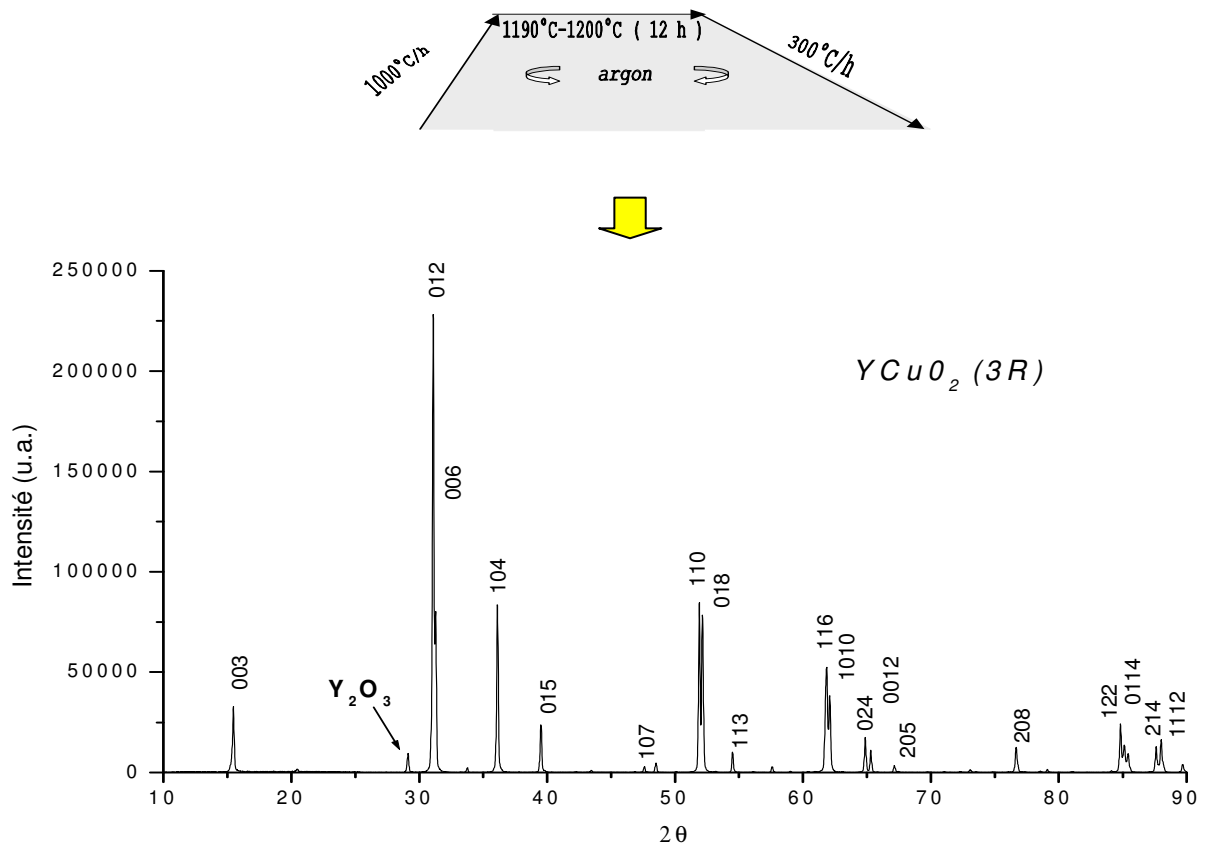
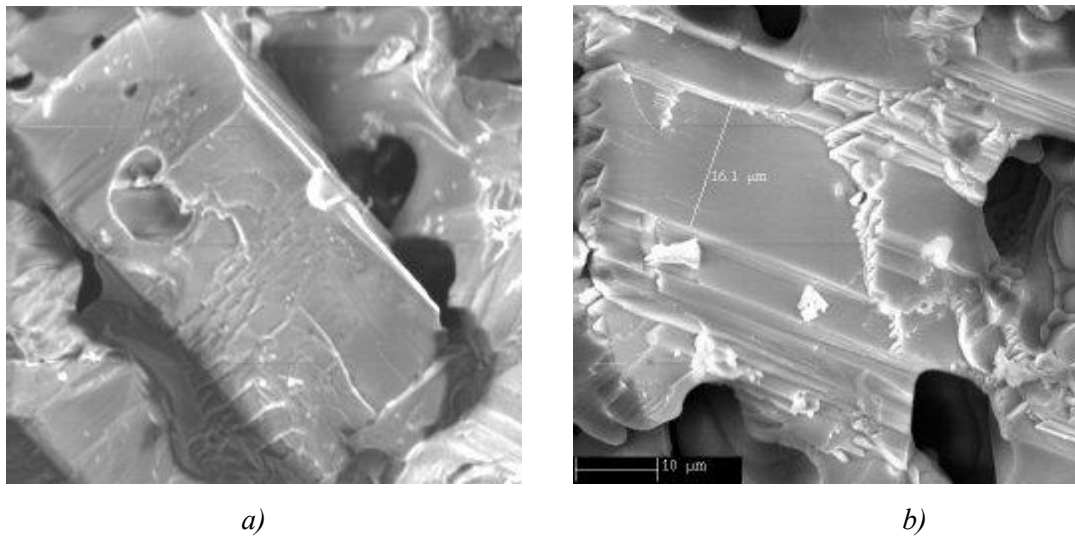


Figure III.5. Traitement thermique suivi pour obtenir la phase  $YCuO_2$  (3R) et diagramme de rayons X enregistré

### I.1.e. Caractérisation de la microstructure

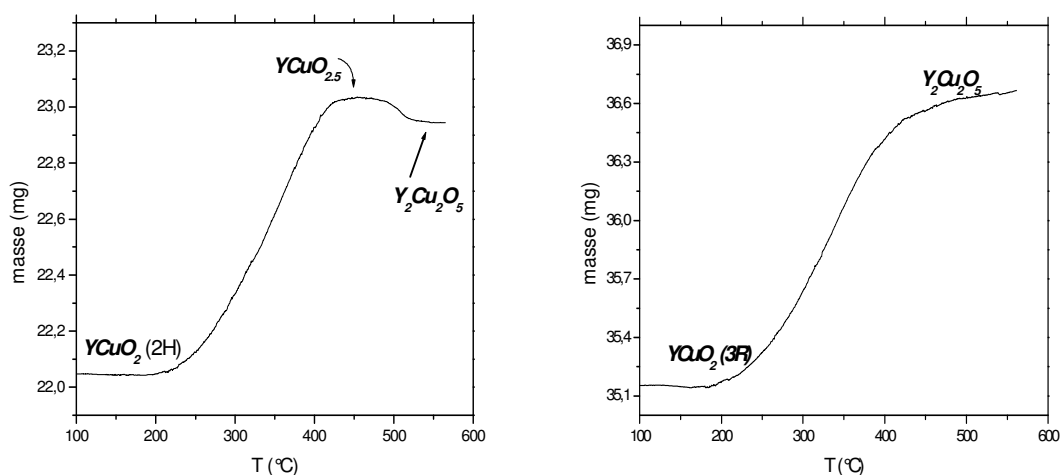
Les échantillons des phases 2H et 3R ainsi obtenus ont été observés directement au microscope électronique à balayage (MEB) sans préparation particulière (enrobage, polissage). La microstructure mise en évidence est assez homogène et similaire pour les deux phases. Elle révèle des grains sous forme de plaques superposées, l'ordre de grandeur de la taille étant quelques dizaines de microns, comme on l'observe dans la Figure III.6 a et b.



*Figure I.6. Images MEB en topographie (électrons secondaires) des échantillons de YCuO<sub>2</sub>, a) 2H et b) 3R*

### I.1.f. Synthèse de la phase oxydée YCuO<sub>2.5</sub>

Pour déterminer les conditions d'oxydation de la phase YCuO<sub>2</sub> (2H), nous avons suivi par analyse thermogravimétrique (ATG) le gain en masse d'un échantillon quand on le chauffe lentement à 2°C/min sous atmosphère d'oxygène. On observe dans la Figure III.7a une augmentation brusque de la masse qui commence à 200°C jusqu'à une valeur maximale autour de 480°C. Au-dessus de cette température les diffractogrammes de rayons X nous montrent que la phase delafossite a disparu pour se transformer en Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dans le cas d'un échantillon YCuO<sub>2</sub> (3R) la courbe d'ATG n'indique pas l'existence d'une phase stable oxydée et à 500°C, sous atmosphère d'oxygène, ce produit se transforme directement en Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



a) b)

Figure III.7. Les courbes ATG qui relèvent l'évolution de la masse de  $YCuO_{2+d}$ , chauffé sous  $O_2$ , en fonction de température. a) phase 2H b) phase 3R

Par traitement thermique de la delafossite  $YCuO_2$  (2H) à 470°C pendant 15h sous flux d'oxygène nous avons synthétisé la phase oxydée  $YCuO_{2+\delta}$  (Figure III.8). La teneur en oxygène pour ce composé a été déterminée par ATG en mesurant la perte de poids au cours de la décomposition sous Ar/ $H_2$  selon l'équation:  $YCuO_{2+\delta} \rightarrow 0.5 Y_2O_3 + Cu + 0.5 (\delta+0.5)O_2$ . La teneur en oxygène obtenue est 2.54/ U.F.(±0.03).

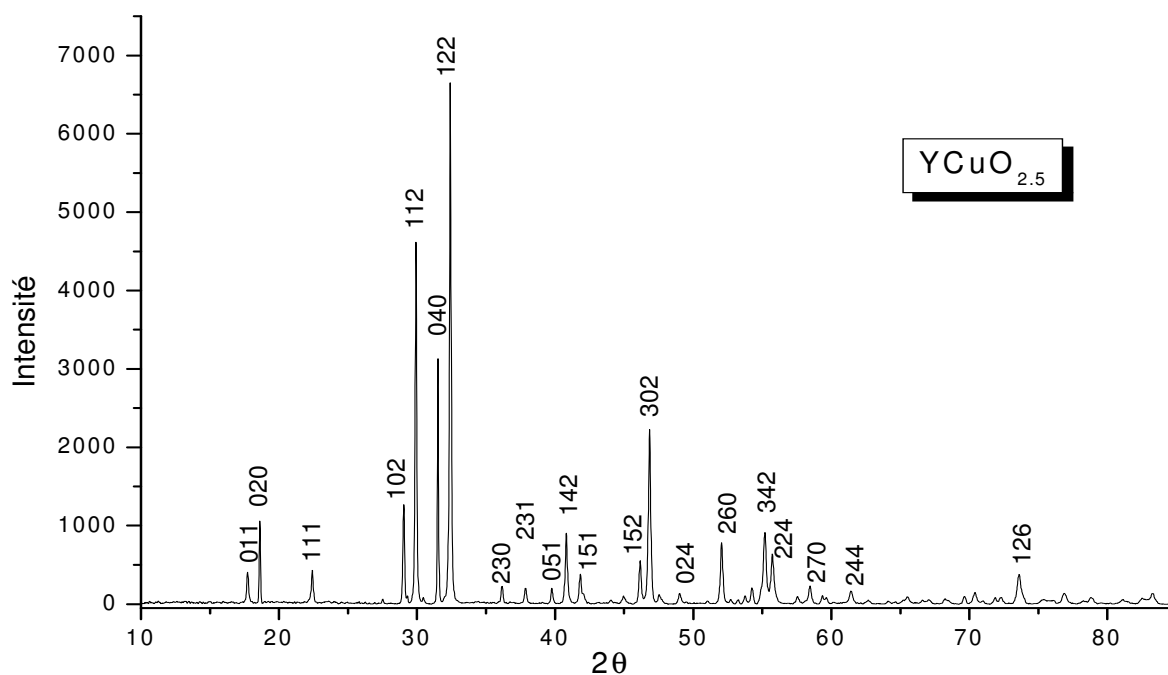


Figure III.8. Diffractogramme de rayons X enregistrés pour la phase  $YCuO_{2.5}$ , et indexée dans une maille orthorhombique ( $2a_{HX} \sqrt{3}a_{HXCH}$ )

D'autres traitements sous oxygène, effectués à des températures plus basses (300°C-400°C) nous montrent qu'il n'existe pas de phases avec des stœchiométries intermédiaires en oxygène. Les tentatives d'oxydation de la phase 3R au-dessous de 500°C n'ont pas abouti, toutes conduisant à des composés très désordonnés ou à la formation de  $Y_2Cu_2O_5$ .

### III.1.g. Synthèse sous pression d'oxygène de $YCuO_{2.66}$

Pour augmenter la teneur en oxygène dans la phase delafossite au-dessus de 2.5/U.F., la phase oxydée  $YCuO_{2.5}$  a été chauffée sous pression d'oxygène dans une autoclave à différentes températures. Pour une pression de 160 bars et à 400°C pendant 24h, nous avons synthétisé une nouvelle phase super-oxydée pour laquelle l'ATG indique une stœchiométrie en oxygène de 2.63/U.F. ( $\pm 0.03$ ). Dans la Figure III.9 nous montrons le diffractogramme de rayons X enregistré pour la phase  $YCuO_{2.66}$ , indexé dans une maille hexagonale  $\sqrt{3}a_H \times \sqrt{3}a_H \times 3c$ .

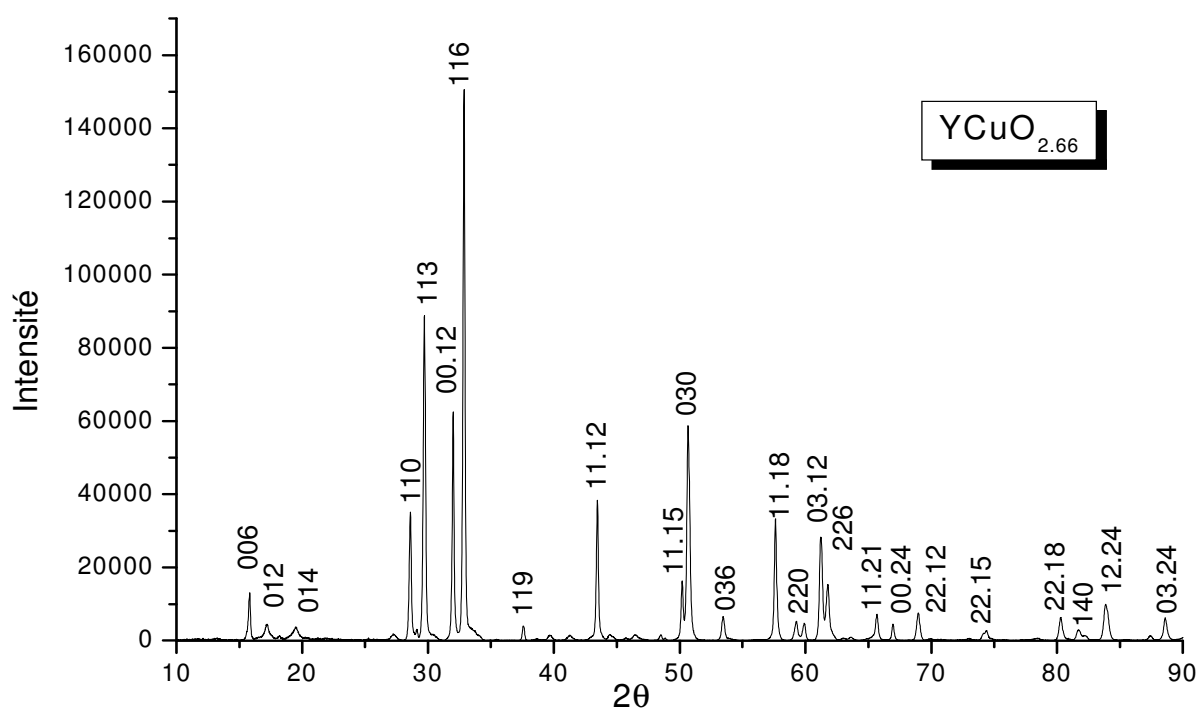


Figure III.9. Diffractogramme de rayons X enregistré pour la phase  $YCuO_{2.66}$

A des températures plus élevées, les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure III.10) montrent l'apparition d'une autre phase oxydée  $YCuO_{2+\delta}$  qui reste stable jusqu'à 480°C. De façon très surprenante, les analyses thermogravimétriques montrent pour cette dernière phase une teneur en oxygène de 2.50/U.F.

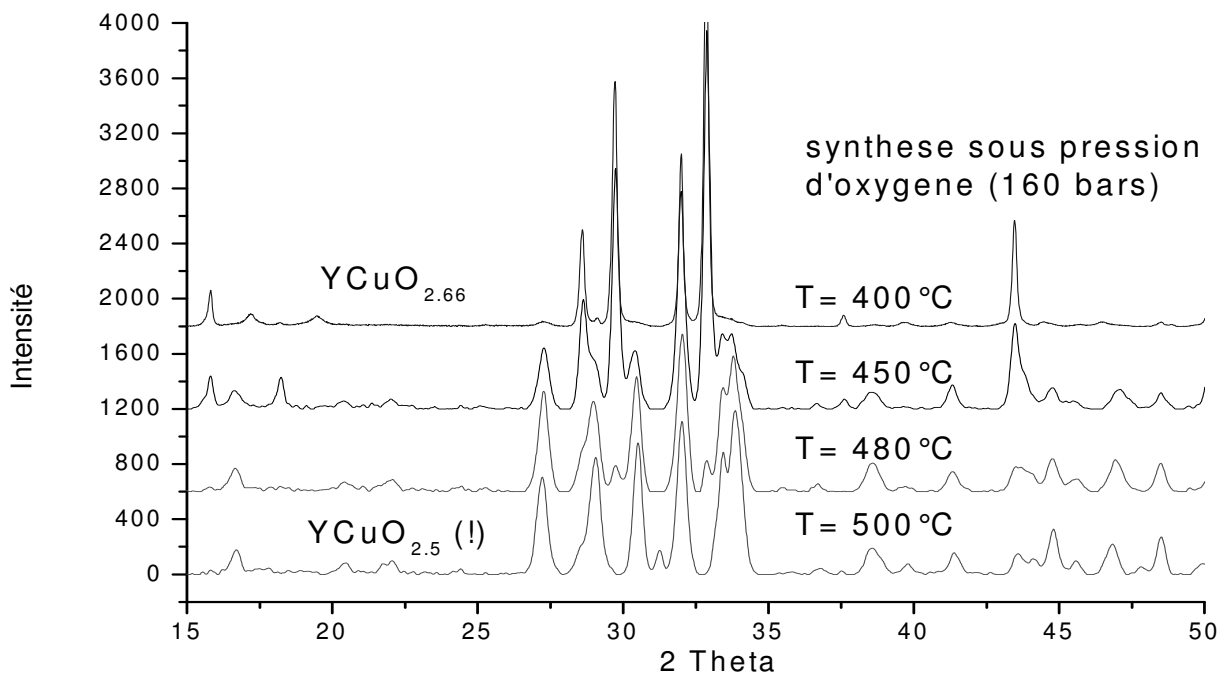


Figure III.10. Diagrammes de rayons X enregistrés après l'oxydation de YCuO<sub>2.5</sub>, sous pression d'oxygène, à diverses températures

La synthèse de ces phases sur-dopées n'a pu être réalisable qu'à partir de la phase YCuO<sub>2.5</sub>. Le traitement thermique de YCuO<sub>2</sub> dans les mêmes conditions nous a conduit à former un mélange des phases YCuO<sub>2.5</sub> et Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. D'autre part, nous avons constaté que le traitement thermique sous 1 atmosphère d'oxygène retransforme la phase YCuO<sub>2.66</sub> en YCuO<sub>2.5</sub>, mais ne détruit pas la phase YCuO<sub>2.5</sub> (obtenue à 150 bars) qui à 450°C reste encore stable.

### III.1.h. Synthèse de (Y<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>)CuO<sub>2+δ</sub>

Comme Cava et collab. [3] l'ont déjà montré la substitution de l'yttrium par le calcium stabilise la phase delafossite hexagonale et donc permet d'obtenir des composés monophasés bien cristallisés. Ainsi, la synthèse du composé (Y<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>)CuO<sub>2</sub> ne présente pas de problèmes particuliers. Comme première étape de la synthèse, la préparation du précurseur (Y<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été faite à 1050°C par réaction en phase solide à partir de CuO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaCO<sub>3</sub>. Ensuite, le précurseur a été réduit à 1150°C sous flux d'argon pendant 15h. Les diffractogrammes de rayons X révèlent la formation d'un composé monophasé.

L'oxydation du composé  $(Y_{0.95}Ca_{0.05})CuO_2$  a été réalisée de la même façon que pour la phase  $YCuO_2$  (2H). Le traitement thermique sous 1 atmosphère d'oxygène à une température de 450°C, conduit à un mélange de deux phases oxydées qui s'indexent dans les mailles hexagonale  $\sqrt{3}a_{HX}\sqrt{3}a_{HX}c_H$  et orthorhombique  $2a_{HX}\sqrt{3}a_{HX}c_H$ . Sous une pression de 150 bars à 350°C, nous avons obtenu le composé  $(Y_{0.95}Ca_{0.05})CuO_{2.66}$  pour lequel le diagramme de diffraction de rayons X a été indexé dans une maille hexagonale  $\sqrt{3}a_{HX}\sqrt{3}a_{HX}c_H$ . La diagramme présentée dans la figure ci-dessous montre aussi la présence à des pics correspondants à la phase  $Y_2O_3$ .

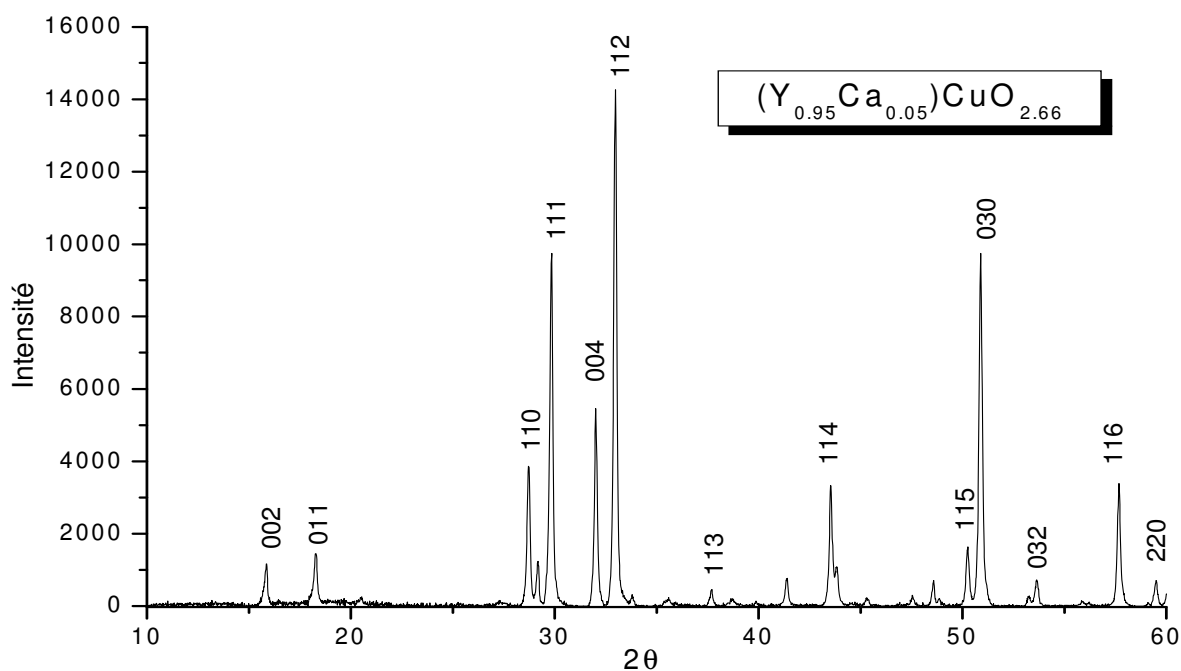


Figure III.11. Diafractogramme de rayons X enregistrés pour la phase  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66}$ , synthétisé sous pression d'oxygène.

## IIII.2. Caractérisation structurale de $YCuO_{2+\delta}$

### III.2.a. Etude par microscopie électronique en transmission de $YCuO_2$

Une première caractérisation structurale de ces composés a été réalisée par diffraction électronique et HREM en collaboration avec G. Van Tendeloo (RUCA-EMAT, Anvers, Belgique). Comme nous l'avons déjà mentionné dans la section précédente, selon les conditions de préparation, les échantillons de  $YCuO_2$  peuvent présenter deux types différents d'empilement et cristallisent dans une structure hexagonale (2H) ou rhomboédrique (3R). La présence de ces deux structures peut être observée dans les images de diffraction électronique, montrées dans les Figures III.12 et III.13.

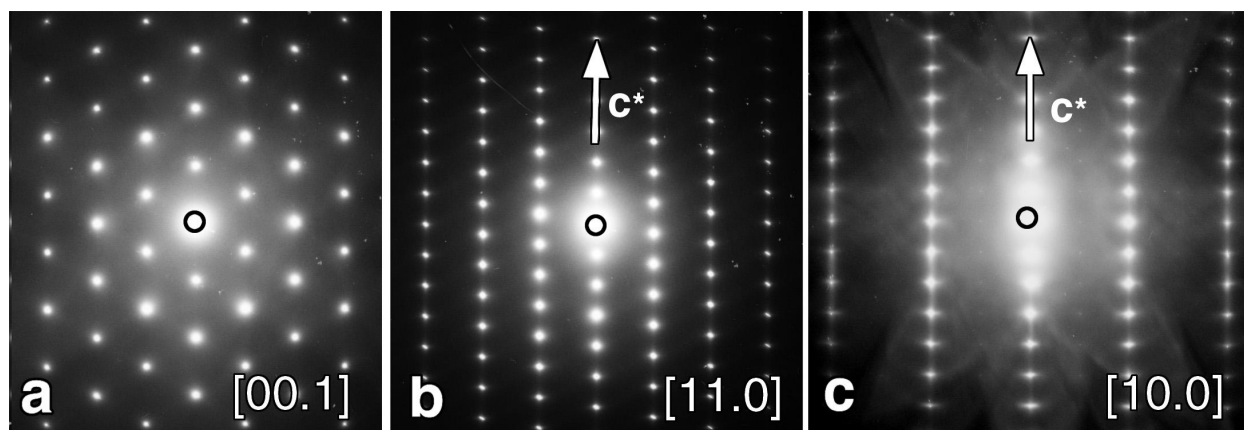


Figure III.12. Clichés de diffraction électronique de la phase  $YCuO_2$  hexagonale

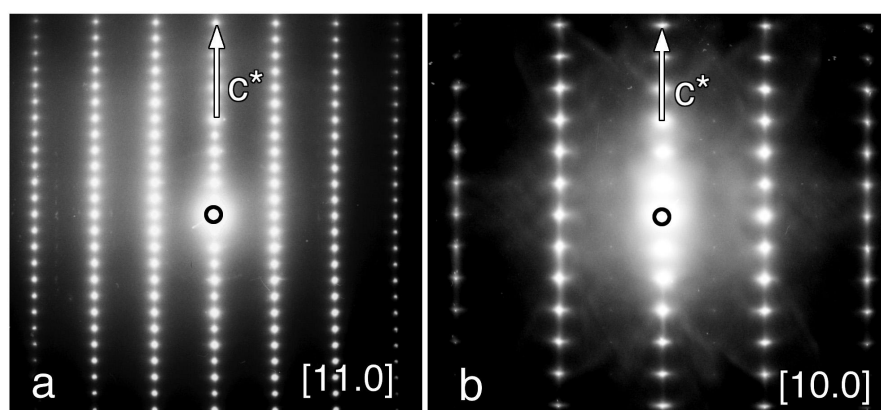


Figure III.13.

Clichés de diffraction électronique de la phase  $YCuO_2$  rhomboédrique



Les images de diffraction ne montrent aucun défaut le long de l'axe  $c^*$ , indiquant des ordres d'empilement avec un nombre très limité de fautes [30]. Cela diffère des résultats présentés dans [3], où invariablement un grand nombre de fautes d'empilement a été observé. Si la température de préparation n'est pas parfaitement contrôlée, on observe un mélange des deux polytypes 2H, 3R ainsi que certaines séquences d'empilement intermédiaires. L'ordre d'empilement de la phase 2H peut être directement visualisé dans l'image HREM suivant l'axe  $[11.0]$  (Figure III.14). Les atomes de cuivre se présentent comme des points brillants, placés dans les plans miroir  $(00.1)$  et les points situés entre ces points brillants correspondent aux positions des atomes d'yttrium.

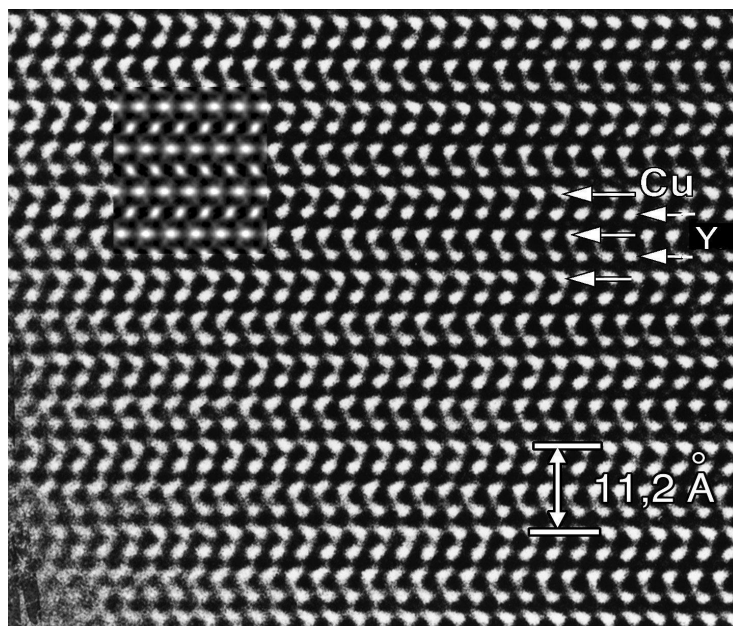


Figure III.14. Image dans l'espace direct pris par HREM suivant l'axe  $[110]$  de la phase 2H

### III.2.b. Structure affinée du composé $YCuO_2$ (2H)

En choisissant comme modèle de départ les paramètres structuraux et les positions atomiques données par Ishiguro et collab. [2], où l'yttrium, le cuivre et l'oxygène occupent respectivement les positions 2a, 2c et 4f du groupe d'espace  $P6_3/mmm$ , nous avons effectué un affinement par la méthode de Rietveld de la structure de  $YCuO_2$  (2H) à partir du diffractogramme de rayons X sur poudre enregistré à l'aide du diffractomètre Siemens D5000 en géométrie de transmission du Laboratoire. Dans la Figure III.15, nous présentons le diffractogramme observé, calculé ainsi que leur différence.

Les facteurs d'occupation dans l'affinement ont été fixés aux valeurs nominales et les profils des pics de Bragg ont été décrits avec la fonction de pseudo-Voigt. On a supposé tous les facteurs d'agitation thermique isotropes.

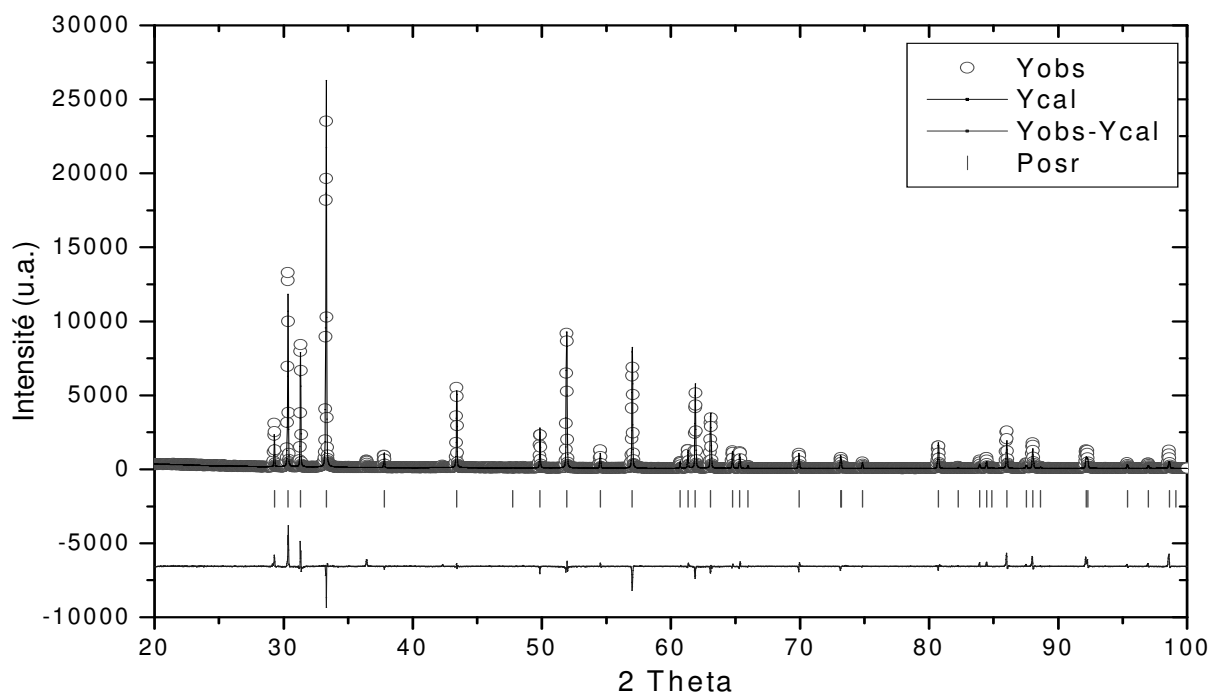


Figure III.15. Diffractogramme de poudre aux rayons X pour  $YCuO_2$  (2H) et le résultat de l'affinement de Rietveld

Nous n'avons pas observé, sur le diffractogramme, de réflexions supplémentaires aux pics de Bragg correspondant à la phase delafossite de type 2H, ce qui nous indique que notre phase ne contient pas d'impuretés dans la limite de notre mesure. Les paramètres de maille déduits:  $a_H = 3.52008(5)$  Å,  $c_H = 11.4196(1)$  Å sont tout à fait similaires à ceux obtenus par Ishiguro et collab. [2]. Un résumé des résultats de notre affinement de Rietveld et les distances interatomiques calculées sont fournies dans le tableau ci-dessous.

Atome	Site	Position			Biso
		x	y	z	
Y	2a	0	0	0	0.589(3)
Cu	2c	1/3	2/3	1/4	1.296(3)
O	4f	1/3	2/3	0.0917(2)	1.150(3)

Liaison	Distances (Å)
Y – O (6 X)	2.286(3)
Cu – O (2 X)	1.807(2)

Tableau III.1. Paramètres structuraux et distances interatomiques obtenus pour le composé  $YCuO_2$ , 2H

### III.2.c. Structure affinée du composé $YCuO_2$ (3R)

De la même façon que pour le composé hexagonal nous avons affiné les paramètres structuraux de la phase  $YCuO_2$ , 3R. Dans l'affinement nous avons introduit une deuxième phase, correspondante à  $Y_2O_3$  pour laquelle seuls le facteur d'échelle, le profil des pics et les paramètres de maille ont été affinés. Les positions des pics de Bragg pour les deux phases affinées, aussi que la différence entre le profil observé et calculé sont données au bas de la Figure III.16.

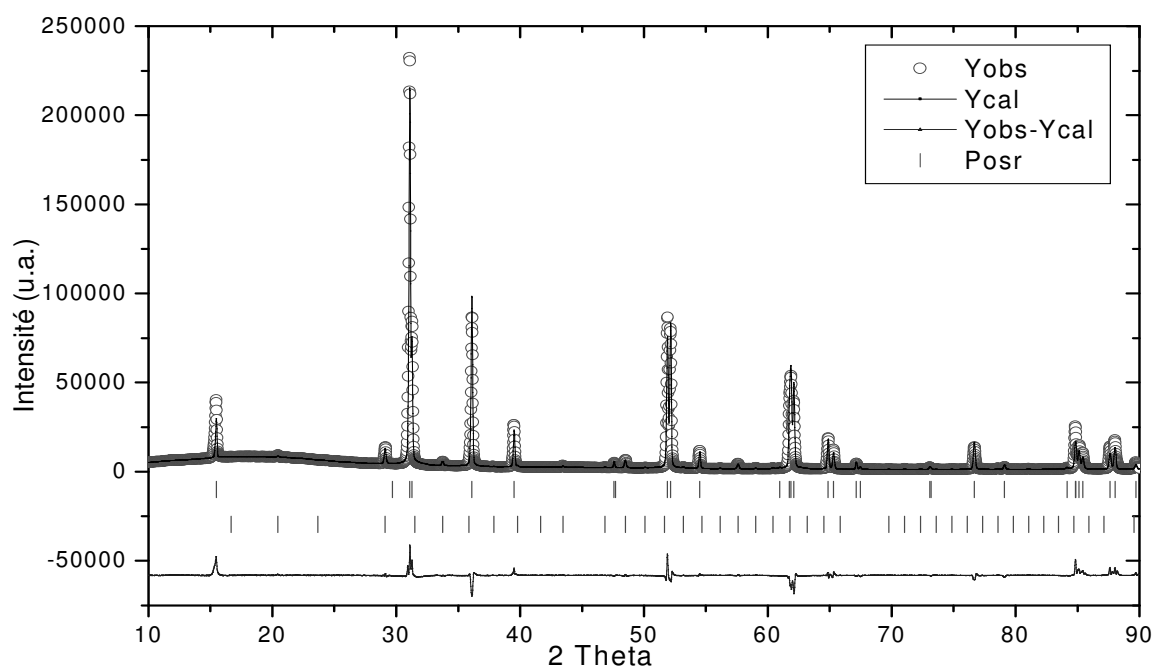


Figure III.16. Diffractogramme de poudre aux rayons X pour  $YCuO_2$  (3R) et le résultat de l'affinement de Rietveld

Les valeurs des paramètres structuraux obtenues et les distances interatomiques caractéristiques correspondantes, regroupés dans le Tableau III.2 sont en bon accord avec celles calculées par Koeler et collab. [4].

Paramètres de maille:  $a=3.51853(0)$  Å,  $c=17.12310(4)$  Å; Group d'espace :  $R\bar{3}m$

Atome	Site	Position			Biso
		x	y	z	
Y	3b	0	0	1/2	0.589(3)
Cu	3a	0	0	0	1.736(4)
O	6c	0	0	0.10895(1)	1.113(2)

Liaison	Distances (Å)
Y – O (6 X)	2.259(2)
Cu – O (2 X)	1.865(4)

Tableau III.2. Paramètres structuraux et distances interatomiques obtenus pour le composé  $YCuO_2$ , 3R

### III.2.d. Caractérisation structurale de la phase oxydée $\text{YCuO}_{2.5}$ par diffraction électronique et HREM

Tous les échantillons  $\text{YCuO}_{2.5}$  oxygénés, préparé dans les conditions décrites dans la section précédente, présentent un empilement hexagonal correspondant à la structure 2H avec  $a \approx 3.5 \text{ \AA}$  et  $c \approx 11.2 \text{ \AA}$ . Seulement localement des fautes d'empilement peuvent conduire à un arrangement de type 3R. Cependant, plus étonnante est l'observation par diffraction électronique de réflexions correspondant à différents types de surstructures. Ceci est particulièrement visible sur les clichés pris le long de la direction  $[100]_{\text{H}}$ . Dans la Figure III.17, nous avons réuni des images toutes observées dans la direction correspondant à l'axe de zone  $[100]_{\text{H}}$ , dans différents grains du même échantillon.

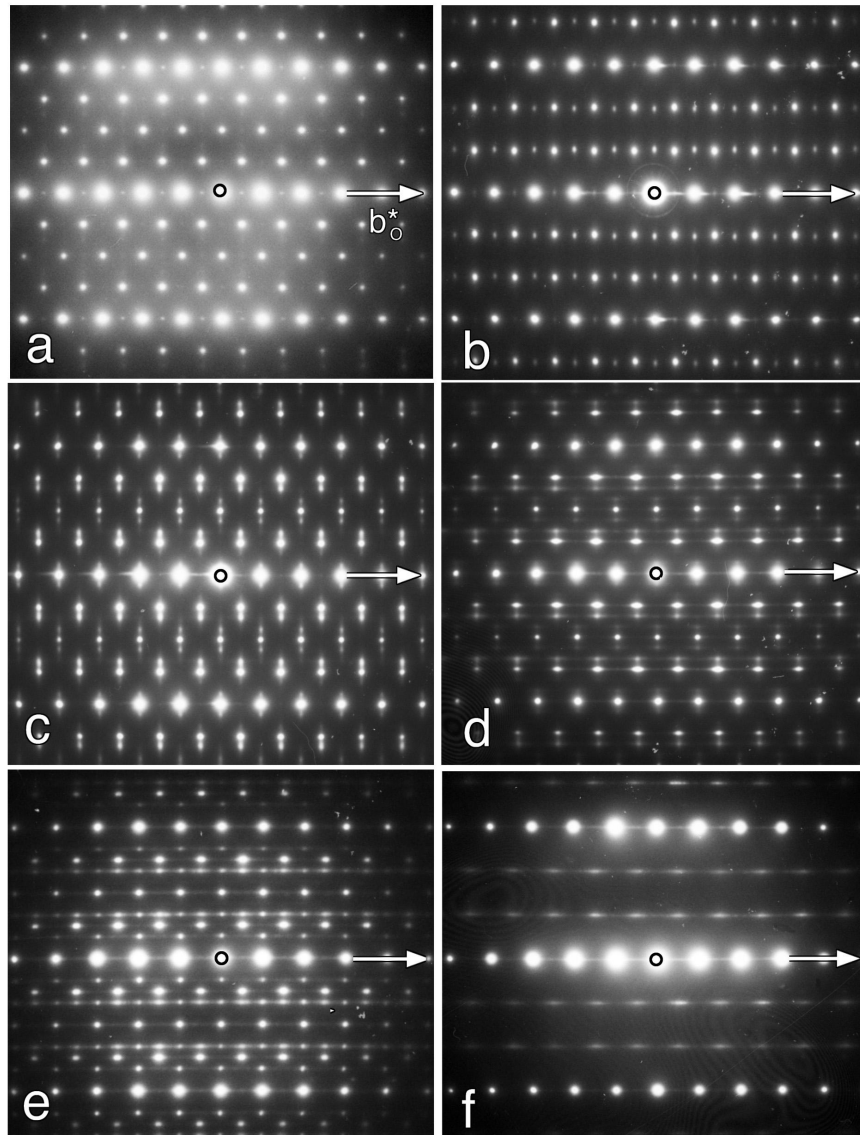


Figure III.17. Clichés de diffraction électronique suivant l'axe de zone  $[100]$ , et révélant la présence des différentes surstructures possibles

Un certain nombre de ces surstructures ont aussi été observé par Cava et collab. [3], mais ces auteurs n'ont donné aucune description de la structure. Nous avons constaté que ces surstructures (et même d'autres) apparaissent dans des parties différentes de l'échantillon et de plus, que l'irradiation par le faisceau électronique peut changer les positions des réflexions de surstructure. Ces différents types d'ordres proviennent probablement d'inhomogénéités du contenu en oxygène de l'échantillon. Cependant, une meilleure préparation d'échantillon permet d'obtenir la phase simple, entièrement oxygénée,  $YCuO_{2.5}$  [30].

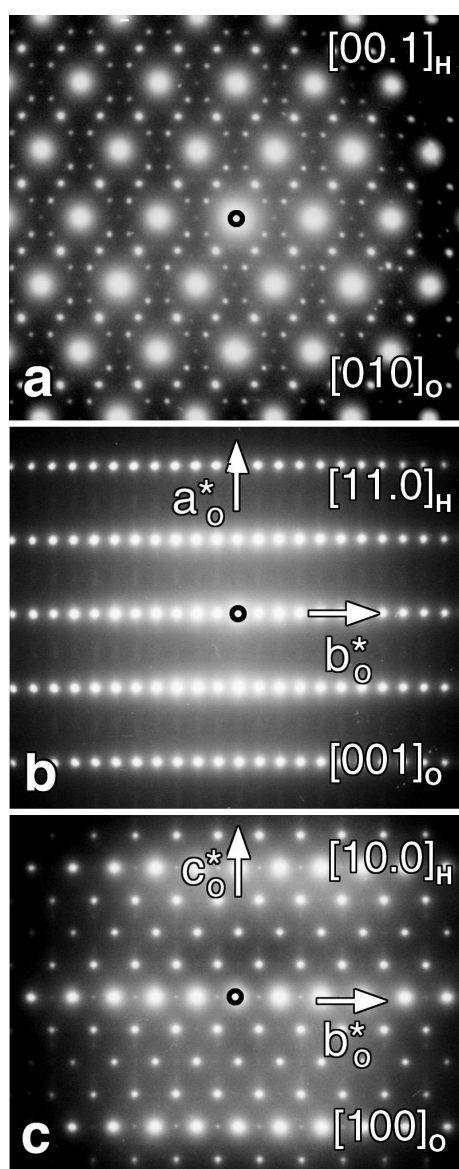


Figure III.18. Clichés de diffraction électronique de la phase  $YCuO_{2.5}$

Trois images représentatives de diffraction électronique de cette phase, prises sans irradiation de faisceau électronique intense sont montrées dans la Figure III.18. La structure peut être parfaitement décrite dans une cellule élémentaire orthorhombique avec les paramètres de maille approximatifs :  $a_o \approx 6.2 \text{ \AA}$ ;  $b_o \approx 11.2 \text{ \AA}$ ;  $c_o \approx 7.2 \text{ \AA}$ . Cette cellule élémentaire est reliée à la maille cristalline du composé hexagonal non-oxygéné ( $a_o = a_H\sqrt{3}$ ;  $b_o = c_H$ ;  $c_o = 2a_H$ ). Nous avons observé des extinctions systématiques pour les réflexions  $00l$  ( $l=2n+1$ ),  $h00$  ( $h = 2n+1$ ),  $0k0$  ( $k = 2n+1$ ),  $0kl$  ( $k+l = 2n+1$ ) et  $hk0$  ( $h = 2n+1$ ), indiquant le groupe d'espace  $Pnma$ , ou un de ses sous-groupes.

Les axes de zone des clichés de diffraction de la Figure III.18 peuvent donc être identifiés comme  $[010]_o = [00.1]_H$ ,  $[001]_o = [11.0]_H$  et  $[100]_o = [10.0]_H$ . Aucun ordre n'est observé le long de  $[001]_o$  (Figure III.18b). Les réflexions  $0k0$  avec  $k$  impair sont dues à la double diffraction.

Des images à haute résolution ont été prises le long des trois directions principales de la maille orthorhombique. Le cliché de HREM selon  $[001]_o$  ne révèle pas d'ordre supplémentaire par rapport à celui montré dans la Figure III.14 pour l'échantillon  $YCuO_{2,2H}$ . L'effet de l'insertion d'oxygène est clairement visible, suivant l'axe  $[100]_o$ . Des points intenses définissent clairement une surstructure de  $11.2 \text{ \AA} \times 7.2 \text{ \AA}$  et selon les images calculées, ces points intenses correspondent à l'oxygène situé dans le plan Cu-O.

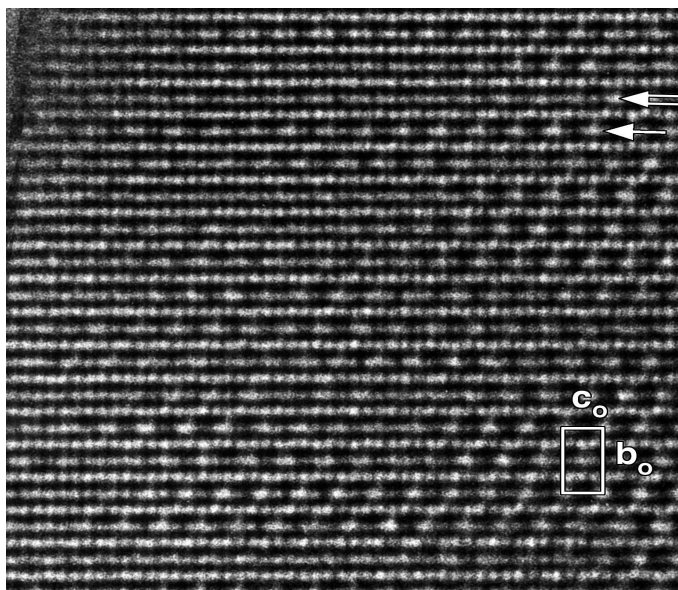


Figure III.19. Clichés de HREM suivant l'axe de zone  $[100]_o$

Dans les parties plus minces du cristal l'ordre est moins visible: c'est partiellement à cause de l'épaisseur réduite, mais certainement aussi à cause du désordre de l'oxygène du à l'irradiation par le faisceau électronique. À cause de la perte d'oxygène et/ou du désordre, les images comme dans la Figure III.19 sont difficile à obtenir et des techniques de basse exposition doivent être employées. Le long de la direction  $[010]_o$  l'effet de l'ordre de l'oxygène est aussi visible, mais beaucoup plus faible parce que les positions des cations lourds se superposent à celles des atomes d'oxygène.

### **III.2.e. Etude par rayonnement synchrotron de $YCuO_{2.5}$**

Afin de déterminer la structure cristallographique de  $YCuO_{2.5}$ , nous avons réalisé une expérience de diffraction synchrotron sur poudre à très haute résolution sur la ligne de lumière BM16 de l'ESRF, Grenoble, en géométrie de Debye-Scherrer. L'échantillon était contenu dans un capillaire de 0.7mm de diamètre. Une radiation monochromatique de longueur d'onde  $0.4454 \text{ \AA}$  était sélectionnée par un double monochromateur Si(111), et la

détection était réalisée à l'aide du système multi-analyseur à 9 cristaux équipant le diffractomètre de BM16. Les données ont été corrigées des variations de comptage du moniteur et des décalages angulaires d'environ  $2^\circ$  entre les cristaux analyseurs. Les données des 9 détecteurs ont ensuite été sommées pour produire un diffractogramme à pas constant de  $0.0025^\circ$  ( $2\theta$ ) jusqu'à  $30^\circ$ .

Sur la base du groupe spatial  $Pnma$  déterminé par diffraction électronique, la structure a été résolue *ab initio* en utilisant les méthodes directes, à l'aide du programme EXPO [5], puis affinée par la méthode Rietveld avec le logiciel WinPLOTR (FullProf 99) [6]. En utilisant les options par défaut, EXPO a fourni une solution de structure complète (cfom=0.999, R=7.45 %), avec l'yttrium et deux atomes d'oxygène dans les positions générales "8d" et deux atomes de cuivre et un atome d'oxygène dans les positions spéciales "4c". Ces positions ont été introduites comme modèle de départ pour l'affinement de Rietveld. Dans la Figure III.20, nous montrons le diffractogramme de poudre de haute résolution obtenu sur la ligne BM16 de l'ESRF, ainsi que la qualité de l'accord de l'affinement de Rietveld réalisé.

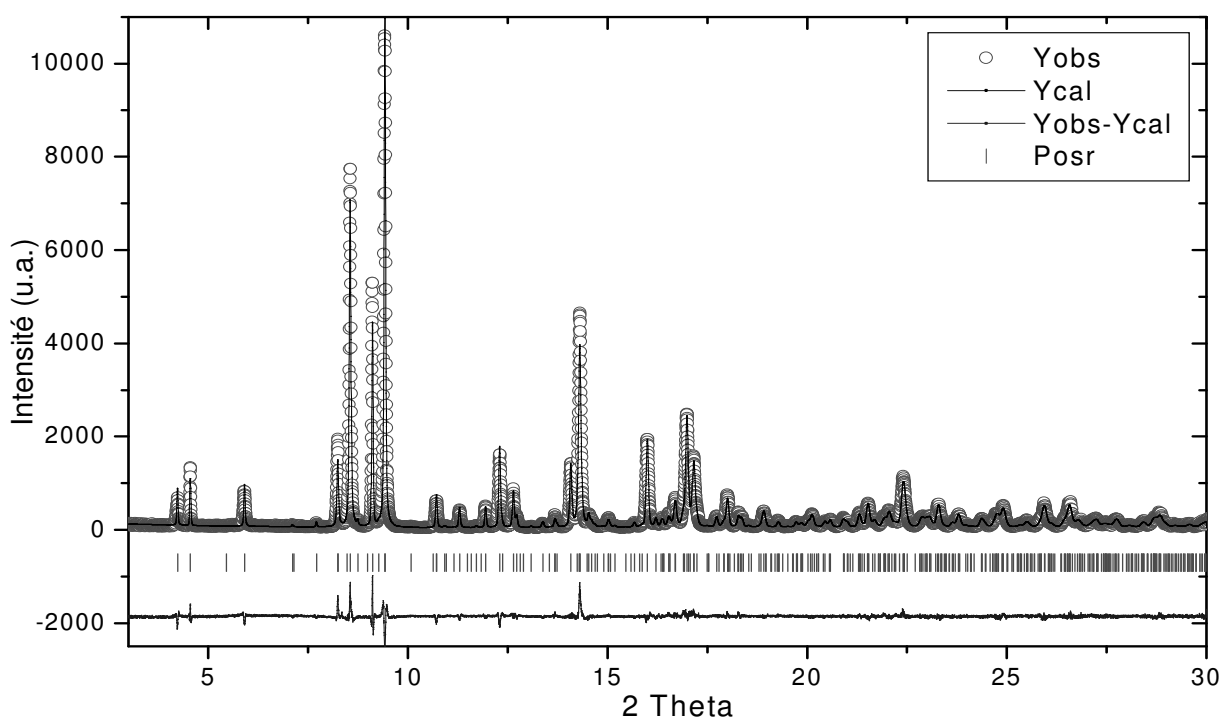


Figure III.20. Diffractogramme de poudre obtenu sur la ligne BM-16 à l'ESRF pour  $YCuO_{2.5}$  et le résultat de l'affinement de Rietveld

Les données ont été corrigées d'absorption et le fond continu a été décrit par un polynôme d'ordre cinq. Pour décrire le profil des raies, on a employé la fonction pseudo-

Voigt convoluée de l'effet d'asymétrie du à la divergence axiale [7]. La valeur minimale de la largeur à demi hauteur des pics était  $0.03^\circ$ , mais on a observé clairement un élargissement anisotrope des réflexions qui est très probablement du à la présence des fautes d'empilement et d'autres types de défauts présents dans l'échantillon, comme on l'a vu par HREM. Pour prendre cet effet en compte, nous avons affiné une dépendance anisotrope uniaxiale de la largeur des pics, avec [010] comme direction principale, pour laquelle les réflexions étaient systématiquement plus fines. L'affinement des paramètres de profil, des positions des atomes et des facteurs thermiques isotropes conduit à une convergence satisfaisante avec  $\chi^2=2.79$  et  $R_{\text{BRAGG}}=3.88\%$ . Les tentatives d'affiner les occupations des cations ainsi que des anions n'ont pas amené d'amélioration, ni de déviation significative par rapport à une occupation complète. Les paramètres structuraux et les principales distances interatomiques obtenus sont présentés dans les tableaux III.3 et III.4.

Paramètres de maille :  $a=6.1958(2)$  Å,  $b=11.2160(1)$  Å,  $c=7.1508(3)$  Å  
 Groupe d'espace : Pnma ;

Atome	Site	x	y	z	B <sub>iso</sub>
Y1	8d	0.7535(4)	0.02168(6)	0.1212(2)	0.74(2)
Cu1	4c	0.0697(9)	1/4	0.1472(4)	0.95(5)
Cu2	4c	0.5920(9)	1/4	0.8796(4)	0.88(4)
O1	4c	0.743(4)	1/4	0.108(1)	0.1(2)
O2	8d	0.107(2)	0.0864(4)	0.111(1)	0.1(2)
O3	8d	0.578(2)	0.0904(4)	0.847(1)	0.0(2)

$R_p$  : 11.7;  $R_{wp}$  : 14, 0;  $R_{exp}$  : 8.36 ;  $\chi^2$  : 2.79;  $R_{Bragg}$  : 3.88 ;  $R_f$  : 2.45

Tableau III.3. Les paramètres structuraux obtenus par affinement de Rietveld

<b>Y1 - O1</b>	2.563(1)	<b>Cu1 - O1</b>	2.04(2)	<b>Cu2 - O1</b>	1.88(1)
<b>- O2</b>	2.31(1)	<b>- O1</b>	2.05(1)	<b>- O3</b>	1.808(4)
<b>- O2</b>	2.24(1)	<b>- O2</b>	1.867(5)	<b>- O3</b>	1.808(4)
<b>- O2</b>	2.231(9)	<b>- O2</b>	1.867(5)	<b>Valence: 1.99</b>	
<b>- O3</b>	2.37(1)	<b>Valence: 1.94</b>			
<b>- O3</b>	2.296(9)				
<b>- O3</b>	2.42(1)				
<b>Valence: 2.96</b>					

Tableau III.4. Les distances interatomiques et les valences calculées par la méthode BVS



Les valences des cations ont été calculées en utilisant la technique « bond valence sum », en utilisant les constantes reportées dans [8]. Les résultats sont donnés dans le tableau I.4. Les valences calculées pour les cations Cu1, Cu2 et Y sont très proches des valeurs attendues, 2+ ,2+, et respectivement 3+.

### III.2.f. Etude par diffraction de neutrons de $YCuO_{2.5}$

Afin de confirmer la structure et de déterminer plus précisément le taux d'occupation pour les anions d'oxygène, nous avons poursuivi cette étude par l'affinement de données de diffraction des neutrons sur poudres collectées à la température ambiante sur le diffractomètre haute résolution D2B de l'ILL, en utilisant un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 1.593 \text{ \AA}$ . L'échantillon était placé dans le faisceau de neutrons dans un cylindre de vanadium pour minimiser les signaux parasites. Aucune réflexion due à l'environnement n'a été observée sur le diffractogramme dans l'intervalle  $10^\circ < 2\theta < 140^\circ$  pris en compte. Les données ont été affinées à l'aide du programme WinPLOTR. Le bruit de fond a été modélisé par un polynôme de degré 6 et les profils de raies ont été décrits par une fonction pseudo-Voigt. La figure suivante (Figure III.21) montre le diffractogramme observé, calculé ainsi que leur différence et les positions des pics de Bragg.

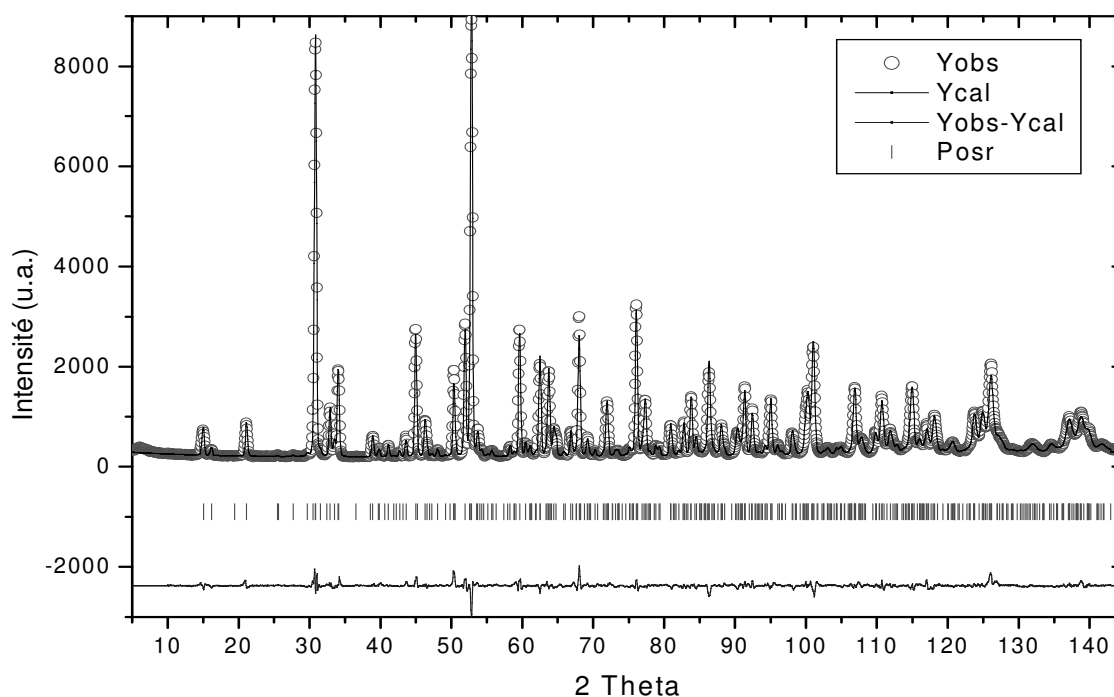


Figure III.21. Diffractogramme de poudre aux neutrons et le résultat de l'affinement de Rietveld de  $YCuO_{2.5}$

Les facteurs de mérite obtenus sont  $\chi^2 : 8,22$  ;  $R_{\text{Bragg}} : 4.02$  . Les résultats de l'affinement sont cohérents avec ceux de la structure affinée à partir des données synchrotron et le taux affiné pour l'occupation de l'oxygène O1 nous indique une valeur de 0.492(3), très proche de la valeur nominale 0.50 (Tableau III.5).

Paramètres de maille :  $a=6.1889(1) \text{ \AA}$ ,  $b=11.2105(1) \text{ \AA}$ ,  $c=7.1511(2) \text{ \AA}$   
Groupe d'espace : Pnma ;

atome	site	x	y	z	$B_{\text{iso}}$	N.at./U.F.
Y1	8d	0.7539(3)	0.0230(1)	0.1184(2)	0.52(1)	1.000
Cu1	4c	0.0789(7)	1/4	0.1477(4)	0.76(4)	0.500
Cu2	4c	0.5973(7)	1/4	0.8804(4)	0.53(3)	0.500
O1	4c	0.7456(9)	1/4	0.1150(5)	0.52(3)	0.492(3)
O2	8d	0.1044(5)	0.0876(1)	0.1088(3)	0.48(3)	1.000
O3	8d	0.5668(5)	0.0875(1)	0.8567(3)	0.53(3)	1.000

$R_p : 7.67$ ;  $R_{wp} : 8.75$ ;  $R_{exp} : 3.06$  ;  $\chi^2 : 8.21$ ;  $R_{\text{Bragg}} : 4.02$  ;  $R_f : 2.88$

Tableau III.5. Les paramètres structuraux obtenus par affinement de Rietveld de données de diffraction de neutrons (DIA de ILL)

### III.2.g Photoémission de niveaux de cœur du Cu dans $YCuO_{2.5}$

La sélectivité chimique de la spectroscopie par photoémission de niveaux de cœur (XPS) vient du fait que les énergies d'ionisation sont caractéristiques de chaque espèce atomique. En plus, la présence d'une liaison chimique, qui va influencer l'énergie atomique à l'état initial et l'énergie finale de l'ion créé par l'émission du photoélectron, peut causer des déplacements d'énergie de liaison, que l'on peut utiliser afin d'obtenir de l'information sur la chimie de la surface de l'échantillon et notamment sur les états d'oxydation. Les mesures que nous allons présenter ont été réalisées avec un spectromètre PHI 5600 (Perkin Elmer) en collaboration avec S. Chiuzbaian, Université d'Osnabrueck, Allemagne.

Pour identifier l'état de valence du cuivre nous avons enregistré les spectres correspondant aux niveaux de cœur « 2p » et « 3s » du Cu. Les raies « 2p » obtenues, ont été comparées avec celles enregistrées pour CuO [9] en utilisant le même instrument (Figure III.22). Les pics principaux correspondent à l'état final «  $2p^5 3d^{10} L^{-1}$  » où  $L^{-1}$  dénote l'existence d'un trou dans l'atome ligand « O » dus au transfert de charge de

l'oxygène au cuivre. D'autre part, les pics satellites observés correspondent à l'état «  $2p^53d^9$  ». Dans la Figure III.23 nous présentons les spectres de photoémission rapportés dans la littérature [9, 10] pour le niveau de cœur «  $2p$  » du Cu dans les oxydes: CuO et Cu<sub>2</sub>O. Dans le cas de Cu<sub>2</sub>O les orbitales de valence de Cu sont complètement occupées et donc le transfert de charge n'est plus possible, ce qui explique l'absence de pics satellites.

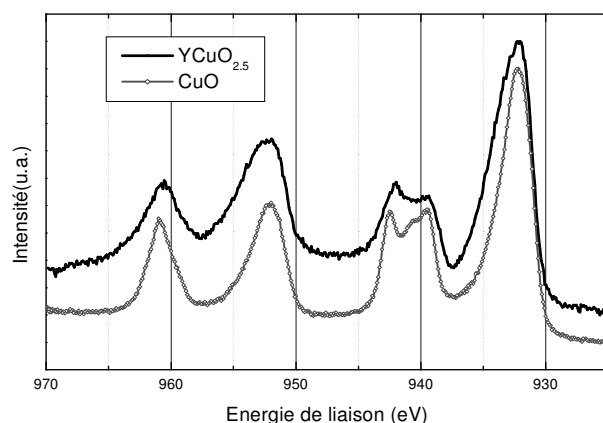


Figure III.22. Spectres des niveaux de cœur  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  du Cu, dans  $YCuO_{2.5}$  et CuO

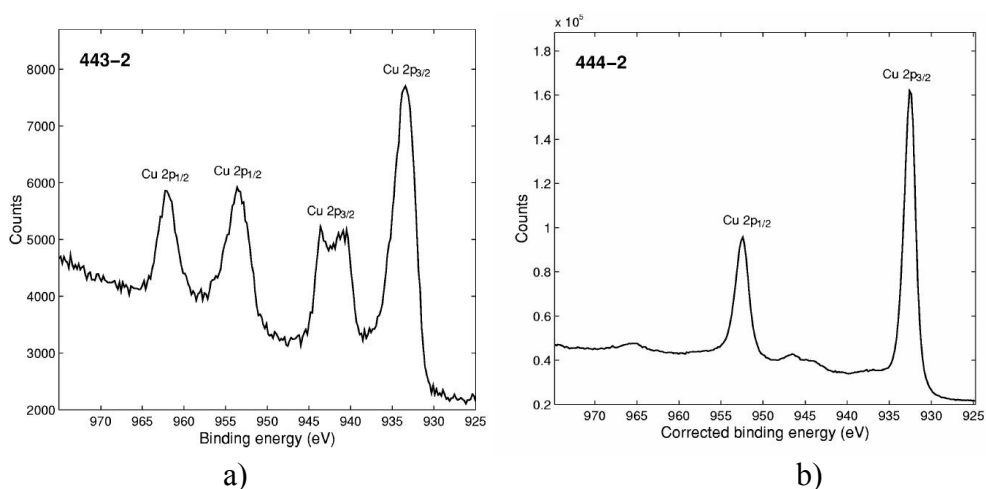


Figure III.23. Spectres de niveaux de cœur  $2p$  du Cu dans CuO (a) et Cu<sub>2</sub>O (b) [9, 10]

Nous montrons dans la Figure III.24 les spectres de niveau de cœur «  $3s$  » du Cu pour  $YCuO_{2.5}$  en comparaison avec d'autres composés. L'apparition d'un dédoublement de la ligne «  $3s$  » du Cu est caractéristique de l'existence d'un moment magnétique sur le site de cuivre.

Parce que nous étions intéressés seulement par le redoublement des pics, les valeurs de l'énergie de liaison n'ont pas été calibrées. Dans le cas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [10] et  $\text{CuFeO}_2$  [9], où la valence pour Cu est +1 et donc l'orbitale 3d est pleine, on observe un seul pic dans le spectre. Par contre dans le composé  $\text{CuO}$  avec  $\text{Cu}^{2+}$ , aussi bien que dans  $\text{YCuO}_{2.5}$ , la séparation des pics est présente. En conclusion, les spectres des niveaux de cœur « 2p » et « 3s » du cuivre dans  $\text{YCuO}_{2.5}$  montrent pour ces cations une valence de 2+, résultat qui est en accord avec les valeurs calculées par la méthode BVS.

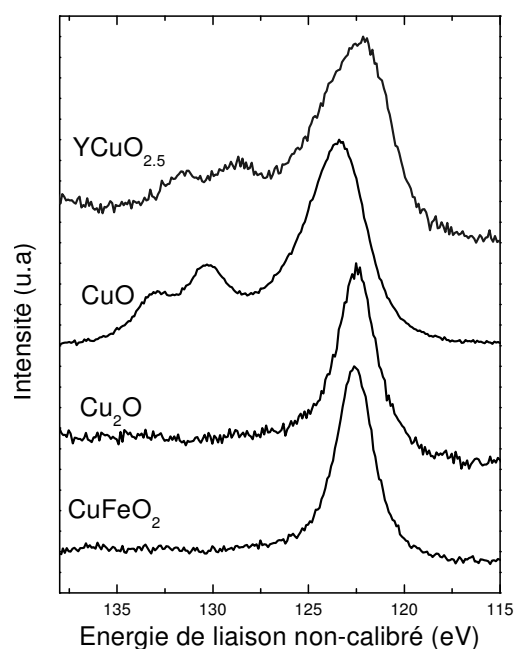


Figure III.24. Spectres des niveaux de cœur « 3s » du Cu

### III.2.h. Description de la structure de $\text{YCuO}_{2.5}$

La structure peut être décrite comme une distorsion de la structure hexagonale de type delafossite (2H), provoquée par l'introduction des anions d'oxygène O1 dans les plans de cuivre. Comme indiqué dans la Figure III.25, ces anions sont placés au centre de triangles de cuivre, pour former des chaînes ondulantes le long de l'axe "a". Avec cet arrangement, seulement une moitié des sites d'oxygène disponibles est occupée dans les plans de cuivre, conduisant à une stoechiométrie  $\text{CuO}_{0.5}$ . La couche est plane par symétrie (elle est située sur un miroir m), mais le réseau triangulaire de cuivre est cependant légèrement déformé, parce que les triangles de cuivre qui contiennent un anion O1 sont plus petits ( $\bar{d}_{\text{Cu-Cu}} = 3.44 \text{ \AA}$ ) que ceux qui n'accueillent pas d'oxygène ( $\bar{d}_{\text{Cu-Cu}} = 3.71 \text{ \AA}$ ). La coordination de Cu1 est un tétraèdre déformé, avec deux anions O1 dans le plan de cuivre et deux anions O2 placés en dessous et au dessus. Ces tétraèdres partagent O1 pour former des chaînes ondulées suivant la direction de l'axe "a".

Plus étonnamment, le cation Cu2 adopte une coordination triangulaire avec un O1 et deux O3 [30]. L'existence de cette coordination, très peu commune pour les cations  $\text{Cu}^{2+}$

est clairement démontrée ici. Elle implique l'existence de distances Cu-O très courtes ( $\bar{d}_{Cu_2-O_1} \approx 1.88 \text{ \AA}$  et  $\bar{d}_{Cu_2-O_3} \approx 1.81 \text{ \AA}$ ).

La Figure III.26 représente une projection de la structure suivant la direction de l'axe "a". On voit sur cette figure que la présence des anions O1 dans les plans de cuivre a aussi comme effet une distorsion de l'environnement des cations d'yttrium, qui d'octaédrique dans  $YCuO_2$  devient sept-coordonné dans  $YCuO_{2.5}$

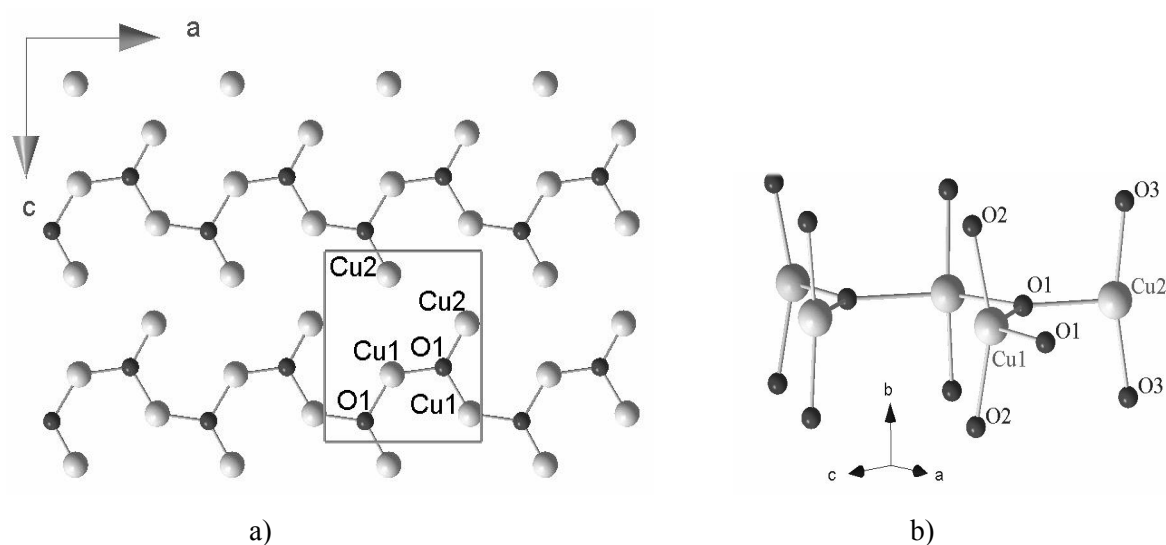


Figure III.25. a) L'arrangement des atomes d'oxygène dans les plans de cuivre  
b) La coordination du cuivre par les oxygènes

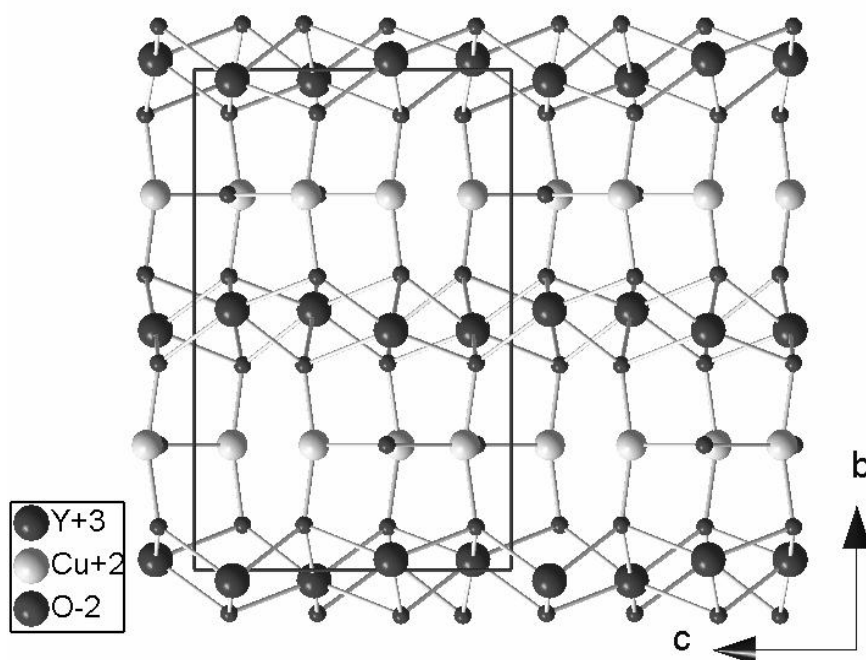


Figure III.26. La projection de la structure suivant la direction d'axe "a" qui révèle l'ondulation des couches d'yttrium

Les cations d'yttrium se déplacent le long de l'axe "b" vers O1 ( $d_{Y-O1}=2.56 \text{ \AA}$ ) afin de compenser le déséquilibre de charges du à la présence de cet anion, ce qui produit une ondulation des plans d'yttrium visible dans la Figure III.26.

Malgré les coordinations différentes des deux cations de cuivre, il n'y a aucun ordre de charge apparent entre les deux sites : ce composé contient donc bien un réseau triangulaire presque régulier de cations  $\text{Cu}^{2+}$  de spin  $s=1/2$ .

### III.2.i. Etude par diffraction de rayons X de $\text{YCuO}_{2.66}$

Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X pour la phase synthétisée sous pression d'oxygène, révèlent un changement de l'ordre des anions par rapport à la phase  $\text{YCuO}_{2.5}$ . La maille de surstructure du composé  $\text{YCuO}_{2.66}$  est hexagonale, reliée à la maille cristalline du composé non-oxygéné  $\text{YCuO}_2$  (2H) de manière que  $a \approx \sqrt{3} a_H$ ;  $b \approx \sqrt{3} b_H$  et  $c \approx 3 c_H$ . En plus, on remarque facilement sur le diffractogramme (Figure III.27) un élargissement systématique de pics correspondant aux réflexions sur les plans (h k l) avec  $l=3n$ .

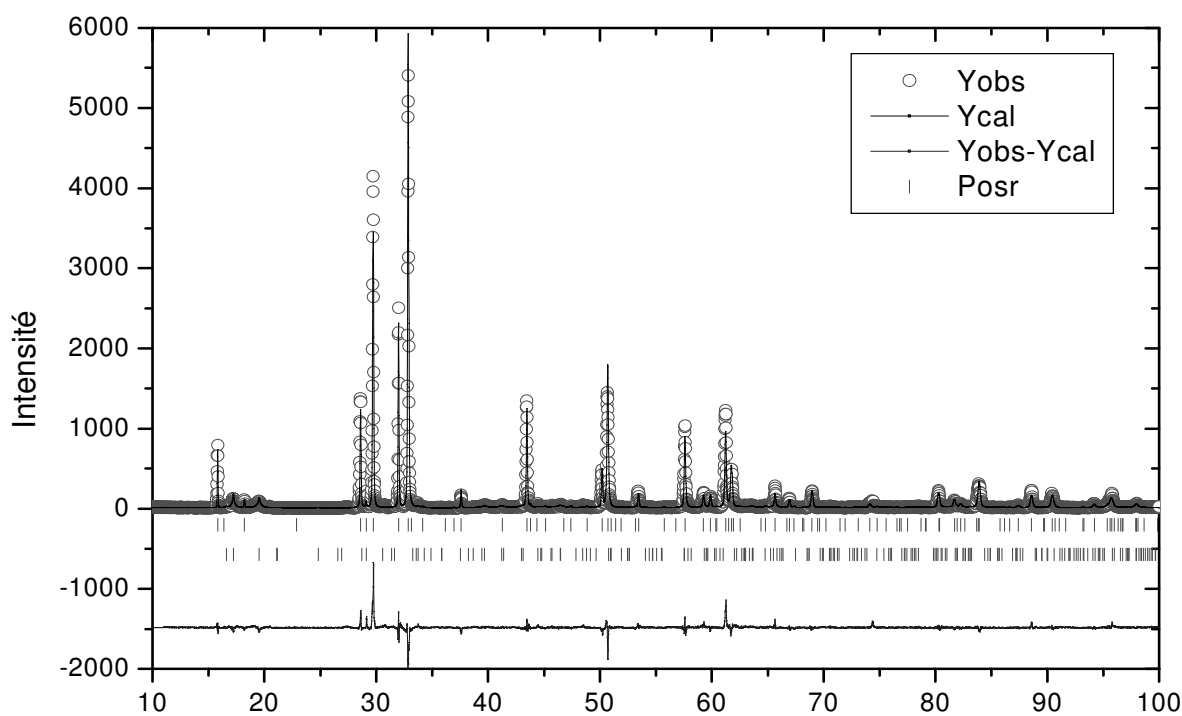


Figure III.27. Diffractogramme de poudre aux rayons X et le résultat de l'affinement de Rietveld pour  $\text{YCuO}_{2.66}$

Nous avons construit, en utilisant cette maille, des modèles structuraux dans lesquels l'empilement des cations reste le même que dans la phase non-dopée et l'oxygène supplémentaire se place dans les plans de cuivre. On constate que dans ces modèles plusieurs arrangements sont possibles pour les atomes d'oxygène introduits en excès. Ceci pourrait être à l'origine d'un désordre structural qui expliquerait l'élargissement des raies observé. L'affinement de Rietveld de la structure a été réalisé à partir de données enregistrées sur le diffractomètre de poudre Bruker D8, de haute résolution. Nous présentons ici un modèle décrit dans le groupe d'espace  $P6_3/m$  qui a conduit aux meilleurs résultats. La description du profil de raies a été faite par une fonction de pseudo-Voigt mais sélectivement en fonction du type de réflexion afin de tenir compte de l'élargissement des réflexions de surstructure. Pour cela, nous avons introduit dans l'affinement deux phases identiques, l'une correspondant aux réflexions de type  $hkl$  où  $l=3n$  et l'autre aux  $l\neq 3n$ , pour lesquelles seules les paramètres de profil ont été affinés indépendamment. Les taux d'occupation ont été fixés aux valeurs nominales. Les facteurs thermiques des cations ont été contraints à des valeurs égales et ceux des anions ont été fixés à 1.0. Dans le Tableau I.6 nous présentons les paramètres structuraux obtenus après l'affinement.

*Paramètres de maille :  $a=6.22973(5) \text{ \AA}$ ,  $c=33.5065(3) \text{ \AA}$  ; Groupe d'espace :  $P6_3/m$*

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}$	N.at/U.F.
Y1	2b	0	0	0	0.40(4)	0.111
Y2	4e	0	0	0.8405(3)	0.40(4)	0.222
Y3	4f	1/3	2/3	0.5009(2)	0.40(4)	0.222
Y4	4f	1/3	2/3	0.8231(2)	0.40(4)	0.222
Y5	4f	1/3	2/3	0.1683(3)	0.40(4)	0.222
Cu1	6h	0.387(2)	-0.015(2)	1/4	0.84(13)	0.333
Cu2	12i	0.691(1)	0.005(1)	0.0818(3)	0.84(13)	0.666
O1	12i	0.634(6)	-0.023(8)	0.135(1)	1.000	0.666
O2	12i	0.663(6)	0.011(6)	0.806(1)	1.000	0.666
O3	12i	0.649(5)	0.048(6)	0.469(1)	1.000	0.666
Oa	4f	1/3	2/3	0.077(1)	1.000	0.222
Ob	4e	0	0	0.083(1)	1.000	0.222
Oc	2d	2/3	1/3	1/4	1.000	0.111
Od	2c	1/3	2/3	1/4	1.000	0.111

$\chi^2 : 3.16$ ;  $R_{Bragg}(1) : 9.94$ ;  $R_f(1) : 5.79$ ;  $R_{Bragg}(2) : 8.79$ ;  $R_f(2) : 5.10$

Tableau III.6. Les paramètres structuraux pour  $YCuO_{2.66}$  obtenus par affinement de Rietveld de données de diffraction de rayons X

### III.2.j. Etude par diffraction de neutrons de $YCuO_{2.66}$

Le modèle structural précédent, décrit dans le groupe d'espace  $P6_3/m$ , a été utilisé aussi pour l'affinement de données de diffraction des neutrons sur poudres collectées à la température ambiante sur le diffractomètre haute résolution D1A à l'ILL, en utilisant un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 1.91 \text{ \AA}$ . L'intervalle angulaire pris en compte dans l'affinement a été  $10^\circ$ - $145^\circ$  en  $2\theta$  et le bruit de fond a été modélisé par un polynôme de degré 5. De même que pour l'affinement du diffractogramme de rayons X nous avons considéré deux phases correspondant aux réflexions  $hkl$  avec  $l=3n$  et respectivement  $l \neq 3n$  pour pouvoir décrire sélectivement les profils de raies. Les taux d'occupations pour les anions d'oxygène ont été affinés. Les paramètres structuraux obtenus après l'affinement et les distances interatomiques calculées sont présentés dans les tableaux III.7, III.8 et III.9. La Figure III.28 montre le diffractogramme observé, calculé ainsi que leur différence et les positions des pics de Bragg correspondant aux deux phases prises en compte.

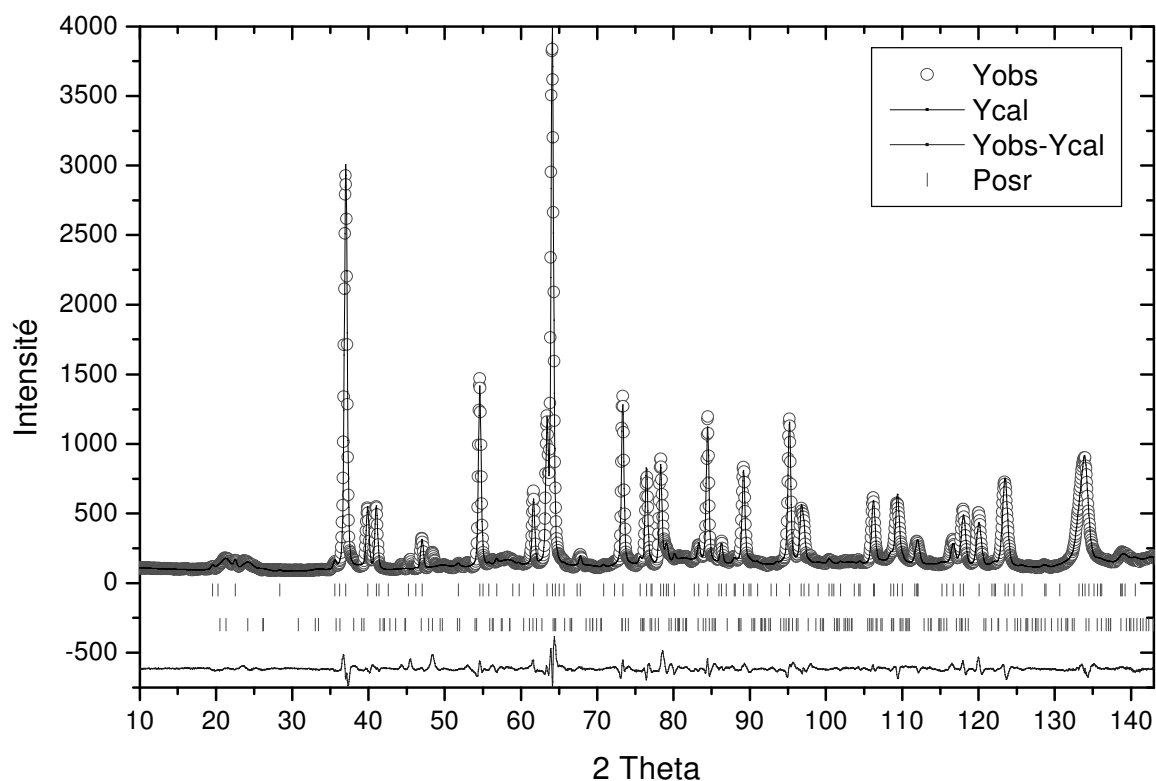


Figure III.28. Diffractogramme de poudre aux neutrons et le résultat de l'affinement de Rietveld pour  $YCuO_{2.66}$



Paramètres de maille :  $a=6.2238(1) \text{ \AA}$ ,  $c=33.4838(7) \text{ \AA}$  ; Groupe d'espace :  $P6_3/m$

Atome	Site	x	y	z	B <sub>iso</sub>	N.at/U.F.
Y1	2b	0	0	0	0.74(4)	0.111
Y2	4e	0	0	0.8437(3)	0.74(4)	0.222
Y3	4f	1/3	2/3	0.4940(4)	0.74(4)	0.222
Y4	4f	1/3	2/3	0.8355(5)	0.74(4)	0.222
Y5	4f	1/3	2/3	0.1682(5)	0.74(4)	0.222
Cu1	6h	0.369(2)	-0.026(2)	1/4	0.87(7)	0.333
Cu2	12i	0.686(1)	-0.020(1)	0.0826(3)	0.87(7)	0.666
O1	12i	0.617(1)	-0.019(2)	0.1380(3)	0.05(6)	0.666
O2	12i	0.672(2)	-0.021(2)	0.8021(3)	0.05(6)	0.666
O3	12i	0.663(1)	0.004(2)	0.4725(3)	0.05(6)	0.666
Oa	4f	1/3	2/3	0.079(1)	0.84(10)	0.09(1)
Ob	4e	0	0	0.0873(4)	0.84(10)	0.23(1)
Oc	2d	2/3	1/3	1/4	0.84(10)	0.17(1)
Od	2c	1/3	2/3	1/4	0.84(10)	0.132(8)

$\chi^2$  : 20.9;  $R_{\text{Bragg}}(1)$  : 2.98 ;  $R_f(1)$  : 2.25;  $R_{\text{Bragg}}(2)$  : 4.62 ;  $R_f(2)$  : 2.24

Tableau III.7. Les paramètres structuraux pour  $\text{YCuO}_{2.66}$  obtenus par affinement de Rietveld de données de diffraction de neutrons (DIA de ILL)

Y1 -O3	2.29(1)	Y2 -O1	2.40(1)	Y3 -O3	2.20(1)	Y4 -O1	2.24(1)	Y5 -O1	2.12(1)
(6X)		(3X)		(3X)		(3X)		(3X)	
-Ob	2.92(1)	-O2	2.41(1)	-O3	2.32(1)	-O2	2.31(1)	-O2	2.43(1)
(2X)		(3X)		(3X)		(3X)		(3X)	
		-Ob	2.30(1)	-Oa	2.45(5)	Oc	2.86(1)	-Od	2.73(1)
Val:		Val:		Val:		Val:		Val:	
2.84	coord.6			3.12	coord.6	2.97	coord.6	2.22	coord.6
3.01	coord.8	2.54	coord.7	3.43	coord.7	3.07	coord.7		

Tableau III.8. Distances interatomiques « Y-O » et valences du Y calculées par la méthode BVS

<i>Cu1 - O2</i>	<i>1.81(1)</i>	<i>Cu2 - O1</i>	<i>1.90(2)</i>
<i>Cu1 - O2</i>	<i>1.81(1)</i>	<i>Cu2 - O3</i>	<i>1.86(2)</i>
<i>Cu1 - Od</i>	<i>1.81(2)</i>	<i>Cu2 - Ob</i>	<i>1.90(1)</i>
<i>Cu1 - Oc</i>	<i>2.07(2)</i>	<i>Cu2 - Oa</i>	<i>2.08(1)</i>
<i>Valence:</i>		<i>Valence:</i>	
<i>2.45</i>	<i>coord.4</i>	<i>2.05</i>	<i>coord.4</i>

*Tableau III.9. Distances interatomiques « Cu-O » et valences du Cu calculées par la méthode BVS*

Les calculs de valence par la méthode « bond valence sum » indiquent l'existence de valeurs différentes correspondant aux deux sites du cuivre: +2.45 pour Cu1 et +2 pour Cu2+.

A cause de l'existence d'une désordre d'oxygène dans notre composé, qui se reflète sur la qualité du diffractogramme par la présence de forts d'élargissements des pics de surstructure, la précision des résultats de l'affinement est limitée. En plus, dans la Figure III.28 nous observons l'existence de quelques petits pics restés non-indexés dans la maille hexagonale et qui pourraient correspondre à des surstructures différentes, indiquant que la poudre présente des inhomogénéités structurales.

### **III.2.k. Description de la structure de $YCuO_{2.66}$**

L'introduction des anions d'oxygène dans les couches de cuivre entraîne une légère distorsion de la structure delafossite de type 2H. Par rapport à la structure de  $YCuO_{2.5}$  les anions introduits en excès se placent au centre de triangles de cuivre afin de rejoindre les chaînes ondulantes existantes, comme le montre la Figure III.29a. D'autre part, avec ces anions d'oxygène additionnels, la coordination de tous les atomes de cuivre devient tétraédrique, avec deux anions dans le plan de cuivre et deux autres placés en dessous et au dessus (Figure III.29b).

Dans le plan de cuivre, il existe plusieurs sites disponibles pour adapter l'oxygène et en effet on va avoir plusieurs types de couches Cu-O ayant le même arrangement mais translattées les unes par rapport aux autres, comme nous le montrons dans la Figure III.30. Ceci explique pourquoi nous trouvons une maille de surstructure trois fois plus grande que la maille de la delafossite (polytype 2H).

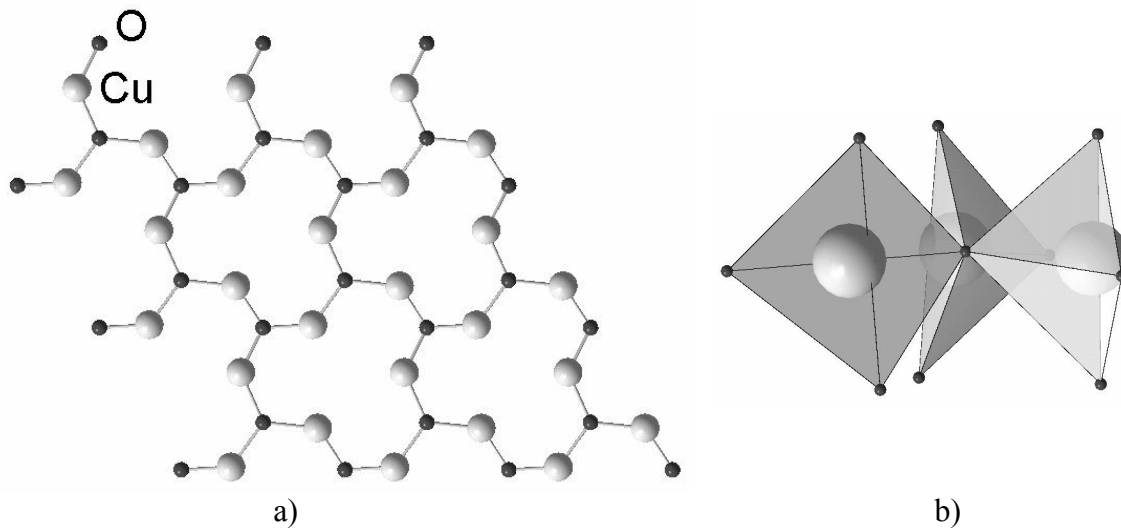


Figure III.29. a) L'arrangement des atomes d'oxygène dans les plans de cuivre  
 b) La coordination tétraédrique des atomes de cuivre

Dans le modèle affiné, décrit dans le groupe d'espace  $P6_3/m$ , nous trouvons quatre configurations possibles pour les couches Cu-O. Dans la figure ci-dessous nous avons noté A1, A2 les couches constituées de Cu2, Oa et Ob et B1, B2 celles qui contiennent les ions Cu1, Oc et Od. Dans les couches Ai les anions d'oxygène ne sont pas placés exactement dans les plans du triangle de cuivre, l'angles Cu2-Oa-Cu2 étant de  $\sim 119,7^\circ$  et respectivement de  $\sim 119,3^\circ$  pour Cu2-Ob-Cu2. Par contre, les couches Bi sont planes par symétrie ayant les angles Cu1-O-Cu1 de  $120^\circ$ . Nous remarquons pour ces plans que les triangles équilatéraux qui adoptent Od ( $d_{Cu1-Cu1} \sim 3.14 \text{ \AA}$ ) sont plus petits que ceux qui adoptent Oc ( $d_{Cu1-Cu1} \sim 3.58 \text{ \AA}$ ).

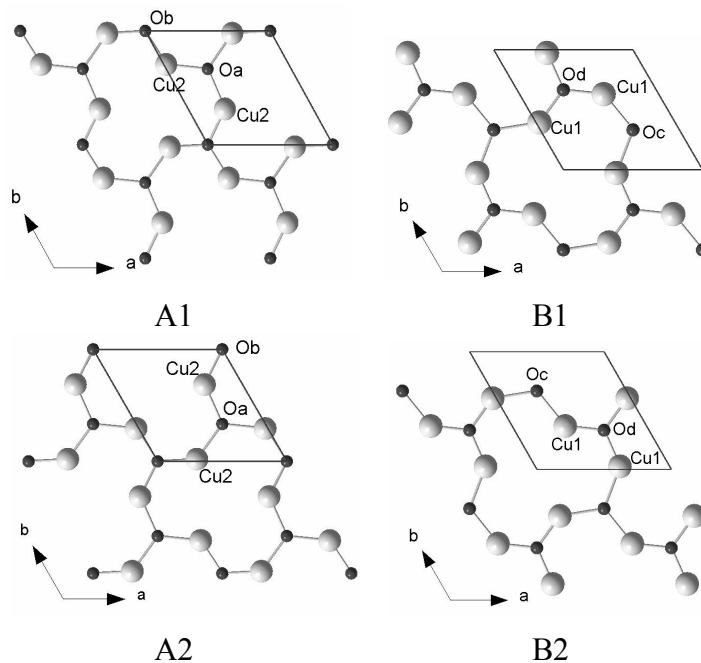


Figure III.30. Les quatre configurations possibles pour le couche CuO dans  $YCuO_{2.66}$ .

La séquence d'empilement de ces plans est : A1-B1-A1-A2-B2-A2 (Figure III.31). L'élargissement des raies de surstructure le long de l'axe « c » indique que cet empilement est en réalité légèrement désordonné.

De même que pour  $YCuO_{2.5}$  l'environnement des cations d'yttrium est affecté par la présence d'oxygène dans les plans de cuivre produisant une ondulation des plans d'yttrium. A cause du désordre d'empilement des couches Cu-O, les positions d'yttrium doivent s'adapter à des coordinations différentes. Dans la Figure III.31 nous montrons une possible coordination de l'yttrium par 6 ou 7 atomes d'oxygène.

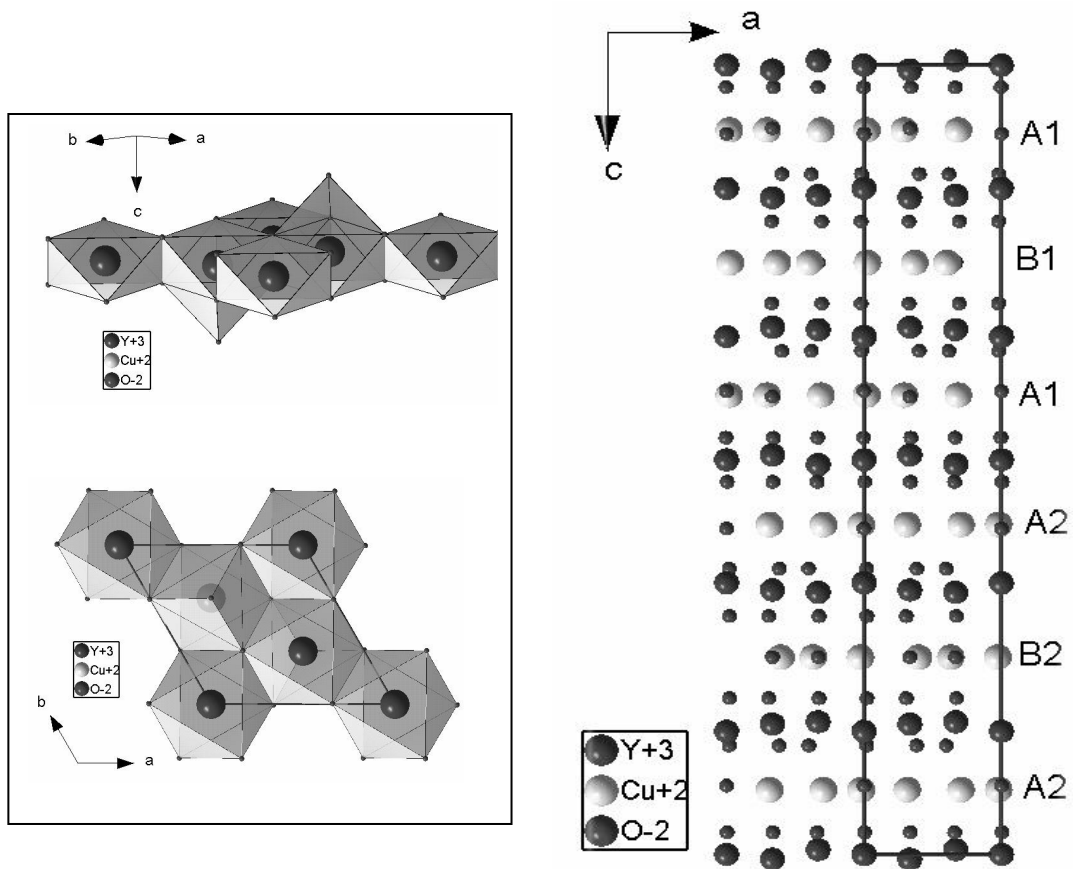


Figure III.31. Mises en évidence de différents type de coordination possibles pour Y dans  $YCuO_{2.66}$  et projection de la structure suivant la direction de l'axe " b "

### III.2.1. Caractérisation structurale de la phase

#### $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66}$

La substitution de 5% de l'yttrium par le calcium stabilise la structure hexagonale de la phase delafossite et on s'attend à avoir le même effet sur la phase oxydée. Comme nous l'avons montré dans la section de synthèses, le diagramme de diffraction de rayons X enregistré pour le composé  $(Y_{0.95}Ca_{0.05})CuO_{2.66}$  a été indexé dans une maille hexagonale de

paramètres  $\sqrt{3}a_H \times \sqrt{3}a_H \times c$ . Il apparaît donc que l'oxygène introduit en excès dans les plans de cuivre de la phase delafossite ne conduit plus à un triplement de la maille selon l'axe « c ».

En choisissant pour  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66}$  un modèle structural décrit avec le groupe d'espace  $P6_3/m$ , nous avons effectué un affinement par la méthode de Rietveld à partir de données de neutrons enregistrées sur le diffractomètre D1A à l'ILL pour la longueur d'onde de  $1.91\text{\AA}$ . Dans l'affinement nous avons tenu compte de la présence comme impureté d'  $Y_2O_3$ , pour laquelle seuls le facteur d'échelle, le profil des pics et les paramètres de maille ont été affinés. Dans la Figure III.32, nous montrons les positions des pics de Bragg pour les deux phases affinées, le diffractogramme observé, calculé ainsi que leur différence.

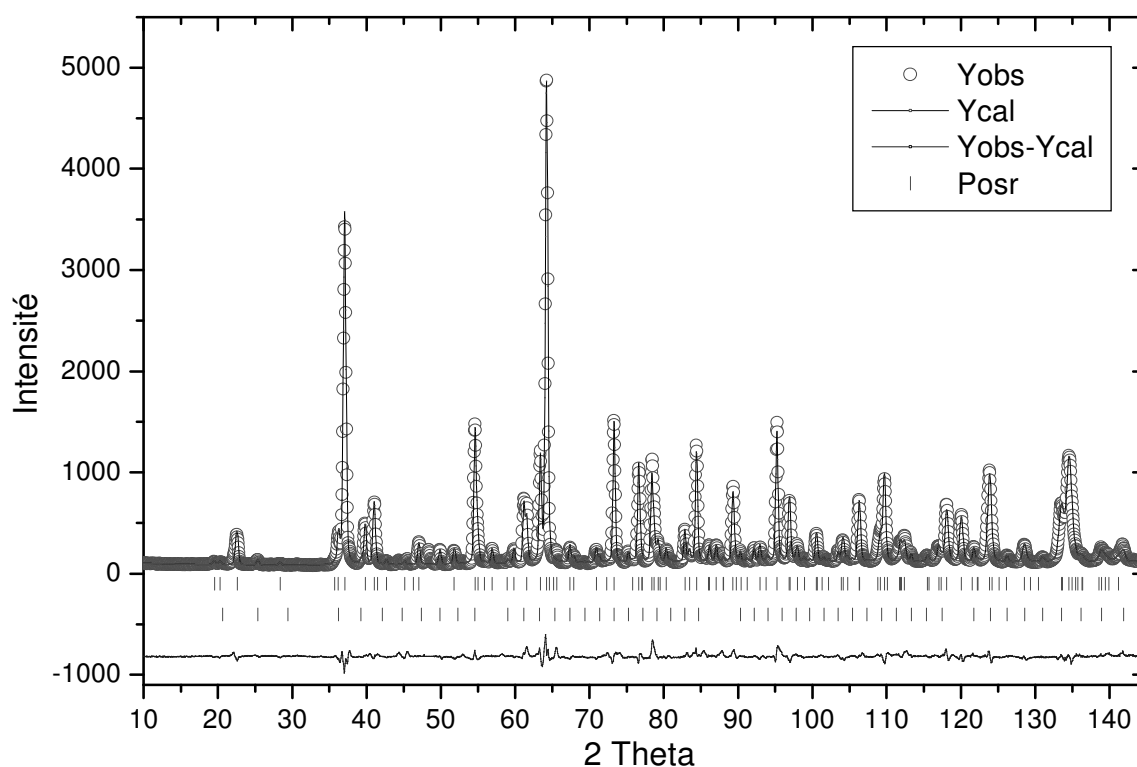


Figure III.32. Diffractogramme de poudre aux neutrons et le résultat de l'affinement de Rietveld pour  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66}$

Les profils de raies ont été décrits par une fonction pseudo-Voigt et le bruit de fond par un polynôme de degré 5. Nous avons affiné les taux d'occupation pour l'yttrium, le calcium et l'oxygène situé dans le plans de cuivre. Les résultats de l'affinement, présentés dans le Tableau III.10, indique une stœchiométrie en oxygène de  $\sim 2.55$  At./U.F inférieure à celle attendue de  $\sim 2.66$  At./U.F. Par rapport au composé non substitué la substitution

partielle de  $Y^{3+}$  par un ions divalent  $Ca^{2+}$ , pourrait conduire à l'existence de lacunes d'oxygène dans les plans de cuivre. Le calcul de valence par la méthode BVS pour Y montre (Tableau III.11) une valeur proches de 3+ seulement si nous prenons en compte l'apparition d'une distorsion de l'environnement du Y, qui devient 7- ou 8-coordonnée.

Paramètres de maille :  $a=6.21088(8) \text{ \AA}$ ,  $c =11.1757(2)\text{ \AA}$ ; Groupe d'espace :  $P6_3/m$

Atome	Site	x	y	z	B <sub>iso</sub>	N.at/U.F.
Y1	2b	0	0	0	0.96(4)	0.332(8)
Ca1	2b	0	0	0	0.96(4)	0.001(8)
Y2	4f	2/3	1/3	0.0212(2)	0.96(4)	0.62(1)
Ca2	4f	1/3	2/3	0.0212(2)	0.96(4)	0.04(1)
Cu	6h	-0.0272(3)	0.3053(5)	1/4	1.35(4)	1
O1	12i	0.0217(3)	0.3458(6)	0.41203(9)	0.81(3)	2
Oa	2a	0	0	1/4	0.81(3)	0.250(4)
Ob	2d	2/3	1/3	1/4	0.81(3)	0.296(2)

$$\chi^2 : 14.5; R_{Bragg} : 5.52; R_f : 2.25;$$

Tableau III.10. Paramètres structuraux obtenus par affinement de Rietveld pour  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66}$

<i>Y1-O1</i>	2.304(3)	<i>Y2-O1</i>	2.312(3)	<i>Cu-O1</i>	1.832(2)
(6X)		(3X)		(2X)	
<i>-Oa</i>	2.793(0)	<i>-O1</i>	2.292(3)	<i>-Oa</i>	1.986(3)
(2X)		(3X)		<i>-Ob</i>	1.993(3)
		<i>-Ob</i>	2.556(2)		
<i>Valence:</i>		<i>Valence:</i>		<i>Valence:</i>	
2.74	coord.6	2.75	coord.6	2.18	coord.4
2.98	coord.8	2.98	coord.7		

Tableau III.11. Distances interatomiques et valences calculées par la méthode BVS

La position du cuivre est décrite par un seul type de site cristallographique, la valence moyenne calculé étant de +2.18. La coordination tétraédrique pour cet cation est donnée par deux oxygènes placés dans le plan et deux autres situés en dessous et au dessus. La taille de triangles de cuivre qui adoptent l'oxygène Oa ou Ob est presque la même :  $d_{Cu-Cu}(Ob) \sim 3.45 \text{ \AA}$ , respectivement  $d_{Cu-Cu}(Oa) \sim 3.43 \text{ \AA}$  ; les deux atomes d'oxygène Oa et Ob sont situés exactement au centre de triangles (l'angle Cu-O-Cu  $\sim 120^\circ$ ).

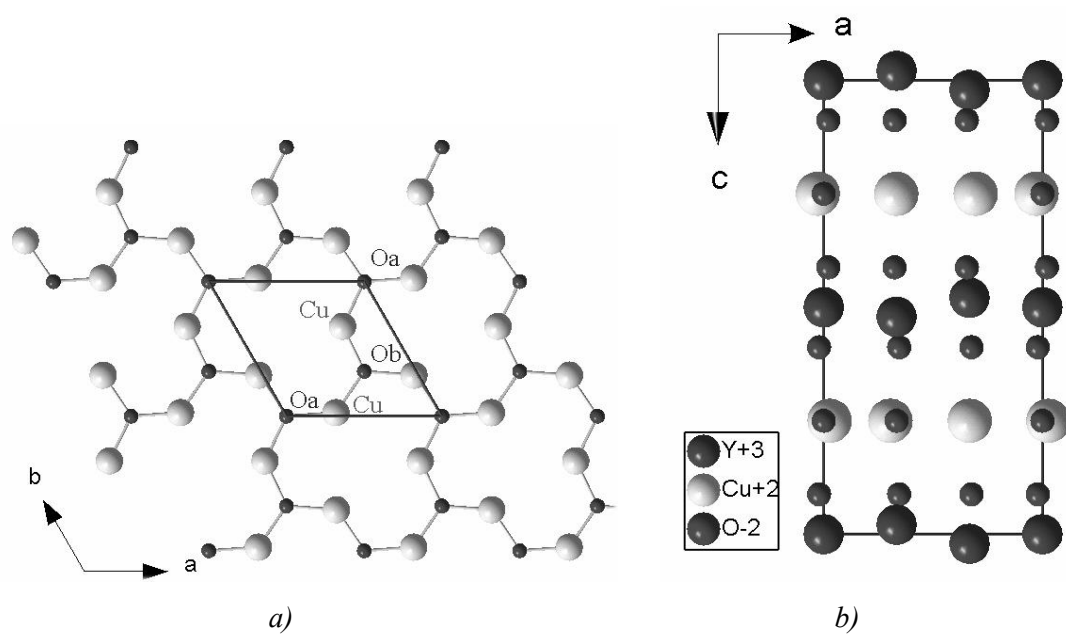


Figure III.33. a) Arrangement des atomes d'oxygène dans les plans de cuivre  
 b) Projection de la structure de  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66}$  suivant la direction de l'axe " b "

En tenant compte du fait que ce produit présente le même type d'ordre d'oxygène que  $YCuO_{2.66}$  mais une teneur en oxygène inférieure ( $\delta \sim 2.55$ ), nous allons l'appeler pour les études qui suivent  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66-x}$ .

### III.3. L'étude des propriétés physique des composés $YCuO_{2+\delta}$

#### III.3.a. Caractérisation électrique de $YCuO_{2+\delta}$

Les mesures de résistivité ont été faites pour différents échantillons de  $YCuO_{2.5}$ ,  $YCuO_{2.66}$  et  $YCaCuO_{2.66-x}$ , en collaboration avec M. Nunez-Regueiro (CRTBT, Grenoble). Nous avons utilisé la technique à quatre contacts en courant continu et pour éliminer les tensions parasites du système nous avons fait deux mesures avec des sens de courant opposés.. Comme exemple, nous montrons dans la Figure III.34 l'évolution de la résistivité en fonction de la température enregistré pour  $YCuO_{2.5}$ . Notons que les valeurs absolues grandes de la résistance que nous avons obtenues expérimentalement ne sont pas intrinsèques et qu'elles sont probablement dues à la densité relativement faible des pastilles et aux résistances élevées à la surface des grains.

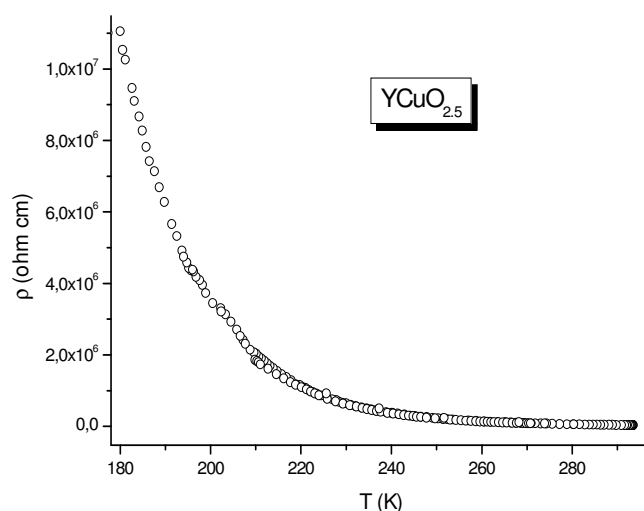


Figure III.34. Dépendance en température de la résistivité de  $YCuO_{2.5}$

Les études préalables de la résistivité de  $RCuO_{2+\delta}$  ont conduit à décrire ces matériaux comme des semi-conducteurs [3, 11, 15]. L'ajustement de nos données, pour l'intervalle de température 200-300K, nous conduit à obtenir les énergies d'activation :  $E_a \sim 0.25\text{eV}$  pour  $YCuO_{2.5}$ ,  $E_a \sim 0.20\text{eV}$  pour  $YCuO_{2.66}$  et  $E_a \sim 0.10\text{eV}$  dans le cas de  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66-x}$ . Ces résultats ne révèlent pas l'existence d'une différence importante entre les propriétés électriques de  $YCuO_{2.5}$  et  $YCuO_{2.66}$ . En plus, il apparaît que le composé  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66-x}$  est plus conducteur que  $YCuO_{2.66}$  malgré le niveau de dopage plus faible. Cet effet pourrait être du probablement à la présence des lacunes d'oxygène dans l'échantillon avec Ca.



Dans la Figure III.35 nous montrons en comparaison l'évolution du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température des trois composés mesurés. Nous observons que pour un domaine plus large en température la loi Arrhenius classique  $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a/k_B T)$  n'affine plus nos données.

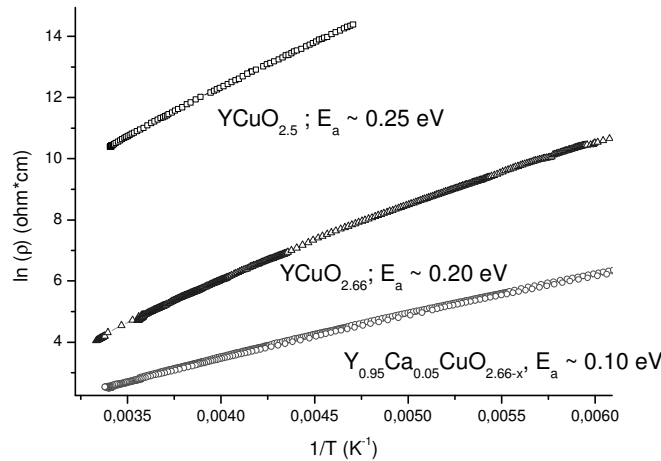


Figure III.35. Courbes  $\ln(\rho)=f(1/T)$  tracées pour  $YCuO_{2+\delta}$

Pour les semi-conducteurs cristallins avec un gap d'énergie bien défini, la conduction est déterminée par l'activation thermique des électrons de la bande de valence et/ou du niveau d'impureté à la bande de conduction. Un autre mécanisme de conduction qui peut être envisagé, souvent responsable de la conductivité dans les milieux désordonnés [12], est le saut des électrons d'un état situé au-dessous du niveau de Fermi vers un niveau placé au-dessus, à l'intérieur d'une bande d'impureté induite par le désordre (hopping conductivity).

Si la localisation de charges est très forte, l'électron sautera sur les sites les plus proches dans l'espace. Ce type de conductivité par sauts (NSH) obéit à une loi semblable à la loi d'Arrhenius, mais le terme  $\rho_0$  est dépendant de la température. Cependant, dans certains cas il est énergétiquement plus favorable pour les électrons de sauter sur des sites au-delà des plus proches voisins. Ainsi la longueur de saut moyenne dépasse la distance entre les sites et la conductivité est alors de type VRH (Variable Range Hopping) [12].

Les cas mentionnés ci-dessus incluent ceux où la densité (DOS) de charges localisées est constante dans un certain intervalle d'énergie autour du niveau de Fermi, l'interaction entre les porteurs de charges étant absente (le régime Mott-VRH [13]), ou ceux où la DOS présente un gap parabolique de largeur  $\Delta$  du à la corrélation coulombienne entre les porteurs de charges localisés (le régime SE-VRH, Shklovskii - Efros [14]). La distance de saut  $R$  augmente avec la diminution de la température et l'énergie d'activation

peut être écrite sous une forme générale  $E_a(T) = kT(T_0/T)^\gamma$  où  $T_0$  est une constante et  $\gamma = 1, 1/4$  ou  $1/2$  pour la conductivité NSH, Mott-VRH et SE-VRH respectivement. La dépendance en température du facteur  $\rho_0$  dans le régime de Mott est beaucoup plus faible que l'exponentielle et peut être négligée.

Une pratique habituelle, pour identifier le type de conductibilité VRH est de tracer  $\ln[\rho(T)]$  en fonction de  $T^{-1/4}$  pour obtenir une droite. Les ajustements, présentés dans les figures ci-dessous nous ont conduit à décrire les composés  $YCuO_{2+\delta}$  comme des isolants à localisation induite par le désordre, où la conduction se fait par sauts à portée variable entre les états localisés (Mott Variable Range Hopping).

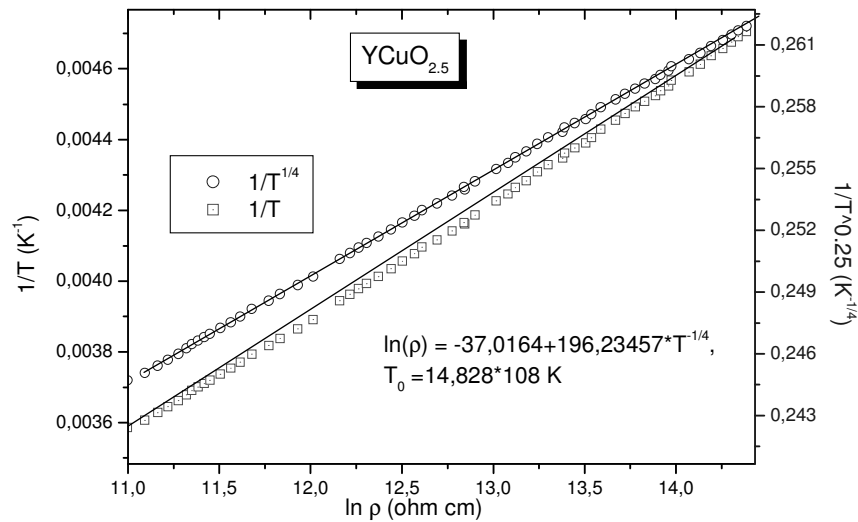


Figure III.36. Ajustement linéaire de la dépendance du logarithme de la résistivité en  $1/T$  et  $1/T^{1/4}$  afin de déterminer le type de conduction pour  $YCuO_{2.5}$

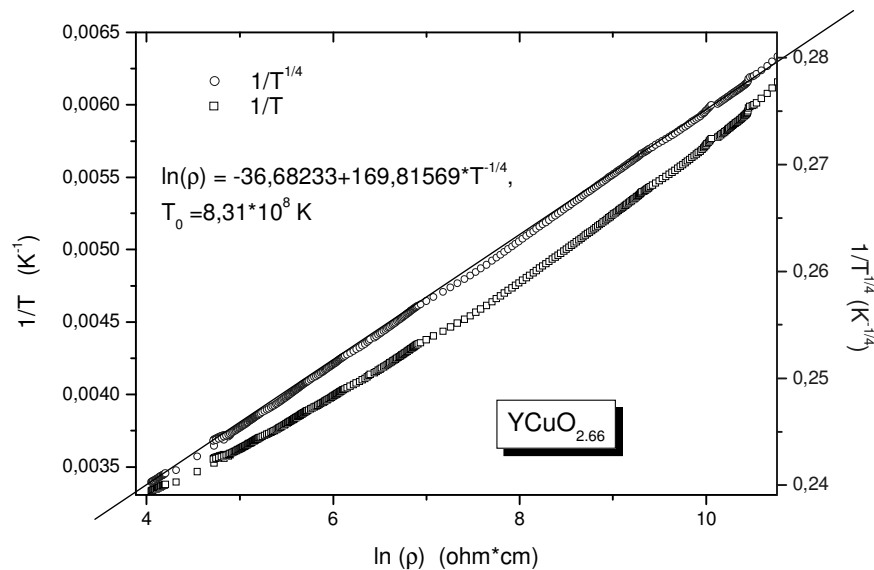


Figure III.37. Ajustement linéaire de la dépendance du logarithme de la résistivité en  $1/T$  et  $1/T^{1/4}$  afin de déterminer le type de conduction pour  $YCuO_{2.66}$

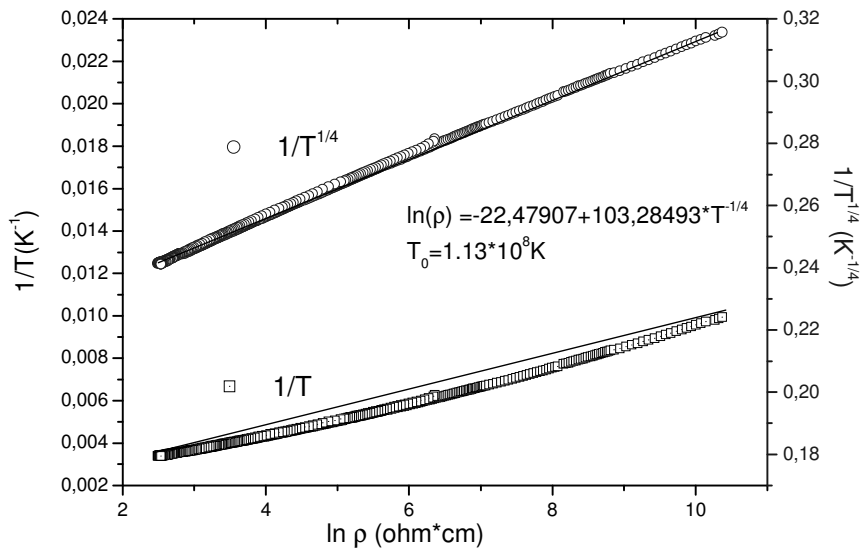


Figure III.38. Dépendance du logarithme de la résistivité en  $1/T$  et  $1/T^{1/4}$  ajusté linéairement afin de déterminer le mécanisme de conduction dans  $Y_{0,95}Ca_{0,05}CuO_{2,66-x}$

Les mesures de résistivité présentées ci dessus, en présentant ces composés comme des isolants de type VRH, ne nous permettent pas d'avancer des conclusions sur le caractère mobile ou localisé des charges dans le composés surdopé  $YCuO_{2,66}$ .

### III.3.b. Caractérisation magnétique de $YCuO_{2,5}$

Dans la Figure III.39 nous présentons l'évolution avec la température de la susceptibilité magnétique statique mesurée sous un champ magnétique de 1T à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (collaboration avec A. Sulpice, CRTBT). Au dessus de la température ambiante les mesures ont été effectuées avec une Balance Weiss au Laboratoire de Physique d'Etat Solide de l' Université Babes Bolyai (Cluj-Napoca, Roumanie). Nous remarquons dans la Figure III.39 l'excellent raccordement entre les données expérimentales obtenues par ces deux techniques.

La courbe de susceptibilité indique à très basses températures une dépendance caractéristique de moments magnétiques localisés et ensuite une augmentation qui sature autour de 425K suivie par une lente redescente. La phase  $YCuO_{2,5}$  reste stable jusqu'à 870K environ, puis se transforme irréversiblement en  $Y_2Cu_2O_5$ .

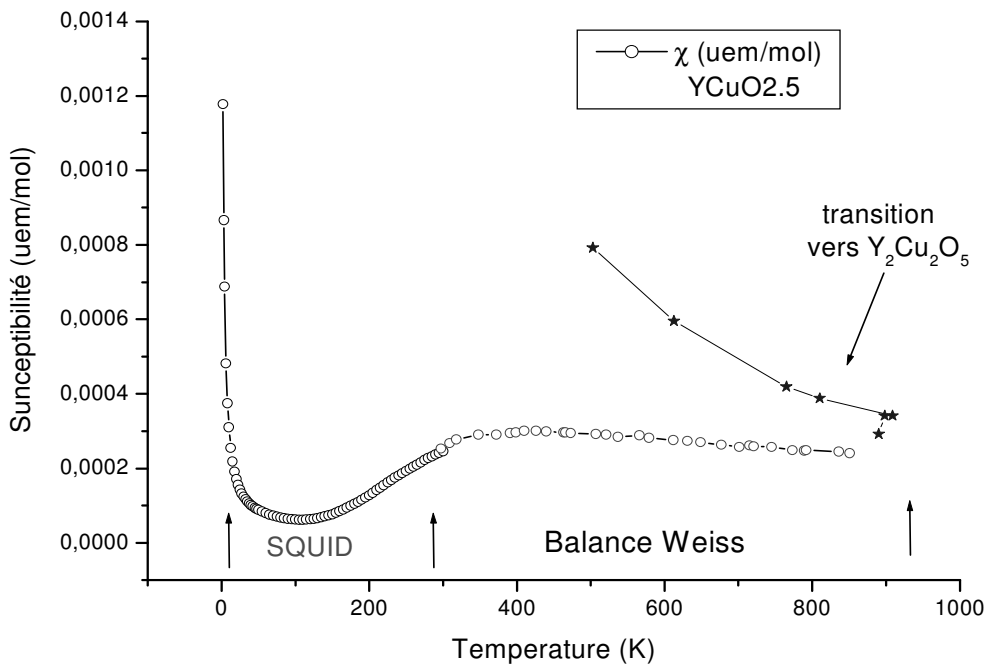


Figure III.39. Dépendance en température de la susceptibilité magnétique

Les courbes ZFC (zero field cooling ou refroidissement sans champ puis réchauffement sous champ) et FC (field cooling ou refroidissement sous champ) se superposent parfaitement et donc nos mesures ne révèlent aucune transition magnétique vers une phase gelée, ordonnée ou verre de spin, au-dessus de 2K. Cela est confirmé aussi par les diffractogrammes de poudre aux neutrons obtenus avec l'instrument D2B à l'ILL, à la température ambiante et à 2K (Figure III.40), qui n'indiquent pas de changements structuraux et/ou l'apparition d'un ordre magnétique, dans cet intervalle de température.

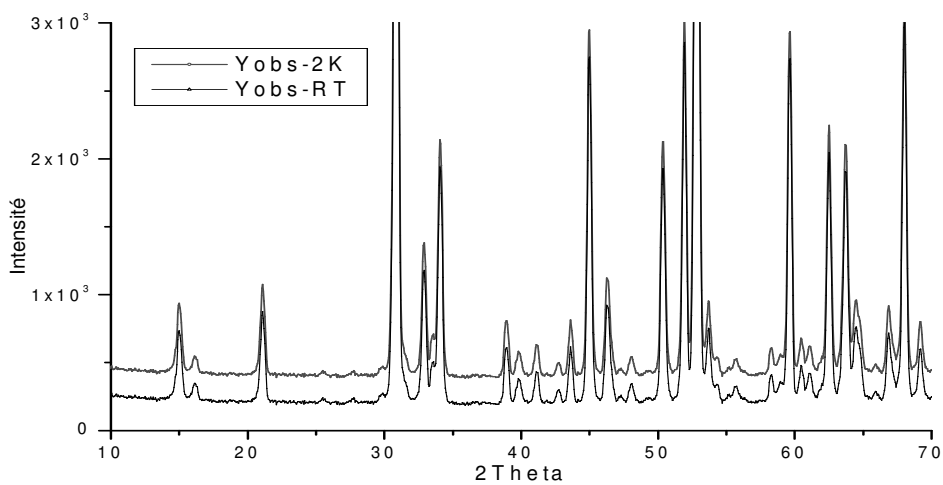


Figure III.40. Diffractogrammes aux neutrons(D2B à l'ILL) enregistrées à 2K et 300K

L'existence de moments magnétiques localisés à basses températures a été confirmée par des mesures d'aimantation en fonction du champ pour diverses températures. Comme le montre la Figure III.41, les points expérimentaux de l'isotherme d'aimantation, correspondant à  $T=2K$ , se situent parfaitement sur une fonction de Brillouin.

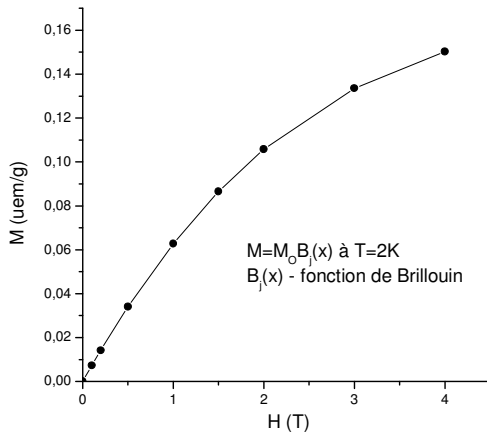


Figure III.41. Courbe de l'aimantations en fonction de champ magnétique  $H$  pour à  $T= 2K$

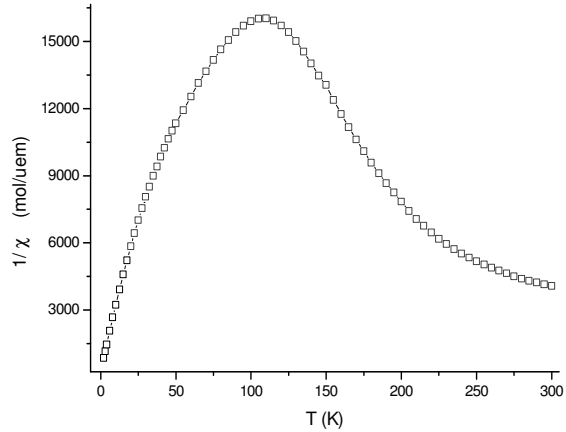


Figure III.42. Evolution en température de l'inverse de la susceptibilité du composé  $YCuO_{2,5}$

L'évolution en température de l'inverse de la susceptibilité est présenté dans la Figure III.42. Les données suivent au dessous de 50 K, une loi de Curie Weiss ( $\chi = \frac{C}{T - \Theta}$

où  $C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B}$ ) pour laquelle le moment effectif ( $\mu_{eff}$ ) vaut  $0.16\mu_B$ . En considérant que seuls

les ions  $Cu^{2+}$  contribuent au moment effectif total, cette valeur correspond à une fraction  $f=0.85\%$  d'ions de cuivre libres  $\{f(\%) = (\mu_{eff}^2 / \mu_{Cu^{2+}}^2) * 100\}$ . La température de Curie Weiss,  $\Theta$  déduite de l'ajustement est  $-0.77K$  ce qui dénote une énergie d'interaction entre les moments magnétiques presque négligeable. Ces valeurs nous font conclure que l'existence des moments localisés est l'effet d'un faible désordre d'oxygène qui induit dans le composé  $YCuO_{2,5}$  des défauts structuraux isolés.

Après la soustraction du terme de Curie Weiss (Figure III.43), nous avons tracé la courbe de  $\ln(\chi - \chi_{Curie})$  en fonction de  $1/T$ , montrée dans la Figure III.44. La présence de deux zones linéaires de pentes différentes met en évidence l'existence de deux gaps énergétiques dans le spectre d'excitation des spins (gaps de spins). Dans ce cas, une description empirique de la susceptibilité est donnée par la formule:

$\chi = \alpha_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_1}{T}\right) + \alpha_2 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_2}{T}\right)$ , où  $\alpha_1, \alpha_2$  sont des constantes et  $\Delta_1, \Delta_2$  indiquent les valeurs des gaps. Nous avons obtenu  $\Delta_1 \approx 445\text{K}$  et  $\Delta_2 \approx 16.6\text{K}$ . Notons que la présence du deuxième gap est discutable, car elle dépend fortement de la soustraction d'un terme de Curie Weiss qui couvre le même domaine de température.

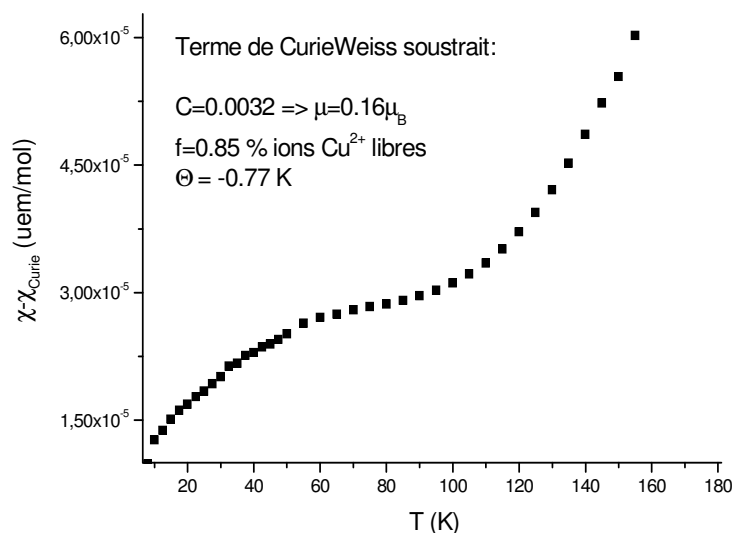


Figure III.43. Variation en température de la susceptibilité après la soustraction du terme de Curie-Weiss

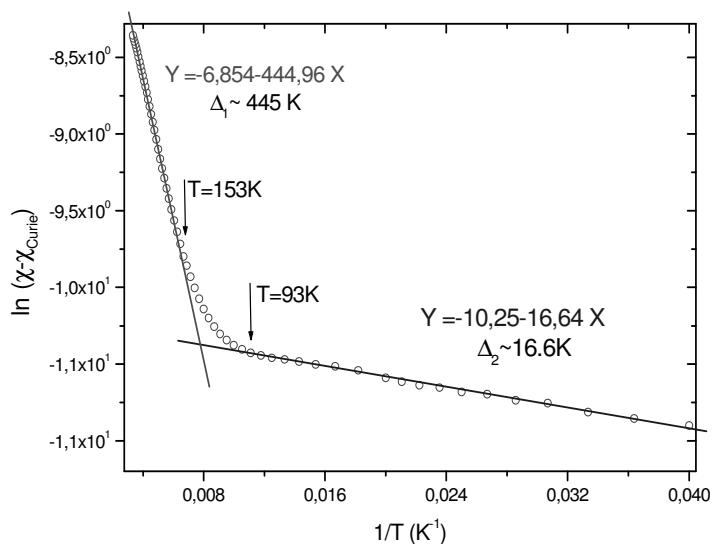


Figure III.44. Mise en évidence des deux gaps dans le spectre d'excitations de spins

Comme nous avons pu conclure précédemment, la structure de la phase orthorhombique  $\text{YCuO}_{2.5}$  est constituée par des chaînes de triangles de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) centrés par des atomes d'oxygène. Ainsi, nous obtenons un système unidimensionnel de spins couplés par superéchange, qui est topologiquement équivalent à un chaîne de triangles disposés en dents de scie ou chaînes de  $\Delta$  (Figure III.45). Un tel système a été

étudié du point de vue théorique [ 16-18 ] en considérant des interactions isotropes entre les atomes de cuivre. Son état fondamental est dimérisé et ses excitations magnétiques sont des triplets de type « kink » et « antikink ». Les caractères d'un « kink » et d'un « antikink » sont tout à fait différents: un kink n'a aucune énergie d'excitation et est localisé, tandis qu'un « antikink » a une énergie d'excitation finie et il se propage. Dans un chaîne périodique, l'«antikink» est toujours accompagné par un «kink» et l'énergie d'excitation d'une paire « antikink » - « kink » consiste en un gap d'énergie fini.

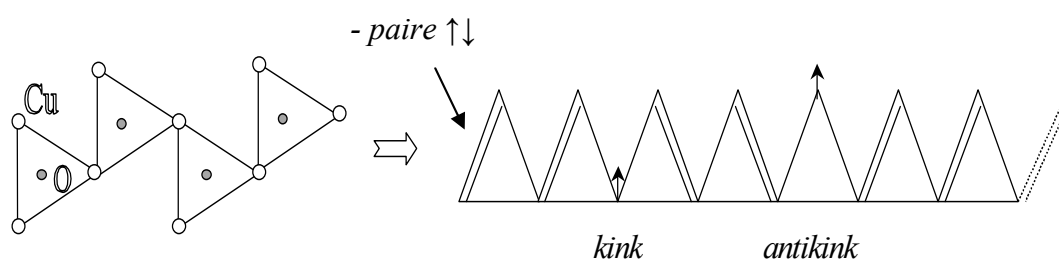


Figure III.45. Système de spins dans  $YCuO_{2.5}$ , équivalent à un chaîne de  $\Delta$  et configuration d'un état excité qui contient des « kink »s et « antikinks »

Dans le cas d'un chaîne de  $\Delta$  isotropes, l'étude de diagonalisation numérique effectuée pour un nombre de 9 clusters, permet d'estimer la valeur du gap  $\Delta \approx 0.215 |J|$  [16]. A partir de l'affinement de la courbe de susceptibilité nous avons obtenu à basse température le gap  $\Delta \approx 16,6$  K d'où résulte une valeur pour  $J \approx 80$  K acceptable. Par contre, pour un gap  $\approx 445$  K nous obtenons  $J \approx 2000$  K, valeur plus grande que celle obtenue pour les supraconducteurs à haute  $T_c$ . En fait en tenant compte que les distances Cu-O sont comparable dans les deux systèmes mais les angles  $\sim 120^\circ$  dans les delafossites, nous attendons le contraire.

Dans la structure réelle (Figure III.46) les distances entre les cations de cuivre correspondants aux triangles et les angles Cu-O-Cu sont différentes et donc nous devrions prendre en considération des valeurs différentes pour les couplages antiferromagnétiques « J ».

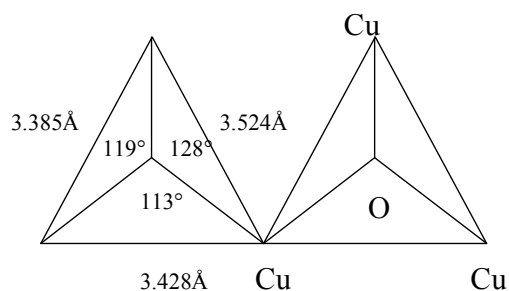


Figure III.46. Distance Cu-Cu et les angles Cu-O-Cu dans le composé  $YCuO_{2.5}$

Ceci correspond au cas d'une chaîne de  $\Delta$  anisotropes pour lequel on s'attend à obtenir une valeur du gap plus petite que dans le cas d'une chaîne isotrope. En conclusion, le gap que nous obtenons par l'ajustement de la courbe de susceptibilité à basses températures semble être compatible avec le spectre théorique d'excitation de spins. Cependant, à cause du terme important que nous avons soustrait ceci reste à vérifier par d'autres mesures.

Pour une chaîne de Heisenberg isotrope, la courbe de susceptibilité en fonction de la température présente un maximum à  $kT/J \approx 1.282$  et une valeur finie  $\chi_0 \neq 0$  lorsque  $T \rightarrow 0K$ . Dans le cas de notre composé, si les interactions plus faibles deviennent négligeables à hautes températures on peut supposer que le maximum à 425K serait relié à la formation d'une chaîne de Heisenberg.

Afin de clarifier l'existence et la nature de ces gaps, de nouveaux calculs théoriques qui prennent en considération la structure réelle, sont en cours de réalisation (collaboration avec D. Nunez-Regueiro, LCMI, S.Blundell, CENG et C. Lacroix, Lab. Louis Néel) mais aussi des mesures de RMN (collaboration avec M.H. Julien et Cl. Berthier, LSP Grenoble). En parallèle, nous allons effectuer une mesure en collaboration avec R. Ballou (Lab. Louis Néel) et A. Wills (ILL) sur l'instrument D7 à l'ILL de diffusion de neutrons polarisés afin d'analyser l'existence et la nature d'éventuelles états excités du système de spins.

### III.3.c. Caractérisation magnétique de $YCuO_{2.66}$

Comme l'ordre d'oxygène et donc la surstructure de  $YCuO_{2.66}$  est différente de celle de  $YCuO_{2.5}$ , nous nous attendons à obtenir pour ce composé des propriétés magnétiques différentes.

Pour la caractérisation magnétique de  $YCuO_{2.66}$ , nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ dans l'intervalle 0-2T, à plusieurs températures. Ces mesures ont été réalisées avec un VSM au laboratoire Louis Néel. Comme le montre la Figure III.47, les isothermes d'aimantation sont presque droites et les valeurs H/M obtenues ont été tracées en fonction de la température. La courbe, présentée dans la Figure III.48 montre une anomalie autour de 95K.

Afin de valider ces résultats, d'autres mesures de susceptibilité magnétique ont été faites avec un magnétomètre à SQUID au CRTBT. Nous observons ainsi, au dessous de



95K, une différence entre les courbes FC et ZFC (Figure III.49) qui correspond probablement à l'apparition d'un verre de spins.

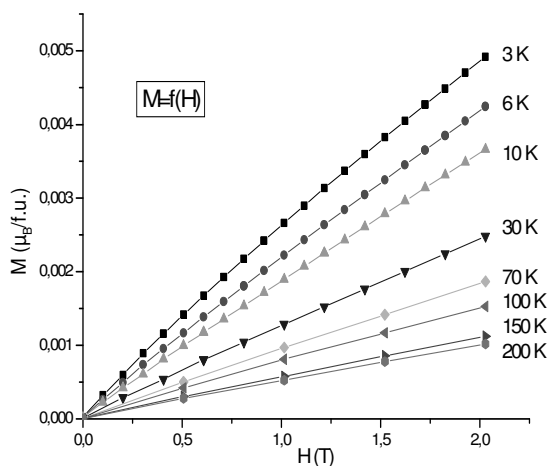


Figure III.47. Isothermes d'aimantation de l'échantillon  $YCuO_{2.66}$

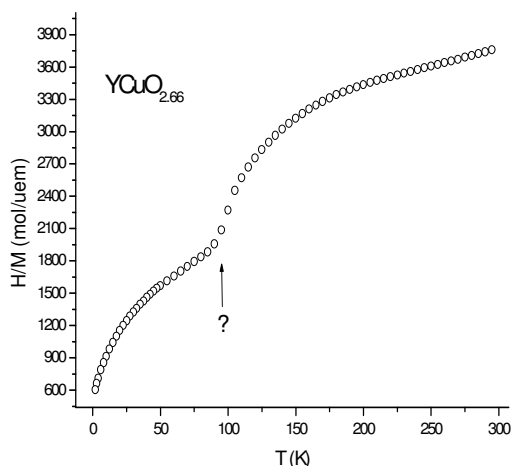


Figure III.48. Variation de  $H/M$  en fonction de la température

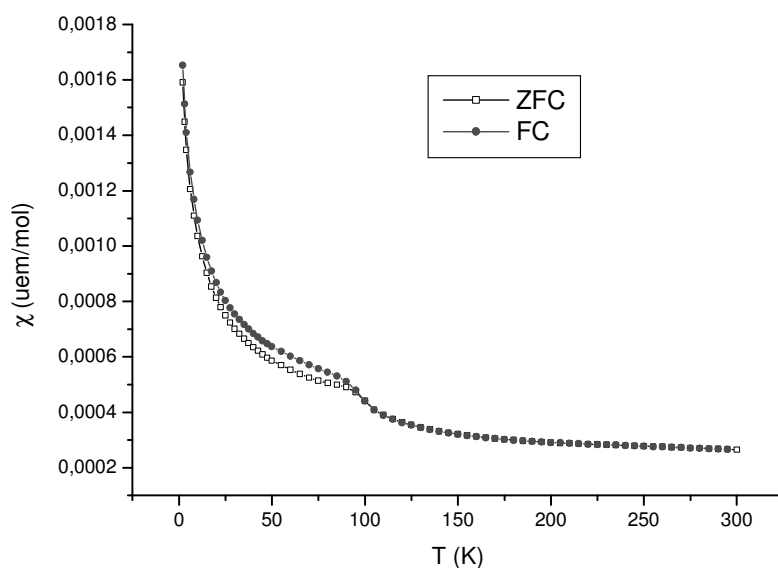


Figure III.49. Evolution en température de la susceptibilité du composé  $YCuO_{2.66}$ , mesure sous  $H=1T$  en FC et ZFC respectivement

Les diffractogrammes de poudre aux neutrons (Figure III.50), enregistrés sur l'instrument D1B à l'ILL pour la longueur d'onde  $\lambda=2.52\text{\AA}$ , à diverses températures ne révèlent pas pour  $YCuO_{2.66}$  l'apparition d'un ordre magnétique ou un changement de la structure. En plus aucune phase "parasite" n'a été détectée; notons que les seules phases magnétique possibles,  $Y_2Cu_2O_5$  et  $CuO$  ont des températures de transition de 13K et 230K respectivement. Cependant, afin de pouvoir se prononcer sur l'existence d'un changement structural nous allons réaliser des mesures plus précises de diffraction de rayons X à basses températures.

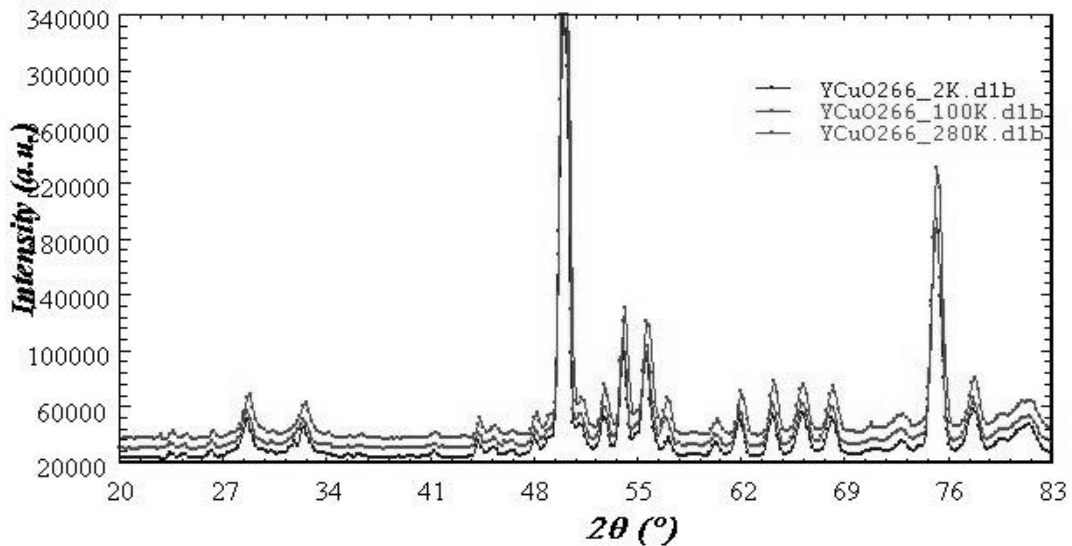


Figure III.50. Diffractogrammes aux neutrons(D1B à l'ILL) enregistrées à 2K, 100K et 300K

Les interactions de superéchange dépendent fortement de la distance entre les ions et de l'angle des liaisons via l'oxygène. Dans le modèle structural que nous avons proposé pour  $YCuO_{2.66}$ , il existe deux « plans » CuO représentatifs, correspondant à deux types de Cu, représentés dans la Figure III.51. Chacun de ces plans contient deux triangles équilatéraux de tailles différentes.

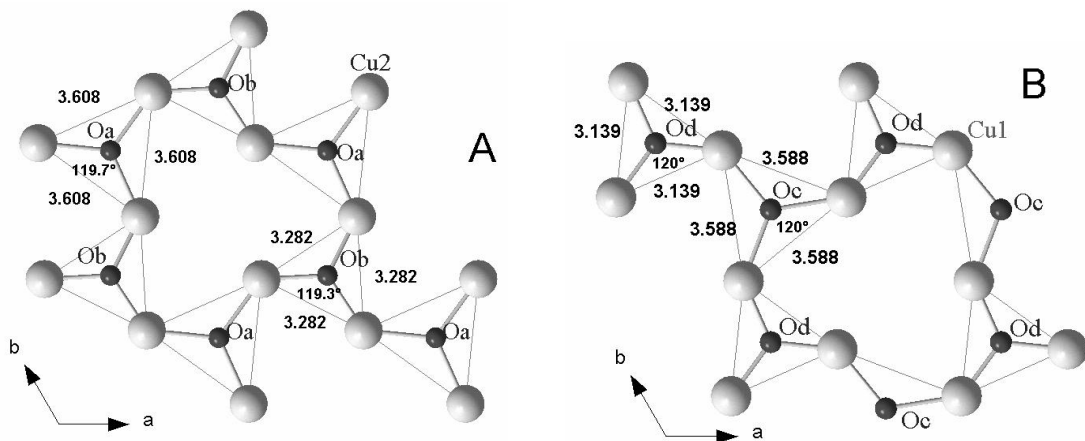


Figure III.51. Plans CuO et distances interatomiques Cu-Cu dans le composé  $YCuO_{2.66}$

Dans chaque plan il n'apparaît pas d'ordre de charge. La valence calculée par site du cuivre est +2.05 pour le plan « A » et +2.45 pour le plan « B », ce qui semble indiquer un ordre de charges entre plans. La valence moyenne du Cu sur les plans « B », implique soit l'existence de trous localisés et désordonnée soit la présence de porteurs de charge mobiles. Cependant, l'apparition du verre de spins, mise en évidence par une différence entre les courbes FC et ZFC, ne s'explique que par une localisation des charges.

Une ample discussion théorique concernant un système de spins dans lequel seulement 2/3 des ions de cuivre ayant la valence +2, seraient porteurs d'un moment magnétique a été réalisée par B.Canals, C. Lacroix et D.Nunez [19, 20]. En considérant un site non-magnétique pour chaque triangle de cuivre (Figure III.52), ils ont montré que pour des sites non-magnétique ordonnés on obtient soit des chaînes ouvertes de spins  $\frac{1}{2}$  couplés antiferromagnétiquement (modèle a) soit des chaînes fermées (modèle b). Dans le cas où ces sites sont désordonnés, les chaînes ouvertes coexistent avec des chaînes fermées qui contiennent  $N=6+4n$  sites de cuivre (modèle c).

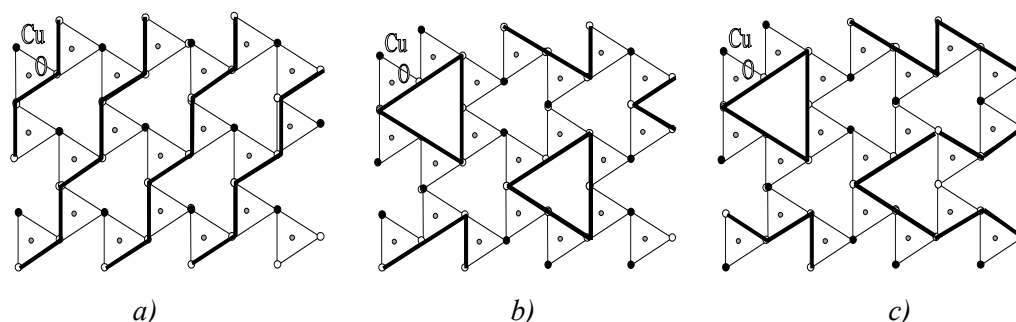


Figure III.52. Modèles de plans Cu-O avec  $\frac{2}{3} \text{Cu}^{2+}$  et  $\frac{1}{3} \text{Cu}^{3+}$ , dans la phase  $\text{YCuO}_{2.66}$

Il est évident que pour mieux comprendre les propriétés magnétiques de la phase  $\text{YCuO}_{2.66}$  il est très important de clarifier la distribution des sites non-magnétiques. L'apparition du verre de spins, mise en évidence par une différence entre les courbes de susceptibilité FC et ZFC, serait une indication de l'existence d'une localisation de la charge qui a été prédite théoriquement [21]. Afin de répondre à ces questions, nous envisageons des mesures de résonance RMN et RPE sur nos échantillons (qui sont d'une qualité meilleure par rapport à ceux mesurés par Walstedt [22] ) aussi qu'une expérience de diffusion de neutrons polarisés à ILL.

#### III.3.d. Caractérisation magnétique de $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{CuO}_{2.66-x}$

Les analyses structurales montrent pour  $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{CuO}_{2.66-x}$  l'existence d'un seul type d'atomes de Cu avec la valence moyenne de +2.18, présentant un type d'arrangement des plans Cu-O similaire à celui de  $\text{YCuO}_{2.66}$  (Figure III.53.). L'affinement structural indique une teneur en oxygène de  $\sim 2.55$  At./U.F qui révèle l'existence de lacunes d'oxygène dans les plans de cuivre. Ceci se traduit par un niveau de dopage en trous, plus petit.

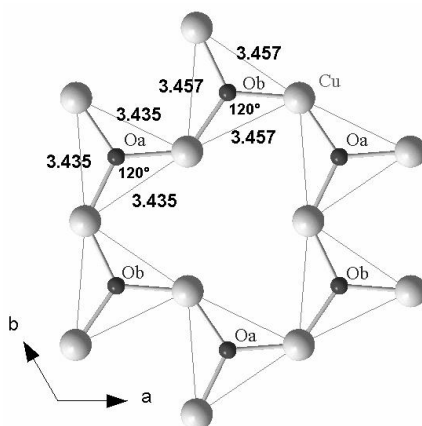


Figure III.53. Plans CuO et distances interatomiques dans le composé  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66-x}$

Pour  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66-x}$  nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ magnétique (0-2T) à plusieurs températures, avec le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du Laboratoire Louis Néel. L'évolution en température de l'inverse de la susceptibilité a été tracé dans la Figure III.54 en comparaison avec la courbe enregistrée pour  $YCuO_{2.66}$ .

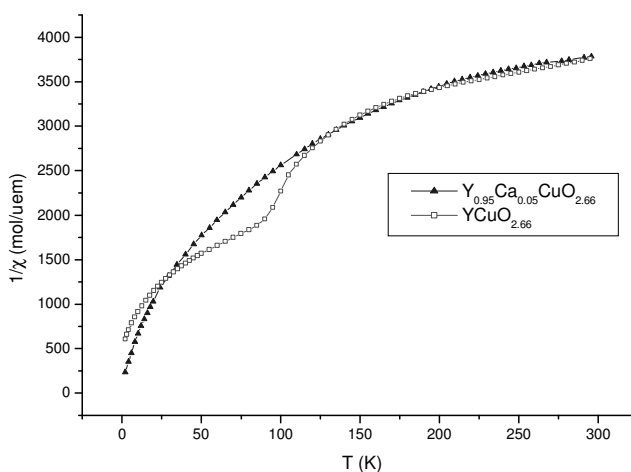


Figure III.54. Evolution en température de l'inverse de la susceptibilité du  $Y_{0.95}Ca_{0.05}CuO_{2.66-x}$  et  $YCuO_{2.66}$

Contrairement à ce dernier, aucune anomalie n'est détectable pour le composé substitué calcium. Cette mesure devrait cependant être complétée par de données de susceptibilité en FC et ZFC afin de tester l'existence d'un état verre de spins. Ce composé, moins dopé et présentant arrangement proche de celui de  $YCuO_{2.66}$ , peut être utile pour comprendre l'importance de la distribution du Cu non-magnétique dans les plans Cu-O.



Dans la Figure III.56 nous avons tracé la densité d'état totale ainsi que les contributions de différents atomes pour des composés  $YCuO_2$ , polytype 2H et 3R. Dans les spectres, nous remarquons une contribution significative des électrons 4d du Y à la bande de conduction. Ceci est en désaccord avec l'hypothèse émise par Benko et Koffyberg [25] qui suggèrent que les ions  $M^{3+}$  n'influencent pas directement la structure de bande dans les composés de type delafossite. Le même résultat a été observé par A.Buljan et collab. [26], qui ont fait des calculs de structure électronique par la méthode Hartree-Fock (CRISTAL 98) pour des delafossites  $MCuO_2$ ,  $M=Y$ , Ga et Al. Notons que pour Al et Ga cette contribution n'est pas évidente.

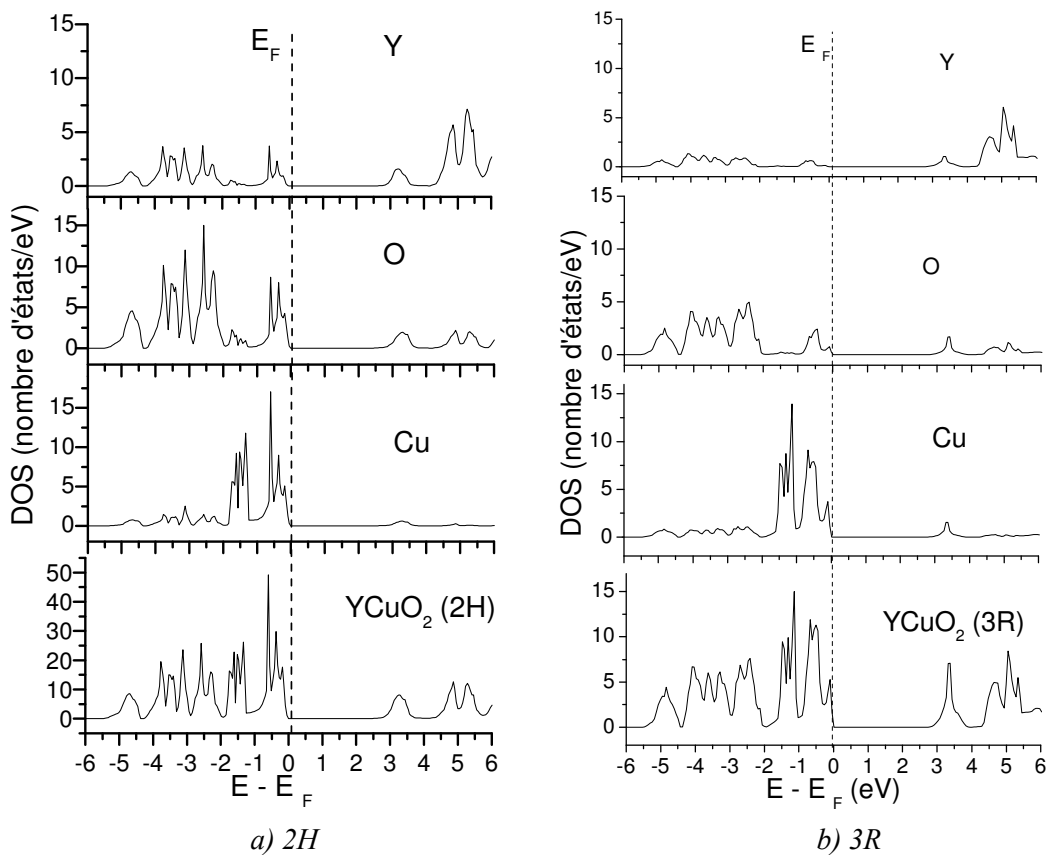


Figure III. 56. Densité d'état totale de composé  $YCuO_2$  et contributions à la densité d'état de différents atomes

Comme nous l'observons dans la figure ci-dessus, la bande de valence est dominée par les niveaux 3d du Cu et la seule contribution des atomes d'oxygène à la bande de valence dérive des états 2p.

Dans la Figure III.57 nous montrons les contributions partielles des différentes orbitales «3d» à la densité d'états du cuivre correspondant aux deux polytypes  $YCuO_2$ , 2H et 3R, qui sont très proches du point de vue électronique. Nous remarquons pour les deux cas une dégénérescence des orbitales  $xy$ ,  $x^2-y^2$  et  $yz$ ,  $zx$ .

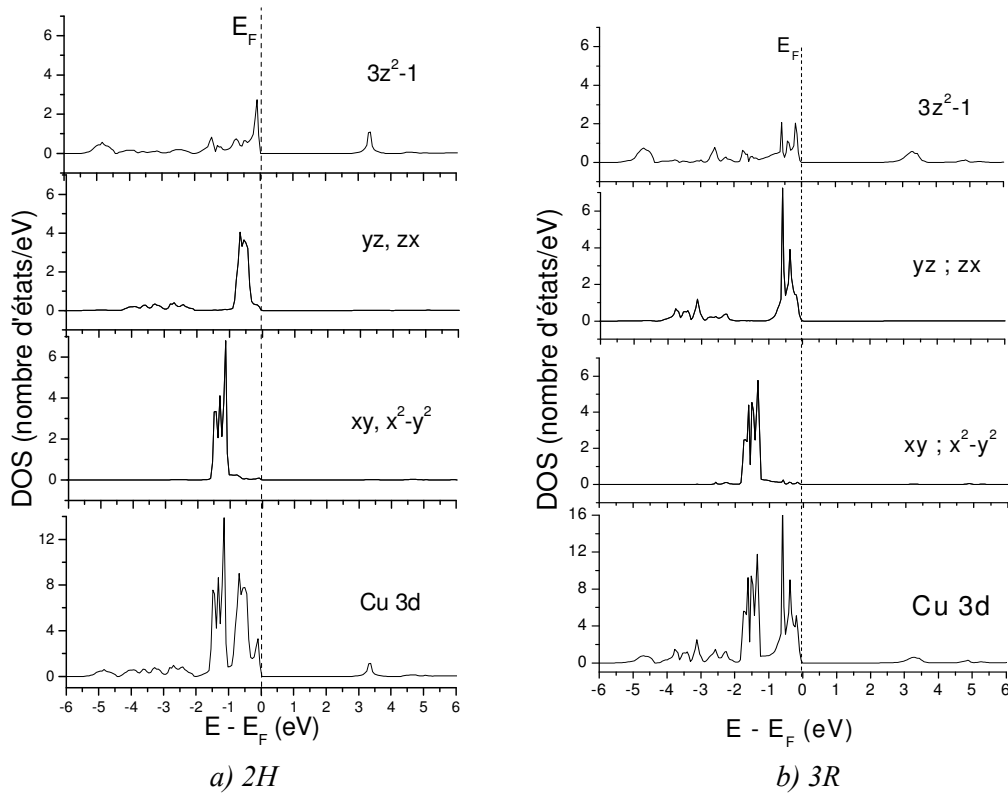


Figure III. 57. Densités d'états partielles par orbitales de Cu dans les composés  $YCuO_2$ ,  $2H$ , et  $3R$

### III.4.b Structure de bande de $YCuO_{2.5}$

Les propriétés électroniques des composés delafossite dopés avec oxygène  $YCuO_{2+\delta}$ , ( $0 < \delta < 1$ ) ont été étudiées par Mattheiss [27] dans l'approximation locale (LDA) en utilisant la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW). Les calculs ont été réalisés en considérant des modèles de surstructures hypothétiques, décrites dans la maille monoclinique (M  $\sqrt{3}ax2axc$ ) pour  $\delta=1/2$  et hexagonale (H  $\sqrt{3}ax\sqrt{3}axc$ ) pour  $\delta=1/3$  ou  $2/3$ .

Les résultats montraient l'apparition des niveaux d'impuretés dans la bande interdite de la delafossite non-dopée, les états provenant de clusters  $Cu_3O_7$  formés par l'insertion d'oxygène dans les triangles de cuivre. La largeur du niveau d'impuretés étant dépendante de l'ordre d'oxygène dans les plans Cu-O et de «  $\delta$  », il prévoit un comportement métallique pour  $\delta=1/3$  et  $\delta=2/3$ . Dans le cas du composé  $YCuO_{2.5}$  la densité d'états induits (DOS) présentait un minimum est il prévoyait la transformation de celui-ci en un gap énergétique, pour la structure réelle. Afin de confirmer cette hypothèse nous avons refait le calcul par la méthode LDA en considérant les positions atomiques obtenues par l'affinement du diffractogramme de poudre mesuré sur la ligne BM16 de l'ESRF pour

YCuO<sub>2.5</sub>. Dans la Figure III.58 nous présentons la structures de bande obtenue après le calcul, qui montre l'existence d'un gap énergétique de  $\sim 0.13\text{eV}$ .

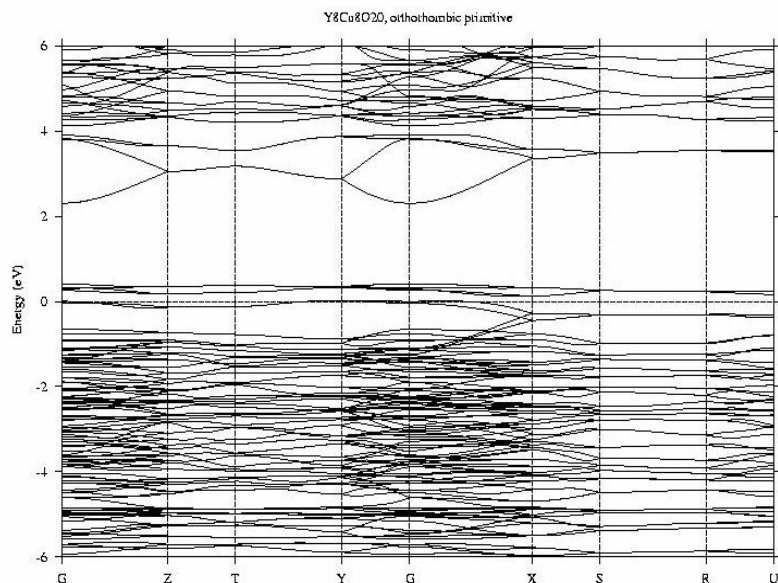


Figure III.58. Structure de bande électronique pour YCuO<sub>2.5</sub>

Dans le cas des matériaux fortement corrélés qui contiennent des éléments de transition avec des orbitales d partiellement remplies, la méthode LDA présente des déficiences en sous-estimant les valeurs des gaps. La valeur du gap estimé expérimentalement par mesures de résistivité est de  $0.25\text{eV}$ . Cette valeur peut être plus ou moins correcte dans la mesure où la conduction dans YCuO<sub>2.5</sub> se fait par saut à portée variable (VRH) la courbe d'Arrhenius ne décrivant bien l'évolution de la résistivité en fonction de la température. Une estimation théorique meilleure de la valeur du gap a été faite par la méthode LDA+U [28, 29] qui est une généralisation de l'approximation de la densité locale pour des systèmes avec des corrélations coulombiennes fortes. Ainsi nous avons obtenu un gap de  $\sim 0.24\text{eV}$  pour un valeur du paramètre  $U=3\text{ eV}$ .

La densité d'état totale et les contributions de différents atomes du composé YCuO<sub>2.5</sub> sont tracées dans la Figure III.59. Nous rappelons que pour la structure de ce composé nous avons trouvé deux sites nonéquivalents de cuivre : Cu1 pour lequel la coordination est un tétraèdre déformé, avec deux anions O1 dans la plan de cuivre (correspondant aux axes « xz ») et deux anions O2 placés en dessous et au dessus (suivant l'axe « y ») et respectivement Cu2 qui est entouré par un O1 compris dans le plan et deux cations O3. Dans le cas du Cu2, la coordination triangulaire implique l'existence de distances Cu-O très courtes, ce qui fait que la différence entre les contributions à la densité d'états totale de ceux deux type de cuivre est presque la même. Comme la figure ci-



dessous le montre, les niveaux « d'impuretés » induits dans le gap du composé non-dopé  $YCuO_2$  sont dominés par les niveaux 3d du Cu et 2p d'O. L'analyse du spectre révèle que l'oxygène interstitiel O1 introduit deux bandes dans la région du gap qui devraient correspondre aux orbitales  $p_x$  et  $p_z$ . Dans le cas de l'yttrium, les électrons 4d dominent la bande de conduction, mais leur contribution aux niveaux proche de l'énergie de Fermi n'est pas très importante.

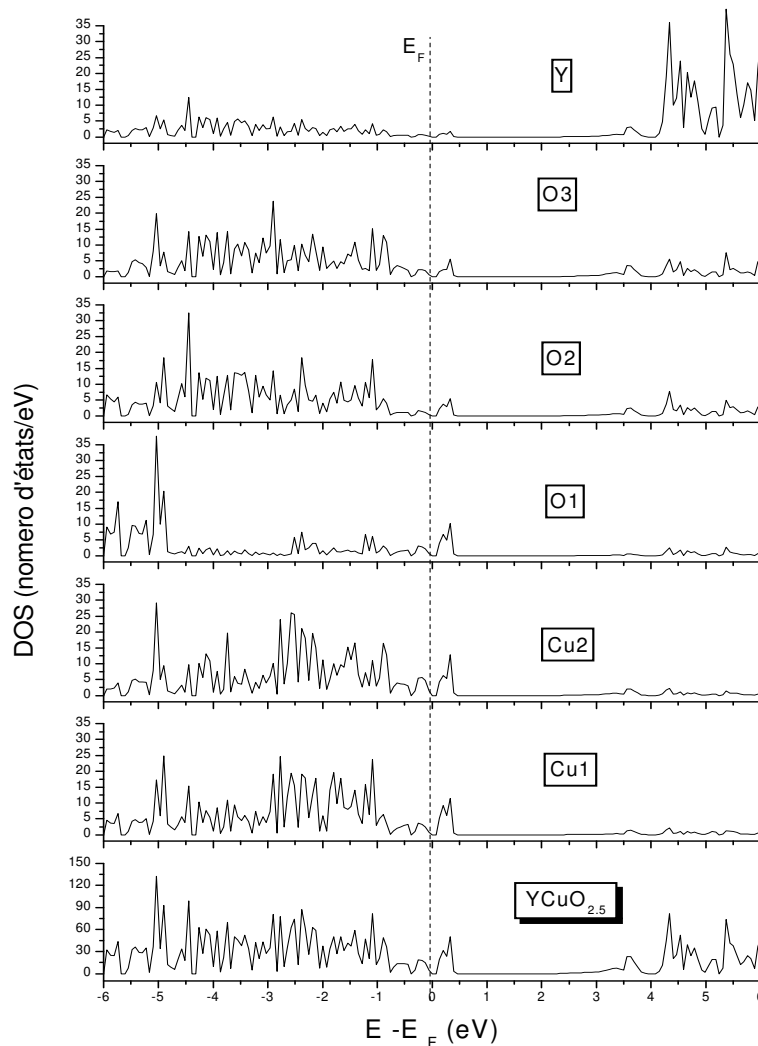


Figure III.59. Densité d'états totale et contributions partielle des différents atomes à la densité d'états pour le composé  $YCuO_{2.5}$

Dans la Figure III.60 nous avons tracé les densités d'états (DOS) pour les différents type d'orbitales 3d du Cu1 et Cu2. A partir de cette figure nous pouvons construire qualitativement un diagramme des niveaux d'énergie 3d des ceux cations. On constate une séparation de niveaux orbitaux due à l'hybridation des orbitales de l'ion 3d avec les orbitales p d'oxygène. Ainsi nous avons un premier groupe d'orbitales formé par « xy » et « yz », presque dégénérées et un deuxième groupe constitué de « zx », «  $3z^2-r^2$  » et

«  $x^2-y^2$  » (Figure III.61). Pour Cu1 la contribution la plus importante à l'état proche de l'énergie de Fermi est donnée par l'orbitale «  $x^2-y^2$  », ce qui est en accord avec le caractère unidimensionnel suivant la direction de l'axe "x" de la réseau Cu-O. Pour Cu2, les trois niveaux orbitaux sont presque dégénérés.

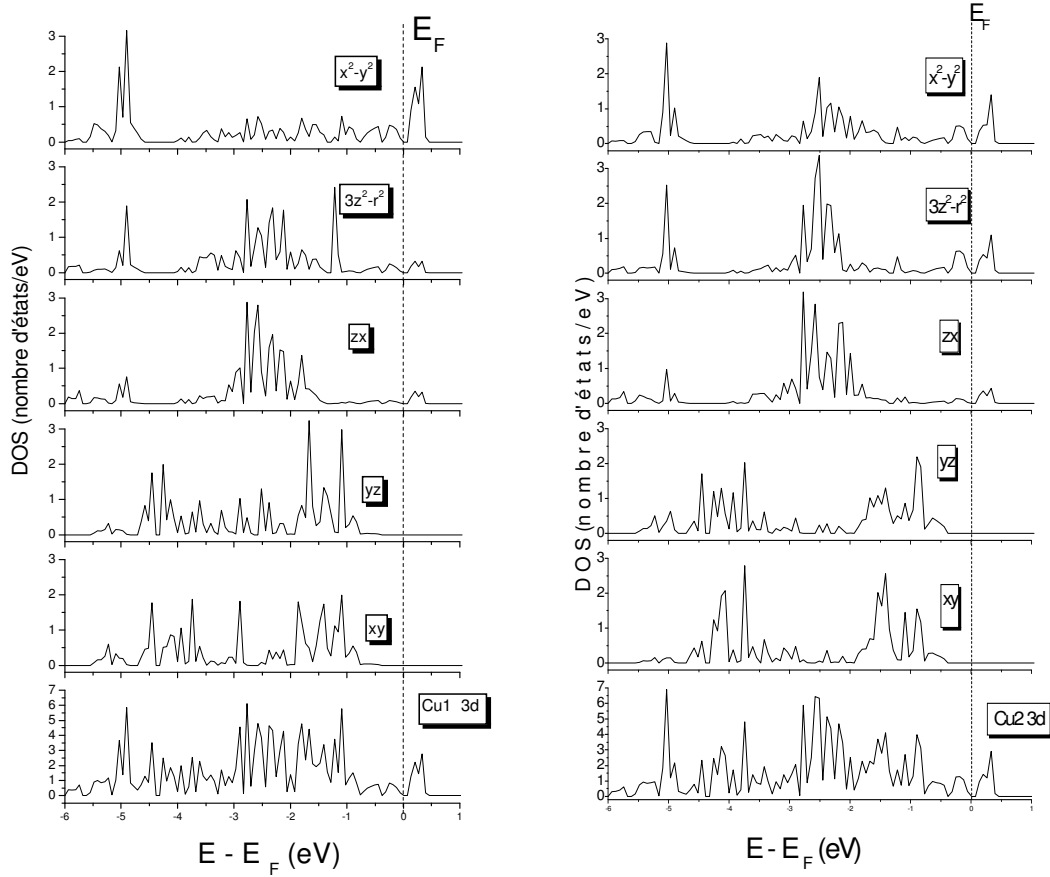


Figure III..60. Contributions partielles de différents orbitales «3d» du Cu1 et Cu2 à la densité d'état de  $YCuO_{2.5}$

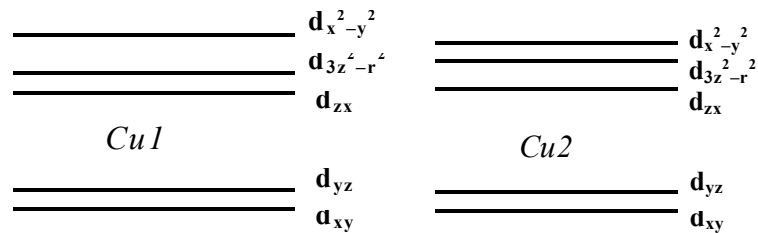


Figure III..61. Diagrammes des niveaux d'énergie des ions  $3d^9$  (Cu1, et Cu2) dans le composé  $YCuO_{2.5}$

Afin d'étudier l'évolution du niveau d'impuretés induit par l'insertion d'oxygène en excès , nous envisageons de faire des calculs de structure de bande similaires pour le composé  $YCuO_{2.66}$  en considérant la structure cristalline obtenue par nos affinements de données de diffraction de neutrons.

### III.5. Conclusions sur l'étude des composés YCuO<sub>2+δ</sub>

Comme le composé YCuO<sub>2</sub> peut cristalliser en deux types de structures : hexagonale (2H) et rhomboédrique (3R) correspondant aux groupes d'espace P6<sub>3</sub>/mmc et R $\bar{3}$ m, la principale difficulté de la synthèse a été d'isoler ces deux phases. En optimisant les conditions de synthèses nous sommes parvenus, pour la première fois, à synthétiser sous forme de poudres les composés monophasés YCuO<sub>2</sub> (2H), YCuO<sub>2</sub> (3R). Un traitement thermique sous oxygène de la phase hexagonale 2H, pratiquement exempté de fautes d'empilement, nous a permis d'obtenir le composé YCuO<sub>2.5</sub>, d'une très bonne qualité. Ensuite par traitement sous pression d'oxygène de celui-ci nous avons obtenu la phase sur-dopée YCuO<sub>2.66</sub>.

Grâce à la bonne qualité des échantillons YCuO<sub>2+δ</sub>, obtenus nous sommes aussi les premiers à avoir pu déterminer leurs structures. La structure du YCuO<sub>2.5</sub> peut être parfaitement décrite dans une cellule élémentaire orthorhombique avec les paramètres de maille reliée à la maille cristalline du composé hexagonal non-oxygéné, ( $a_0 \sim a_H \sqrt{3}$ ;  $b_0 \sim c_H$ ;  $a_0 \sim 2a_H$ ). Le groupe d'espace Pnma, a été obtenu à partir de clichés de diffraction électronique, et la structure a été déterminée ab-initio (méthodes directes, programme EXPO) à partir de données de diffraction de rayonnement synchrotron sur poudre (BM-16 à l'ESRF) puis confirmée par diffraction des neutrons sur poudre (D2B-ILL). Les oxygènes sont placés au centre de triangles de cuivre, pour former des chaînes ondulantes le long de l'axe "a". Une particularité de cette structure est la présence de cations Cu<sup>2+</sup> en coordination triangulaire. Les spectres des niveaux de cœur « 2p » et « 3s » du cuivre obtenus par XPS, montrent pour ces cations une valence de 2+, résultat qui est en accord avec les valeurs calculées par la méthode BVS.

Le composé YCuO<sub>2.66</sub> a été indexé dans la maille hexagonale  $a_H \sim \sqrt{3} a_H$ ,  $b_H \sim \sqrt{3} b_H$ ,  $c_H \sim 3c_H$ . Un modèle structural décrit dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/m, a été utilisé pour l'affinement de données de diffraction des neutrons sur poudre sur le diffractomètre haute résolution D1A à l'ILL. Par rapport à la structure de YCuO<sub>2.5</sub> les anions introduits en excès se placent au centre de triangles de cuivre afin de rejoindre les chaînes ondulantes existantes, la coordination de tous les atomes de cuivre devenant tétraédrique. Nous n'avons pas trouvé dans les plans CuO l'existence d'un ordre de charge. L'élargissement des raies de

surstructure indique que l'empilement le long de l'axe « c » de ces couches Cu-O, est légèrement désordonné. En espérant que la substitution de 5% de l'yttrium par le calcium de la phase oxydée stabilise la surstructure hexagonale nous avons synthétisé la phase  $(Y_{0.95}Ca_{0.05})CuO_{2.66}$ . Nous avons constaté que dans ce cas l'oxygène introduit en excès dans les plans de cuivre de la phase delafossite ne conduit plus à un triplement de la maille selon l'axe « c ».

Les mesures de résistivité effectuées, nous ont conduit à décrire les composé  $YCuO_{2+\delta}$  comme des isolants à localisation induite par le désordre, où la conduction se fait par sauts à portée variable entre des états localisés (Mott Variable Range Hopping). Les valeurs absolues grandes de la résistivité induites par d'effets de grains ne nous permettent pas d'avancer des conclusions sur le caractère mobile ou localisé de la charge dans le composés surdopé.

Du point de vue magnétique pour la phase orthorhombique  $YCuO_{2.5}$  nous obtenons un système unidimensionnel de spins couplés par superéchange, qui est topologiquement équivalent à un chaîne de triangles disposés en dents de scie ou chaînes de  $\Delta$ . L'ajustement de la courbe de susceptibilité mesuré avec un magnétomètre à SQUID pour  $YCuO_{2.5}$  met en évidence l'existence de deux gaps énergétiques dans le spectre d'excitations des spins. Le gap que nous obtenons à basses températures est en accord avec le spectre théorique d'excitations de spins calculé pour un chaîne isotrope. Cependant du au terme important que nous avons soustrait dans l'affinement, l'existence de ce gap reste à vérifier par d'autres mesures.

Pour le composé  $YCuO_{2.66}$ , la valence moyenne du Cu de  $\sim 2.33$ , implique l'existence de trous dans les plans Cu-O, qui sont soit localisés et désordonnés, soit mobiles. L'apparition d'un état verre de spins, mis en évidence par une différence entre les courbes de susceptibilité FC et ZFC, serait d'après nous, une indication de l'existence d'une localisation de la charge qui a également été prédite théoriquement. Afin de confirmer ces résultats, des mesures de résonance magnétique nucléaire devaient être entreprises.

Le calcul de structure électronique de  $YCuO_{2.5}$ , en utilisant le formalisme de liaisons forte LMTO, confirme l'apparition dans la bande interdite de la delafossite non-dopée de niveaux d'impuretés induits par l'insertion d'oxygène dans le triangles de cuivre.

En utilisant la méthode LDA+U nous obtenons une valeur du gap de  $\sim 0.24\text{eV}$  en très bon accord avec les mesures expérimentales. Les calculs ont montré que la contribution la plus importante à l'état proche de l'énergie de Fermi est donnée par l'orbitale 3d du Cu de type «  $x^2-y^2$  », ce qui est en accord avec le caractère unidimensionnel suivant la direction de l'axe "x" du réseau Cu-O.

## Références

1. Haas H. et Kordes E., *Z. Krist.* 129, 259 (1969).
2. Ishiguro T., Ishizawa N., Mizutani N. et Kato M., *J. Ceram. Soc. Japan* 92, 232 (1983).
3. Cava R.J., Zandbergen H.W., Ramirez A.P., Takagi H., Chen C.T., Krajewski J.J., Peck Jr W.F., Waszczak V., Meigs G., Roth R.S., Schneemeyer L.F., *J. Solids State. Chem.* 104, 437 (1993)
4. Kohler B.U., Jansen M., *Z. Anorg Allg. Chem.* 543, 73, (1986)
5. Altomare A., Burla M.C., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. et Polidori G. *J. Appl. Cryst.* 27, 842, (1995)
6. Rodriguez-Carvajal J., *Physica B* 192, 55-69 (1993)
7. Finger, Cox et Jephcoat, *J. Appl. Cryst.* 27, 892, (1994)
8. Cox D., *Powder diffraction- Methodology (cours de la formation doctorale Hercules, 1996)*
9. Galakhov V. R., Poteryaev A. I., Kurmaev E. Z., V. I. Anisimov, Bartkowski St., Neumann M., Lu Z. W. et Klein B. M., *Phys. Rev. B* 56, 8, 4584 (1997)
10. Ghijsen J., Tjeng L. H., van Elp J., Eskes H., Westerink J., Sawatzky G. A., et Czyzyk M. T., *Phys. Rev. B* 38, 11 322 (1988)
11. Isawa K., Yaegashi Y., Komatsu M., Nagano M., Sudo S., *Phys. Rev. B*, 56, 3457 (1997)
12. Mott N.F. et Davies E.A., *Electron Processes in Non-Crystalline Materials (1979)* (Berlin : Springer) et Mott N.F. *Metal-Insulator Transitions (London : Taylor and Francis)*
13. Mott N.F. *J. Non-Cryst. Solids* 1, 1 (1968)
14. Efros A.L. et Shklovskii B.J., *J. Phys. C* 8, 4c (1975)

15. Cava R.J. , Peck Jr, Krajewski J.J , Cheong S.W., Hwang H. *J. Mater. Res.* 9, No 2,314 (1994)
16. Sen D., Shasrry B.S., Walstedt R.E., Cava R.J, *Phys. Rev B* 53 , 6401 (1996)
17. Nakamura T. et Kubo K., *Phys. Rev B* 53 ,10, 6393 (1996)
18. Shastry Sriram B., Sutherland B., *Phys Rev. Lett.* 47, 13, 964 (1981)
19. Nunez-Regeiro M.D., Lacroix C., Canals B. *Phys Rev B* 54, R736(1996)
20. Lacroix C., Canals B., Nunez-Regeiro M.D., *Physica B* 230-232, 500 (1997)
21. Simon M.E., Aligia A.A., Nunez-Regeiro M.D., *Phys Rev.B* 51,15642,(1995)
22. Walstedt R.E., Cava R.J., Bell R.F., Krajewski J.J. et Perck W.F. *Phys Rev.B* 49,12369 (1994)
23. Andersen O.K., *Phys.Rev.B*, 12, 3061 (1975)
24. Hohenberg P et Kohn W, *Phys Rev.* 136, B864 (1964)
25. Benko F.A. et Koffyberg F.P., *J. Phys.Chem Solids* 45, 57 (1984)
26. Buljan A., Alemany P., Ruiz E., *J.Phys Chem B*, 103, 8060, (1999)
27. Mattheiss L.F., *Phys Rev. B* 48 18300 (1993)
28. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K., *Phys. Rev. B.* 44, 943, (1991)
29. Lichtenstein A.I., Zaanen J., Ananimov V.I., *Phys. Rev. B*, 52, R5467, (1995)
30. Van Tendeloo G., Garlea O., Darie C., Bougerol-Chaillout, C.et Bordet P. *J. Solid State Chem.* 156, 428-436 (2001)



## Chapitre IV

### Etude des composés $\text{MCuO}_{2.66}$ , $\text{M}=\text{La}$ ou $\text{Nd}$



<b>IV.1.Synthèse des composés <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math> avec M=La et Nd</b>	<b>103</b>
IV.1.a. Synthèse de la phase $\text{LaCuO}_2$	103
IV.1.b. Synthèse de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$	104
IV.1.c. Synthèse de la phase $\text{NdCuO}_2$	107
IV.1.d. Synthèse de la phase $\text{NdCuO}_{2.66}$	108
<b>IV.2.Caractérisation structurale de <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math>, M=La où Nd</b>	<b>109</b>
IV.2.a. Structure affinée du composé $\text{LaCuO}_2$ (2H)	109
IV.2.b. Etude par diffraction de rayons X de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$	110
IV.2.c. Etude par diffraction de neutrons de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$	113
IV.3.d Photoémission de niveau de cœur 2p du Cu	115
IV.2.e. Description de la structure de $\text{LaCuO}_{2.66}$	116
IV.2.f. Structure affinée du composé $\text{NdCuO}_2$	119
IV.2.g. Etude par diffraction de rayons X de la phase $\text{NdCuO}_{2.66}$	121
<b>IV.3.L'étude des propriétés physique des <math>\text{MCuO}_{2.66}</math> où M = La et Nd</b>	<b>124</b>
<b>IV.3.a. Caractérisation électrique de <math>\text{MCuO}_{2.66}</math></b>	<b>124</b>
IV.3.b. Caractérisation magnétique de $\text{LaCuO}_{2.66}$	126
-Mesures de susceptibilité	126
-Résonance électronique de spin	128
IV.3.c. Caractérisation magnétique de $\text{NdCuO}_{2.66}$	131
IV.4. Conclusions sur l'étude des composés $\text{MCuO}_{2+\delta}$ où M=La et Nd	<b>133</b>
<b>Références</b>	<b>135</b>

## IV.1. Synthèse des composés $\text{MCuO}_{2+\delta}$ où $\text{M}=\text{La}$ et $\text{Nd}$

### IV.1.a. Synthèse de la phase $\text{LaCuO}_2$

Pour synthétiser le composé  $\text{LaCuO}_2$ , nous avons utilisé la technique de réaction à l'état solide. Comme ce composé cristallise toujours dans une structure rhomboédrique de type 3R [1] on ne retrouve plus les problèmes dus aux défauts d'empilement comme dans le cas de  $\text{YCuO}_2$ . Cependant, la synthèse de  $\text{LaCuO}_2$  n'a pas été plus facile: la principale difficulté rencontrée était d'éviter la formation de la phase d'impureté  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  qui est très stable dans le même domaine de température.

L'une des méthodes employées a été la synthèse par la voie indirecte, à partir du précurseur  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Ce précurseur est difficile à obtenir car il se forme uniquement dans un intervalle de température de  $13^\circ\text{C}$  [2]. Pour le préparer nous avons utilisé un mélange d'oxydes  $\text{CuO}$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  qui a été chauffé à  $1025^\circ\text{C}$  pendant 48h sous air. Pour le réduire directement en  $\text{LaCuO}_2$ , nous avons réalisé différents traitements thermiques dans l'intervalle  $950^\circ\text{C}$  -  $1025^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ . Une autre méthode a consisté à utiliser un tube de silice scellé dans lequel on plaçait l'échantillon et une feuille de Zr utilisé comme réducteur, mais tous les essais ont montré la présence de la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

La deuxième méthode de préparation envisagée a été la voie directe. Parmi tous les traitements thermique essayés, seul le suivant a conduit à un composé  $\text{LaCuO}_2$  monophasé. Un mélange d'oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  est finement broyé puis compacté en pastilles sous une force de 10T. Les pastilles ont été placées dans un creuset cylindrique en alumine, recouvertes de poudre de même composition et le tout couvert avec une feuille d'or. Ce cylindre est placé dans un autre creuset en alumine plus grand et introduit dans un four. L'atmosphère du four est ensuite nettoyée à froid par un balayage d'argon pendant quelques heures. Ceci était nécessaire pour éliminer la présence de traces d'oxygène qui ont comme conséquence la formation de l'impureté  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les échantillons ont ensuite été chauffés à  $950^\circ\text{C}$  sous argon pendant 15h. Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X montrent la formation d'une phase propre et bien cristallisée (Figure IV.2).



Figure IV.1. Traitement thermique suivi pour obtenir la phase  $\text{LaCuO}_2$

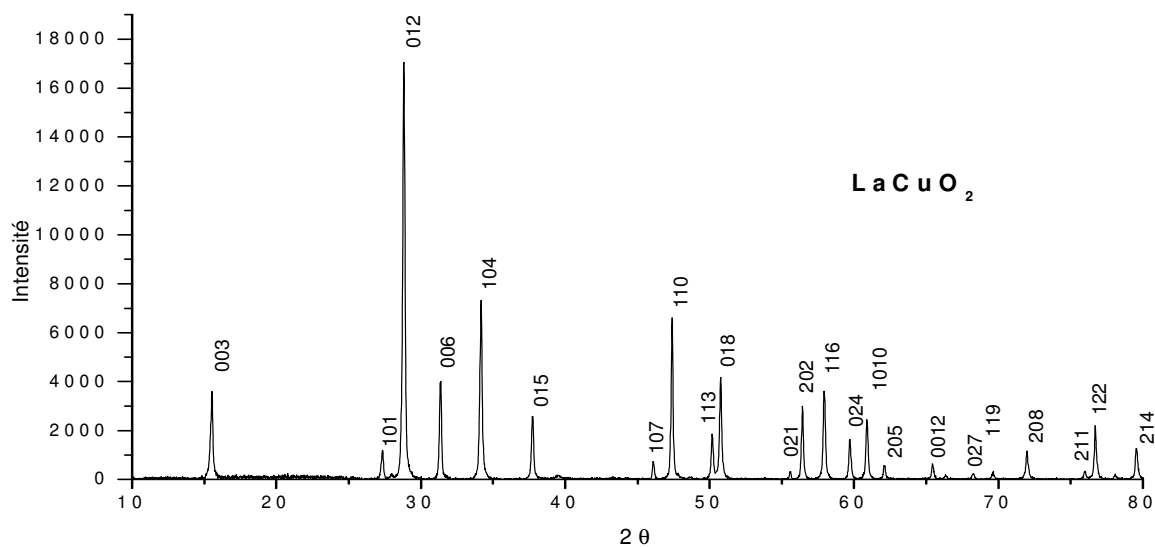


Figure IV.2. Diffractogramme de rayons X enregistré pour la phase  $\text{LaCuO}_2$

#### IV.1.b. Synthèse de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$

L'obtention de la phase  $\text{LaCuO}_{2+\delta}$  par traitement d'oxydation a été beaucoup plus difficile que dans le cas de  $\text{YCuO}_2$ . La courbe d'ATG enregistrée (Figure IV.3) montre que si l'on chauffe lentement le produit  $\text{LaCuO}_2$  sous  $\text{O}_2$ , au-dessus de  $300^\circ\text{C}$ , la masse du produit commence à augmenter.

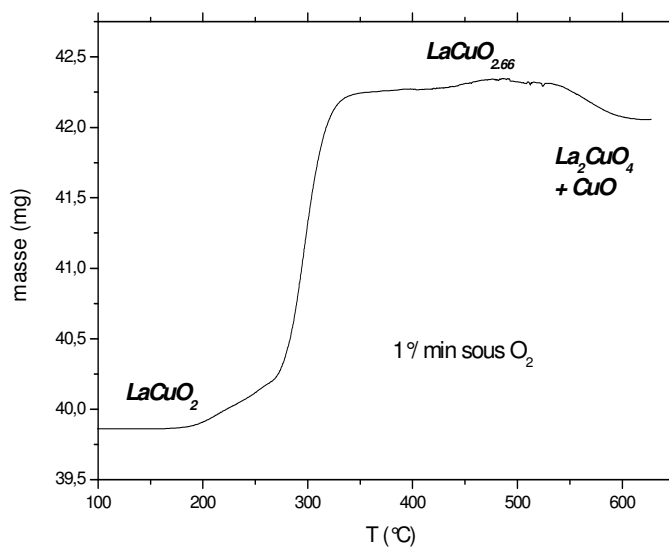


Figure IV.3. Courbe ATG qui montre l'évolution de la masse de  $\text{LaCuO}_{2+\delta}$ , chauffé sous  $\text{O}_2$

L'analyse de rayons X sur la poudre révèle un changement en une phase superoxydée. La teneur en oxygène calculée en utilisant les données d'analyse thermogravimétrique, donne une valeur maximale de 2.68 / U.F. ( $\pm 0.03$ ) autour de la température de 480°C. Si l'on chauffe au delà de  $\approx 500^\circ\text{C}$ , le produit se décompose en  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{CuO}$ .

Pour synthétiser le composé superoxydé  $\text{LaCuO}_{2+\delta}$ , nous avons utilisé les résultats d'ATG en essayant différentes températures pour le traitement thermique sous oxygène. Tous les essais dans l'intervalle de température 400-500°C ont conduit à des phases désordonnées, comme reporté par Cava et collab. [3]. Les pics larges, comme on le voit dans le diagramme de diffraction de la Figure IV.4, peuvent être dus à un désordre de l'oxygène additionnel, à un désordre partiel des cations ou à des fautes d'empilement.

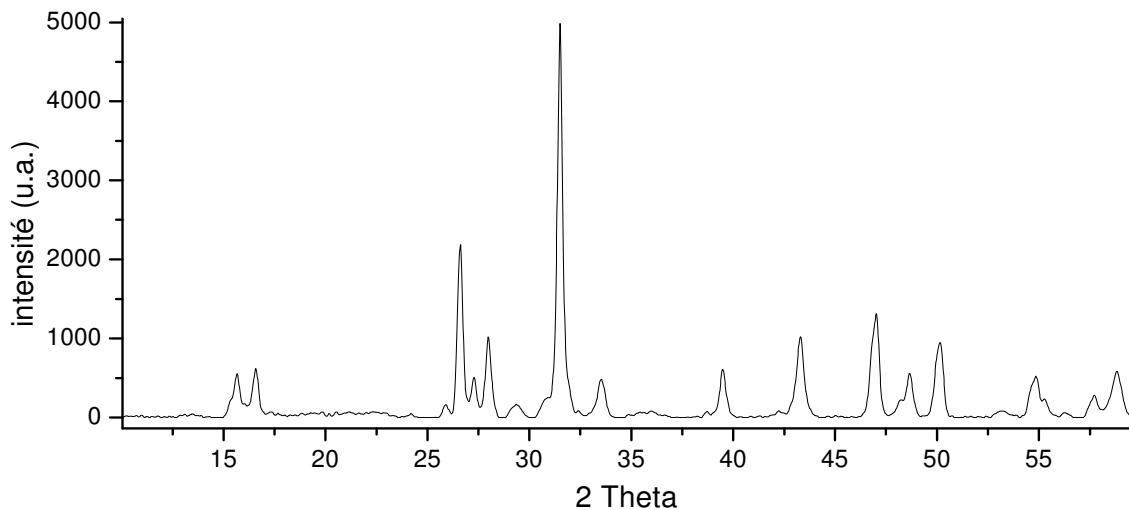


Figure IV.4. Diffractogramme de rayons X qui révèle la présence de défauts dans la phase  $\text{LaCuO}_{2+\delta}$

Nous avons obtenu des résultats différents pour les oxydations effectuées à des températures plus basses, les diagrammes de diffraction montrant alors des produits mieux ordonnés. Nos expériences montrent également que pour éviter la formation des défauts, il faut réaliser des traitements thermiques de longue durée. La synthèse du composé superoxydé  $\text{LaCuO}_{2.66}$  (Figure IV.5) a été faite à une température de 280°C, pendant quatre jours, sous atmosphère d'oxygène.

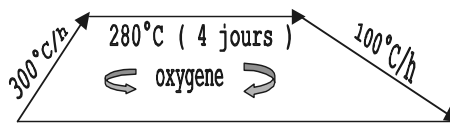


Figure IV.5. Traitement thermique suivi pour obtenir la phase  $\text{LaCuO}_{2.66}$

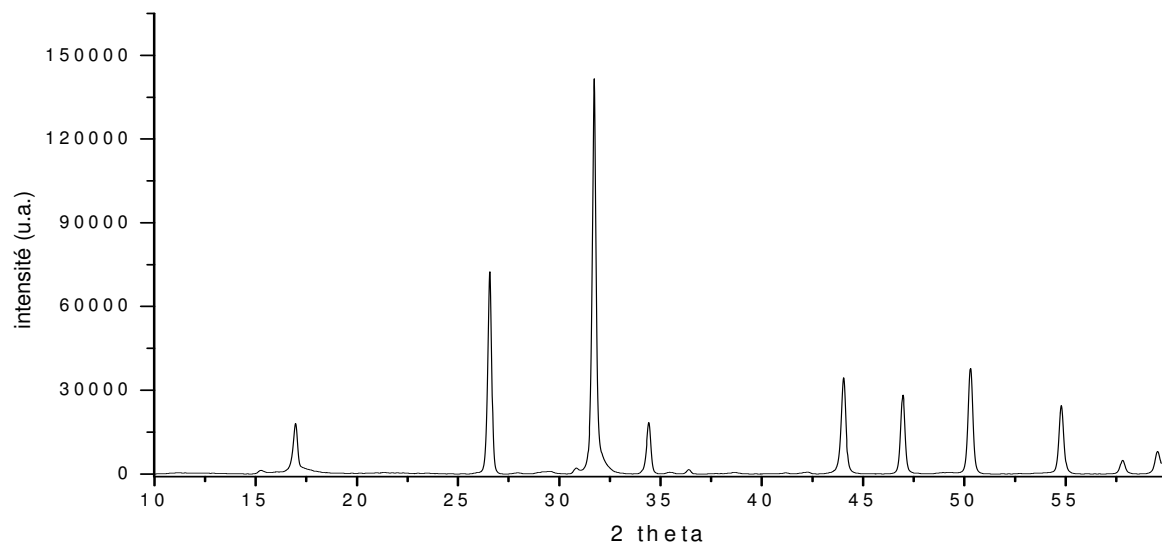


Figure IV.6. Diffractogramme de rayons X enregistré pour la phase  $\text{LaCuO}_{2.66}$ .

La teneur en oxygène a été mesurée par analyse thermogravimétrique, en suivant la perte de poids pendant la décomposition de  $\text{LaCuO}_{2.66}$  sous atmosphère réductrice d'argon hydrogéné ( Figure IV.7.).

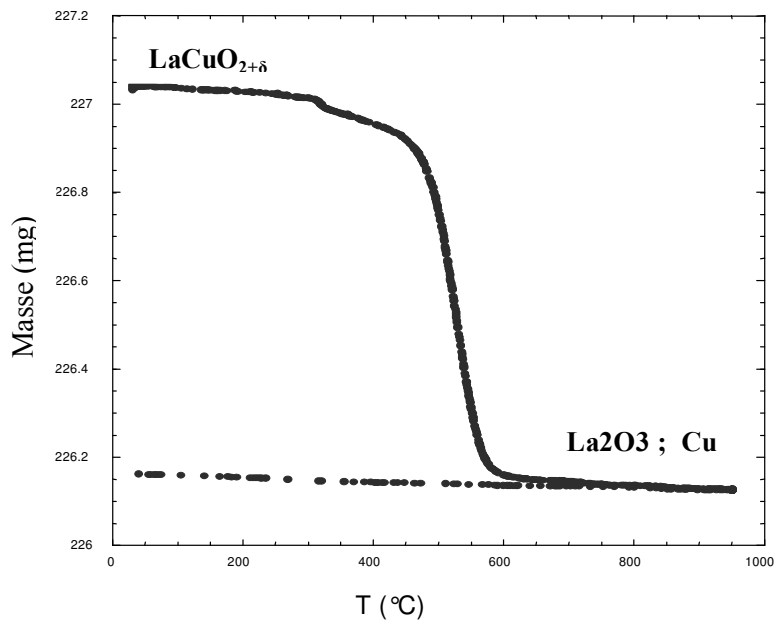


Figure IV.7. Courbe d'ATG qui révèle l'évolution de la masse de l'échantillon pendant la décomposition :  $\text{LaCuO}_{2+\delta} \rightarrow 0.5 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cu} + 0.5(\delta+0.5)\text{O}_2$

### IV.1.c. Synthèse de la phase NdCuO<sub>2</sub>

La synthèse de M<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (avec M = Pr, Nd, Sm, Eu) a été effectuée par K. Isawa et collab.[4] en utilisant la technique de réaction à l'état solide à partir de M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>O, dans un four sous vide ( $4 \times 10^{-6}$  Torr), dans l'intervalle de température 900°C-1075°C.

La méthode de préparation que nous avons utilisée est également une réaction directe entre les oxydes. Le mélange de Cu<sub>2</sub>O et Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme d'une poudre finement broyée a été placé dans un creuset cylindrique en alumine recouvert d'une feuille d'or. Afin d'éviter la formation de Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> l'atmosphère dans le four est nettoyée à froid, en balayant par l'argon pendant quelques heures. Les échantillons ont ensuite été chauffés à 850°C sous argon pendant 30h. Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X, présenté dans la figure ci-dessous, montre la formation d'une phase majoritaire de type delafossite mais aussi la présence de quelques pics correspondants à Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

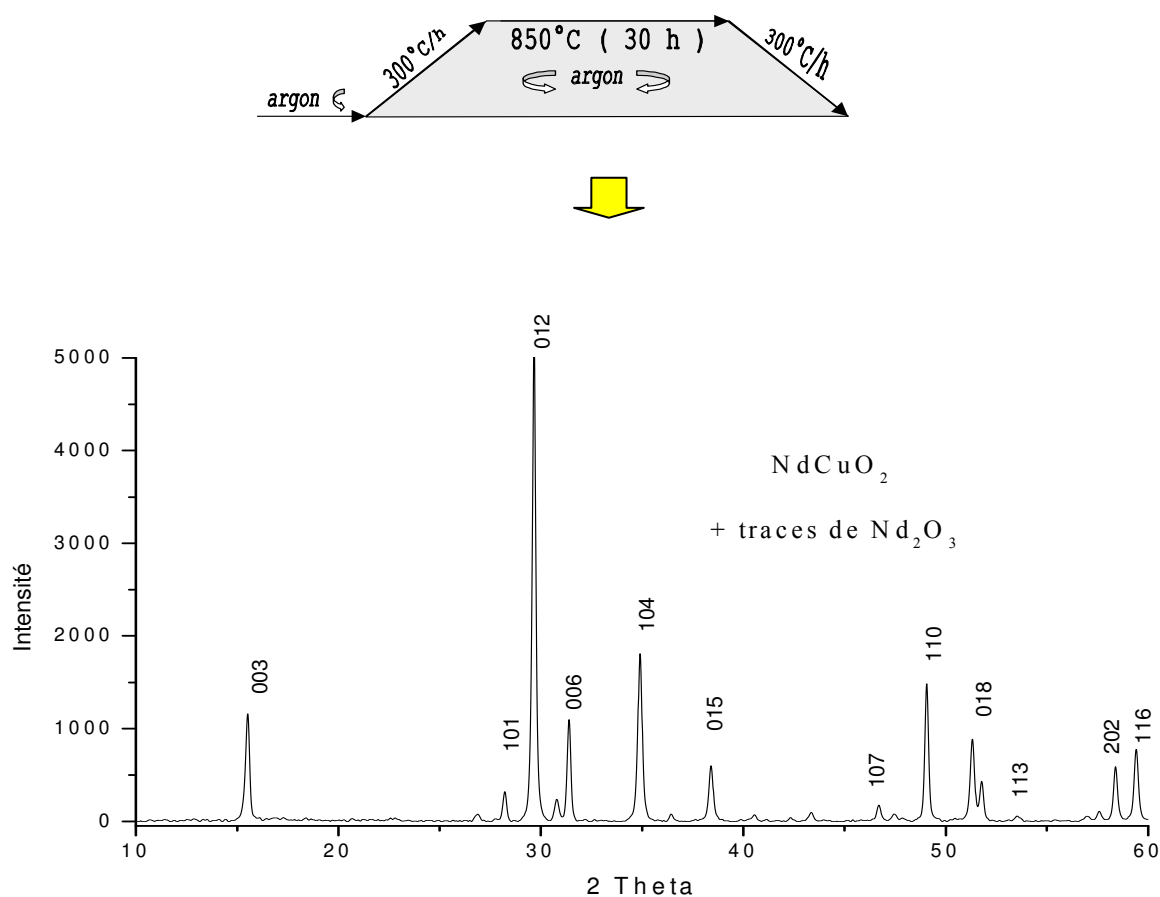


Figure IV.8. Traitement thermique suivi pour obtenir la phase NdCuO<sub>2</sub> et diffractogramme de rayons X enregistré

#### IV.1.d. Synthèse de la phase $\text{NdCuO}_{2.66}$

De même que pour le composé  $\text{LaCuO}_2$ , l'obtention de la phase dopée en oxygène a été assez difficile. Les études précédentes [4] montraient pour  $\text{NdCuO}_2$  que les traitements thermiques sous oxygène conduisaient à des phases avec des défauts structuraux et ceci rendait impossible la détermination exacte de la structure. Alors, nous avons fait différents essais d'oxydation à des températures comprises entre 200°C et 400°C.

Au dessus de 200°C, nous constatons l'apparition de la phase oxydée mais la phase non oxydée reste toujours majoritaire. Par contre, au-dessus de 300°C, le diagramme de diffraction montre la présence de pics larges, probablement dus à un désordre de l'oxygène additionnel ainsi qu'à un désordre partiel des cations. Le meilleur résultat parmi tous les essais a été obtenu après l'oxydation à 250°C pendant trois jours suivit par un refroidissement lent à 50°C/h. Le diagramme de diffraction pour cette phase, est représenté dans la Figure IV.9.

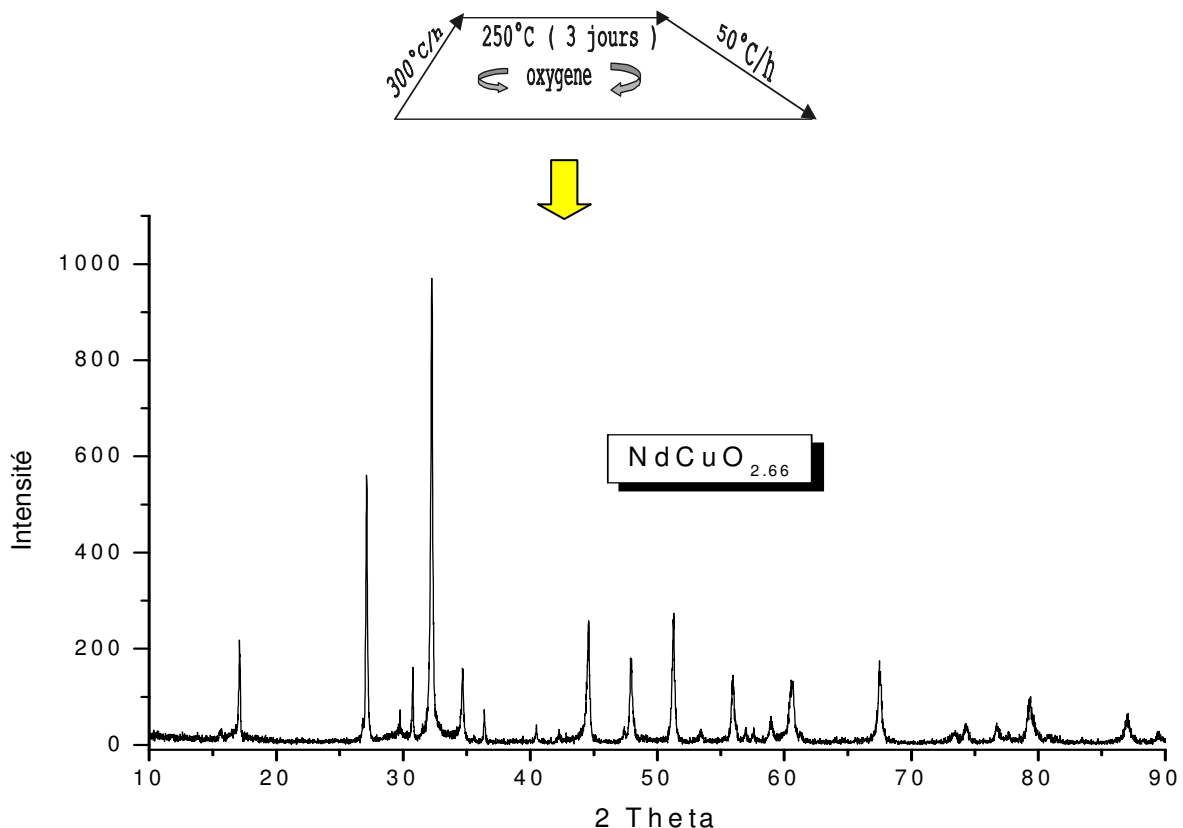


Figure IV.9. Traitement thermique suivi pour obtenir la phase  $\text{NdCuO}_{2.66}$  et spectre de rayons X correspondant.

## IV.2. Caractérisation structurale de

### MCuO<sub>2+δ</sub>, M= La ou Nd

#### IV.2.a. Structure affinée du composé LaCuO<sub>2</sub>

Les paramètres structuraux du composé LaCuO<sub>2</sub>, ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme « fullprof » [5] en utilisant des données de diffraction de neutron collectées sur le diffractomètre haute résolution D2B à ILL. Nous avons pris pour départ le modèle structural proposé par Haas et al. [1] avec les atomes La, Cu et O sur les sites 3b, 3a et respectivement 6c du groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Dans notre affinement, on a pris en compte les intensités dans l'intervalle  $2\theta = 10-150^\circ$ . Etant données les faibles sections efficaces d'absorption des éléments contenus dans notre échantillon, nous n'avons pas fait de correction d'absorption. Pour l'affinement, le profil de raie a été approché par une fonction de pseudo-Voigt et le bruit de fond a été décrit par un polynôme de degré six. Les taux d'occupation ont été fixés aux valeurs nominales. Les paramètres structuraux obtenus après l'affinement de Rietveld et les distances interatomiques correspondantes, sont présentés dans le tableau IV.1 et IV.2.

*Paramètres de maille :  $a=3.8326(4) \text{ \AA}$ ,  $c=17.0975(9) \text{ \AA}$  ;*

*Group d'espace:  $R\bar{3}m$  ;*

Atome	Site	B <sub>iso</sub>	Position		
		( $\text{\AA}^2$ )	x	y	z
La	3b	0.645(15)	0	0	1/2
Cu	3a	1.130(18)	0	0	0
O	6c	0.851(16)	0	0	0.10572(4)

*Tableau IV.1. Paramètres structuraux affinés pour le composé LaCuO<sub>2</sub>*

Liaison	Distances ( $\text{\AA}$ )
La – O (6 X)	2.4459(4)
Cu – O (2 X)	1.8076(9)

*Tableau IV.2. Les distances interatomiques calculées pour LaCuO<sub>2</sub>*

Les facteurs de mérite obtenus sont  $\chi^2 : 5,402$  ;  $R_{wp} = 10.80$  ,  $R_{Bragg} : 3.17 \%$ . Dans la figure ci-dessous nous mettons en évidence la qualité d'affinement en présentant les diagrammes observé, calculé et leur différence.



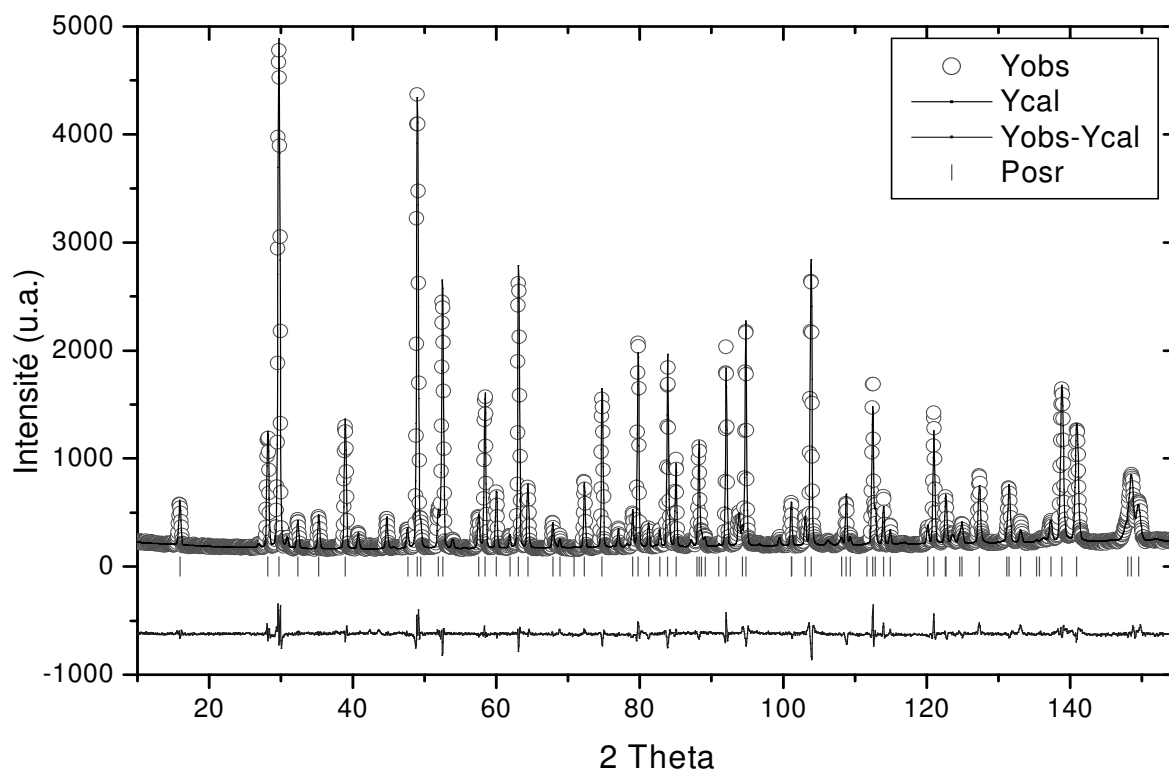


Figure IV.10. Diffractogramme de poudre aux neutrons et résultat de l'affinement de Rietveld pour le composé  $\text{LaCuO}_2$

#### **IV.2.b. Etude par diffraction de rayons X de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$**

Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X, peuvent être indexés dans une maille hexagonale avec les paramètres :  $a_H = 6.690 \text{ \AA}$ ;  $c_H = 10.396 \text{ \AA}$ . On constate une différence assez appréciable par rapport au paramètre de maille c, reporté dans [1] où  $a_H = 6.677 \text{ \AA}$ ;  $c_H = 10.71 \text{ \AA}$ , due probablement au fait que nos produits sont mieux ordonnés. Cette cellule élémentaire est reliée à la maille cristalline du composé rhomboédrique non-oxygéné  $\text{LaCuO}_2$  de manière que  $a_H \approx \sqrt{3} a_R$ ;  $b_H \approx \sqrt{3} b_R$  et  $c_H \approx 2/3 c_R$ . On peut remarquer tout de suite que l'empilement d'atomes suivant l'axe c est changé après oxydation, mais aussi que la longueur de cet axe est beaucoup plus petite que dans le cas de  $\text{YCuO}_{2.50}$  (2H) ( $c_H = b_o = 11.2160 \text{ \AA}$ ) malgré le fait que le rayon ionique de  $\text{La}^{3+}$  soit plus grand que celui de  $\text{Y}^{3+}$ . Cette dernière observation suggère que la distribution des cations de cuivre et de l'oxygène intercalé dans les plans de cuivre, est considérablement différente dans ces deux matériaux.

Afin de vérifier les hypothèses émises ci-dessus, nous avons essayé un premier affinement en considérant un modèle de surstructure hexagonale (pris en compte par Mattheiss dans le calcul de structure électronique [6]) où l'empilement des atomes le long la direction [001] est le même que dans la delafossite de type 2H ( $\text{YCuO}_2$ ) et l'oxygène en excès se place au centre de triangles de cuivre comme dans la Figure IV.11.

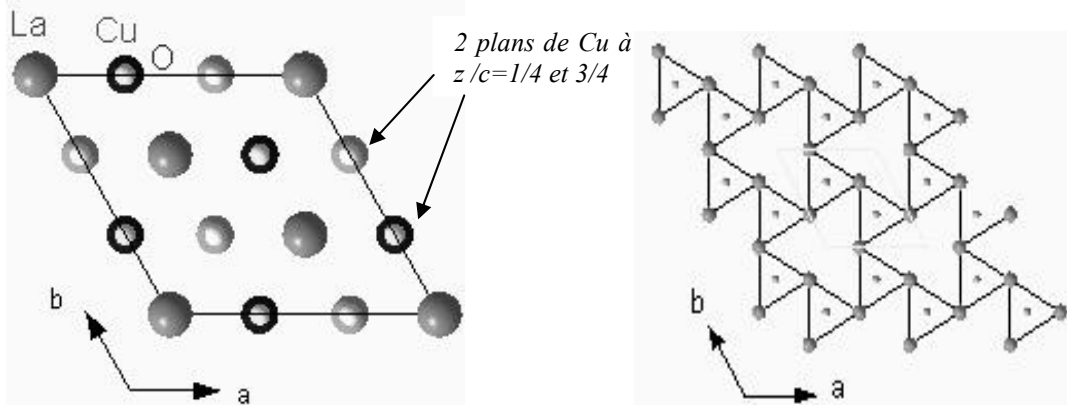


Figure IV.11. Projection suivant l'axe  $c$  pour un modèle structural qui présente un empilement de type 2H et le réseau triangulaire d'atomes de cuivre obtenu.

La carte de Fourier différence pour le plan Cu-O (Figure IV.12), obtenue en fin d'affinement, met en évidence de forts pics négatifs correspondant aux positions des atomes de cuivre introduits dans le modèle, démontrant que ces cations ne restent pas dans les positions de la structure delafossite d'origine et que le modèle choisi est faux.

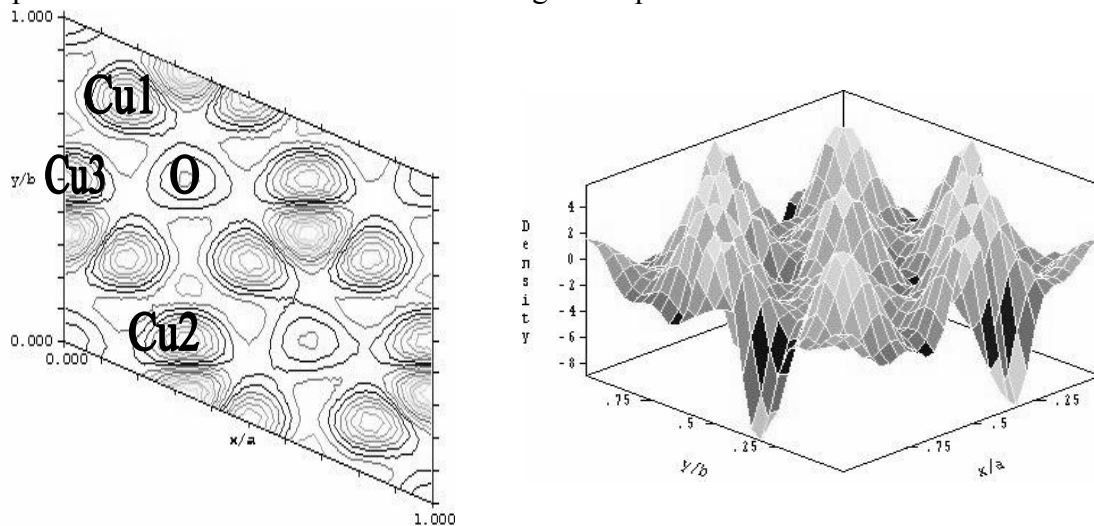


Figure IV.12. Carte de Fourier différence du plan Cu-O à la cote  $z=1/4$  pour le modèle structural de type 2H.

De plus, la même carte nous suggère trois différents sites possibles pour le Cu, marqués dans la Figure IV.12, par Cu1, Cu2 et Cu3. Par contre pour les plans de « La » nous n'avons pas remarqué de pics importants sur la carte  $F_o-F_c$ . En tenant compte de ces

observations divers modèles structuraux compatibles avec la maille hexagonale peuvent être alors envisagés et tous ont été successivement testés.

Finalement, la seule description conduisant à un accord satisfaisant correspond à une structure décrite par le groupe d'espace  $P\bar{3}1c$  avec le « La » dans les sites "2b" (0, 0, 0) et "4f" (1/3, 2/3, z~0.5), le « Cu » en "6h" (x~0.83, -x, 1/4), correspondant à la position Cu1 de la figure ci-dessus, et respectivement les anions d'oxygène dans les positions générales "12i" (x~0.0, y~0.66, z~0.39) et les positions spéciales "2d" (2/3, 1/3, 1/4) et "2a" (0, 0, 1/4). Ces positions ont été introduites comme modèle de départ pour l'affinement de Rietveld, sur les données enregistrées avec le diffractomètre à rayons X, Bruker D8 du laboratoire. Au début, tous les sites ont été supposés pleins, et seuls les paramètres de profil, les positions des atomes et les facteurs thermiques isotropes ont été affinés mais le résultat d'affinement n'a pas été satisfaisant. On s'est aperçu que l'introduction des deux autres positions "6h" (x, -x, 1/4), pour le cuivre Cu2 et Cu3 avec x~0.16 et respectivement x ~0.5, observées précédemment sur la carte Fourier différence (Figure IV.12), et impliquant la présence d'un oxygène supplémentaire sur la position "2c" (1/3, 2/3, 1/4), mènent à une amélioration considérable de l'affinement, à condition de considérer que ces sites sont désordonnés et d'affiner leurs taux d'occupation. Dans le Tableau IV.3 nous montrons les paramètres structuraux obtenus après l'affinement final de données de diffraction de rayons X.

Paramètres de maille :  $a=6.6941(2)\text{Å}$ ,  $c=10.4157(3)\text{Å}$ ; Group d'espace:  $P\bar{3}1c$  ;

Atom	site	x	y	z	B <sub>iso</sub>	N.at./F.U
La1	2b	0	0	0	0.6(3)	0.3333
La2	4f	1/3	2/3	0.4902(4)	0.5(2)	0.6666
Cu1	6h	0.830(1)	0.169(1)	1/4	1.0( 2)	0.56(1)
Cu2	6h	0.169(1)	0.830(1)	1/4	1.0( 2)	0.24(1)
Cu3	6h	0.500(4)	0.499(4)	1/4	1.0( 2)	0.18(1)
O1	12i	1.000(6)	0.682(5)	0.397(1)	1.00	2.000
O2	2d	2/3	1/3	1/4	1.00	0.252(6)
O3	2a	0	0	1/4	1.00	0.263(2)
O4	2c	1/3	2/3	1/4	1.00	0.063(6)

$\chi^2$  : 2.39;  $R_{\text{Bragg}}$  : 7.00;  $R_{\text{F}}$  : 7.07

Tableau IV.3. Les paramètres structuraux obtenus par affinement de Rietveld de données de diffraction de rayons X, pour  $\text{LaCuO}_{2.66}$

Tous les paramètres de positions atomiques et les occupations de sites des atomes des plans de cuivre ont été affinés mais les facteurs thermiques isotropes pour les anions ont été fixés. Les profils de raies ont été décrits avec une fonction de pseudo-Voigt de type Thomson-Cox-Hastings. La Figure IV.13 montre les diffractogrammes observé, calculé et leur différence.

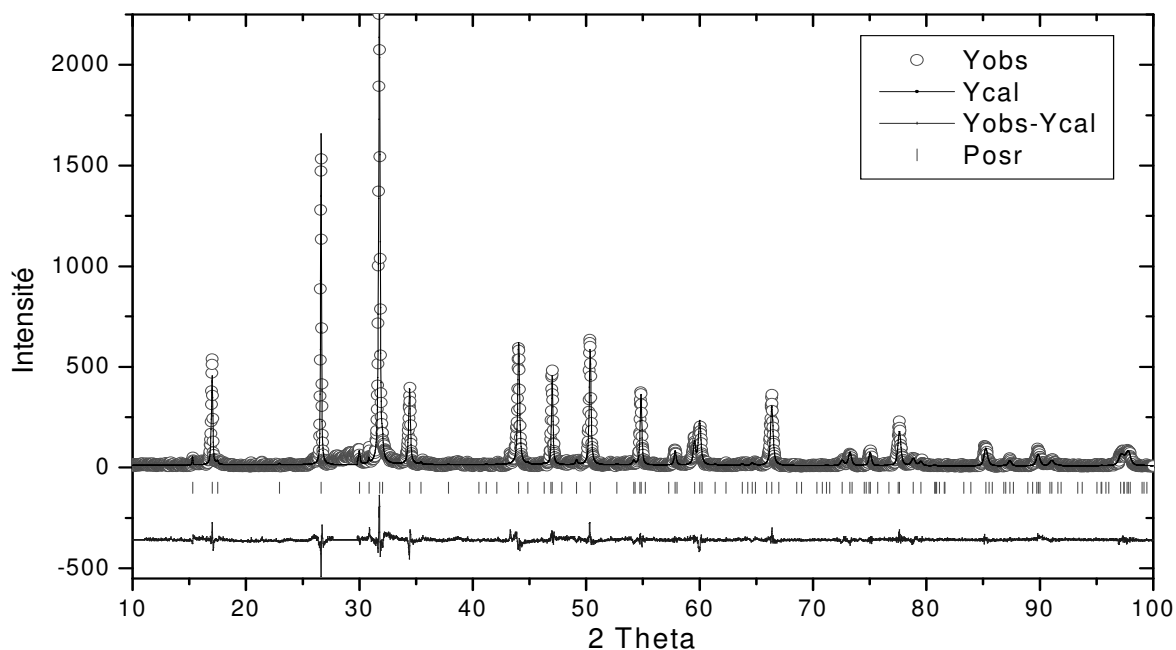


Figure IV.13. Diffractogramme de poudre aux rayons X pour  $\text{LaCuO}_{2.66}$  et le résultat de l'affinement de Rietveld

#### **IV.2.c. Etude par diffraction de neutrons de la phase $\text{LaCuO}_{2.66}$**

Le modèle structural obtenu ci-dessus a été pris en compte ensuite, pour l'affinement d'une diagramme de diffraction neutronique. Les données ont été collectées à la température ambiante sur le diffractomètre de haute résolution D2B à l'ILL. L'échantillon était positionné dans le faisceau monochromatique de neutrons de longueur d'onde  $\lambda = 1.593\text{\AA}$  dans un cylindre de vanadium afin de minimiser les signaux parasites. Le bruit de fond a été approximé par un polynôme de degré six et les profils de raies ont été décrits avec une fonction de pseudo-Voigt de type Thomson-Cox-Hastings incluant les effets d'élargissement de raies anisotropes. Les paramètres de positions et les facteurs thermiques isotropes ainsi que les taux d'occupation des atomes de cuivre et d'oxygène des plans de cuivre ont été affinés. Les facteurs thermiques isotropes des atomes de cuivre et

respectivement d'oxygène des plans ont été contraints à rester égaux. Les résultats de l'affinement sont très voisins de ceux obtenus aux rayons X pour le même modèle.

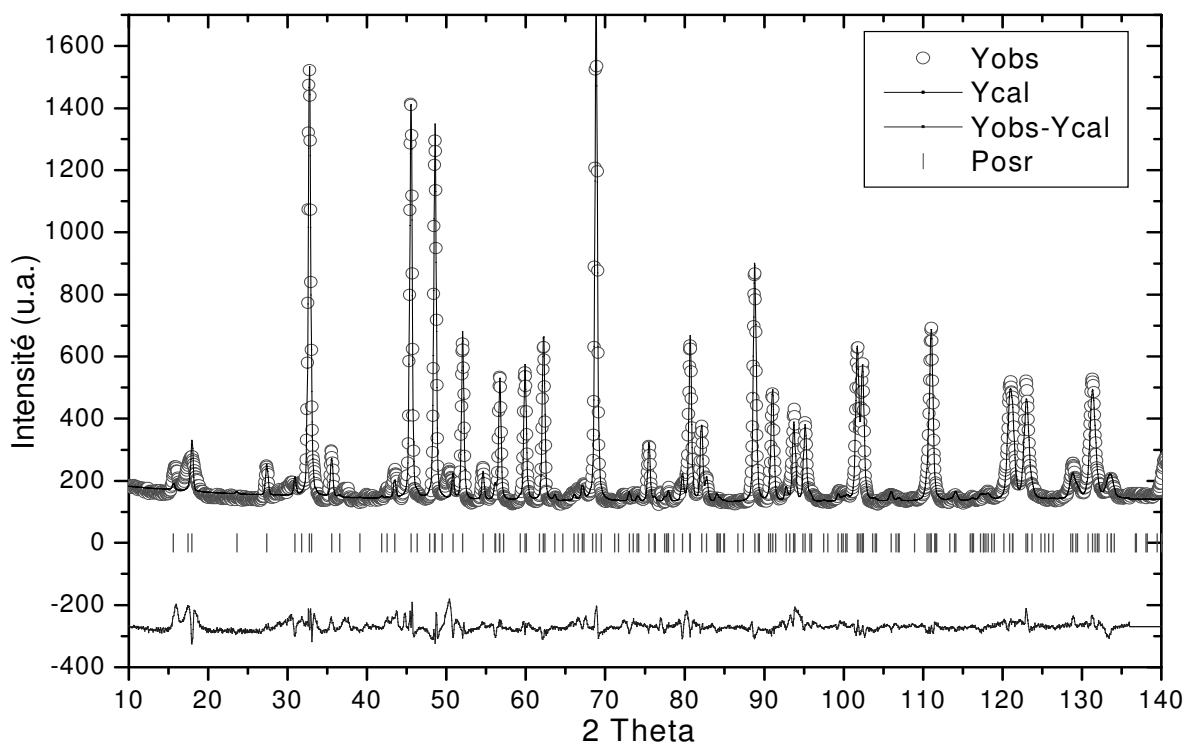


Figure IV.14. Diffractogramme de poudre aux neutrons obtenu sur D2B à l'ILL pour le composé  $\text{LaCuO}_{2.66}$  et le résultat de l'affinement de Rietveld.

Paramètres de maille :  $a=6.69461(7)\text{Å}$ ,  $c=10.39967(2)\text{Å}$ ; Groupe d'espace:  $P\bar{3}1c$  ;

Atom	site	x	y	z	$B_{\text{iso}}$	N.at./F.U
La1	2b	0	0	0	0.4(2)	0.3333
La2	4f	1/3	2/3	0.4937(5)	0.6(1)	0.6666
Cu1	6h	0.834(2)	0.165(2)	1/4	0.2(1)	0.56(1)
Cu2	6h	0.165(2)	0.834(2)	1/4	0.2(1)	0.06(1)
Cu3	6h	0.5006(5)	0.4993(5)	1/4	0.2(1)	0.31(2)
O1	12i	0.9872(8)	0.666(2)	0.3987(3)	0.6(6)	2.000
O2	2d	2/3	1/3	1/4	0.1(1)	0.25(1)
O3	2a	0	0	1/4	0.1(1)	0.26(1)
O4	2c	1/3	2/3	1/4	0.1(1)	0.06(1)

$R_p$  : 20.5;  $R_{wp}$  : 19.4;  $R_{exp}$  : 5.12;  $\chi^2$  : 14.3;  $R_{Bragg}$  : 9.71;  $R_f$  : 9.06

Tableau IV.4. Les paramètres structuraux obtenus par affinement de Rietveld de données de diffraction de neutrons, pour  $\text{LaCuO}_{2.66}$

La précision des résultats est cependant limitée par la qualité du diffractogramme neutrons, (Figure IV.14) qui présente de forts élargissements anisotropes de pics dus probablement à l'existence de défauts structuraux. La courbe différence (observée-calculée) est représentée en bas du graphique.

Dans le Tableau IV.4 nous présentons les paramètres structuraux obtenus après l'affinement de Rietveld. Les principales distances interatomiques et les valences calculées par la méthode BVS sont montrés dans le Tableau IV.5. Les valences ont été calculé pour tous les coordinations auxquelles les cations peuvent s'adapter.

La1-O1 (6X)	2.433(7)	La2-O1 (3X)	2.516(9)	Cu1-O1 (2X)	1.86(8)	Cu2-O1 (2X)	1.934(9)	Cu3-O1 (2X)	1.93(9)
-O3 (2X)	2.5999(1)	-O1 (3X)	2.457(9)	- O2	1.94(1)	-O2	3.34(1)	- O2	1.92(1)
		-O2	2.665(5)	- O3	1.92(1)	-O3	1.92(1)	- O3	3.34(1)
		-O4	2.534(5)	- O4	3.34(1)	-O4	1.94(1)	- O4	1.93(1)

Cations	La1	La2	Cu1	Cu2	Cu3
Valence	<b>+3.58</b> (coord. 8)	<b>+3.20</b> (coord. 8)	<b>+2.23</b>	<b>+2.01</b>	<b>+2.01</b>
	<b>+2.96</b> (coord. 6)	<b>+2.94</b> (coord. 7)	(coord. 4)	(coord. 4)	(coord. 4)
		<b>+2.57</b> (coord. 6)			

Tableau IV.5. Les distances interatomiques et les valences calculées pour  $\text{LaCuO}_{2.66}$

#### IV.2.d. Photoémission de niveau de cœur 2p du Cu

Dans la spectroscopie X de photoémission (XPS) l'énergie cinétique du photoélectron indique le niveaux de cœur d'où l'électron a été arraché, donc implicitement l'espèce atomique sondée. Une faible déviation de l'énergie de liaison d'un électron dans un atome d'un composé complexe par rapport à celle observée pour un atome neutre isolé, nous renseigne sur le potentiel chimique et/ou l'état de valence de cet atome dans le composé.

Le spectre correspondant au niveau de cœur 2p du Cu a été enregistré afin d'obtenir des informations sur l'état de valence de cuivre dans  $\text{LaCuO}_{2.66}$ . Les résultats sont

présentés dans la Figure IV.15. en comparaison avec les spectres obtenues pour  $\text{YCuO}_{2.5}$  et  $\text{CuO}$ , pour lesquels la valence du cuivre est +2.

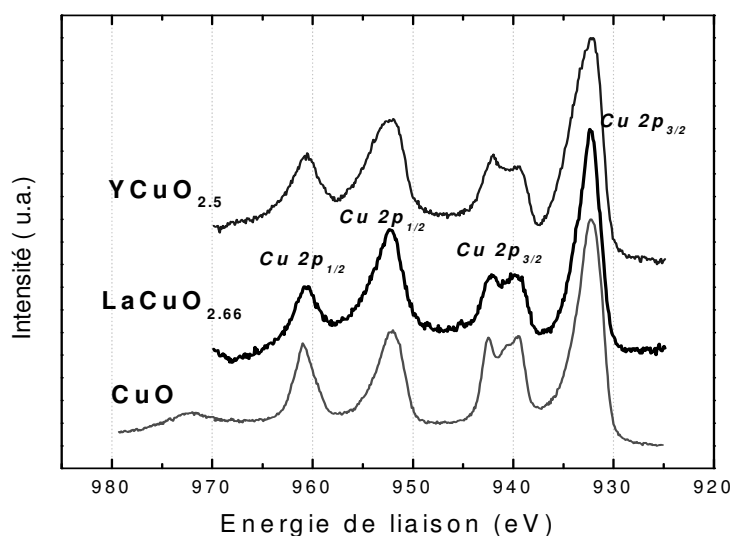


Figure IV.15. Spectres de niveaux de cœur 2p du Cu

Comme le montre la figure ci-dessus, la ligne 2p de Cu dans composé  $\text{LaCuO}_{2.66}$  est identique avec celles enregistrées pour  $\text{CuO}$  [7]. Nous remarquons la présence des pics dus à l'état avec transfert de charges «  $2p^53d^{10} L^{-1}$  » et également des pics satellites correspondant à l'état «  $2p^53d^9$  ».  $L^{-1}$  dénote l'existence d'un trou dans la bande p de « O » du au transfert de charge. On pourrait en déduire que les ions de cuivre se trouvent dans le même état de valence 2+ dans ces trois produits, mais des mesure complémentaires devront être faite pour pouvoir conclure. A cause de son recouvrement dans le bruit de fond du spectre, la ligne de niveau de cœur « 3s » du Cu, qui pourrait apporter de l'information sur l'existence d'un moment magnétique sur le site de cuivre, n'a pas été analysée.

#### IV.2.e. Description de la structure de $\text{LaCuO}_{2.66}$

Au vu de ces résultats on peut conclure que l'introduction des anions d'oxygène dans les couches de cuivre entraîne une profonde modification par rapport à la structure de  $\text{LaCuO}_2$ . Dans  $\text{LaCuO}_2$ , les atomes des deux plans d'oxygène entourant le plan de cuivre sont en vis-à-vis, conduisant à une coordination linéaire O-Cu-O du cuivre, les liaisons étant parallèles à l'axe c. Du fait du passage à la symétrie trigonale dans  $\text{LaCuO}_{2.66}$ , ces deux plans d'oxygène sont tournés de  $\sim 30^\circ$  l'un par rapport à l'autre, et les liaisons O-Cu-O

correspondantes sont maintenant inclinées le long de l'axe c. A partir de l'arrangement de ces atomes d'oxygène, il existe pour le cuivre trois positions géométriquement équivalentes. Ces trois positions sont occupées par les trois cations Cu1, Cu2 et Cu3 observés dans notre affinement. Au vu des distances interatomiques entre ces cations, ces trois positions sont mutuellement exclusives, ce qui conduit à l'existence de trois types de plans de cuivre (un pour chacune de trois positions Cu1, Cu2 et Cu3), ayant le même arrangement, mais décalés les uns par rapport aux autres par des translations d'origine de vecteur  $(1/3 -1/3 0)$  (voire Figure IV.17). Ceci conduit à un désordre d'empilement le long de l'axe c, caractérisé notamment par l'élargissement des pics de diffraction neutronique, ou la diffusion observée par diffraction électronique. Dans chacun de ces plans, les cations de cuivre sont arrangés selon des triangles mettant en commun des sommets, constituant un réseau de « kagomé ». Il est important de remarquer que les distances Cu-Cu dans ces triangles valent  $\sim 3.35 \text{ \AA}$ , à comparer à la valeur de  $\sim 3.83 \text{ \AA}$  pour les distances Cu-Cu dans  $\text{LaCuO}_2$ .

Les triangles de cations de cuivre sont centrés par les atomes d'oxygène supplémentaires. Les plans sont donc constitués des atomes Cu1, O2, O3, ou Cu2, O3, O4 ou Cu3, O4, O2. Avec ces anions d'oxygène additionnels, la coordination de Cu1, Cu2 ou Cu3 devient un carré déformé et incliné par rapport à l'axe c, avec deux anions d'oxygène dans le plan de cuivre et des autres deux (O1) placés en dessous et dessus (Figure IV.16). Ces carrés sont liés par les sommets dans le plan de cuivre, chaque oxygène de ce plan appartenant à trois carrés à peu près mutuellement perpendiculaires entre eux.

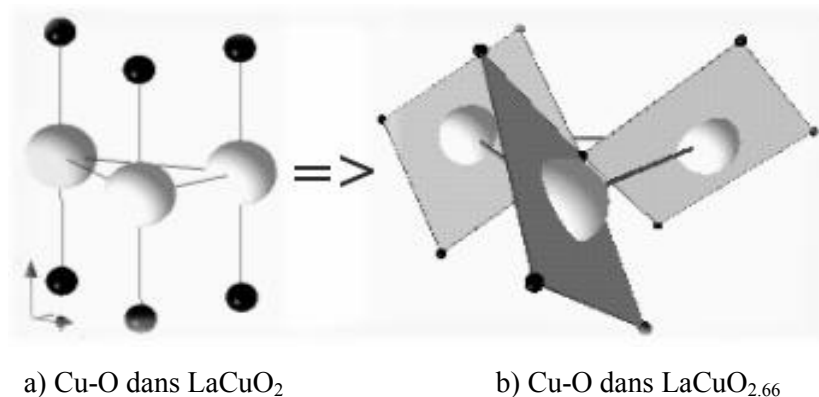


Figure IV.16. La modification de l'environnement du cuivre après l'insertion d'oxygène

Les trois configurations des plans Cu-O, et le réseau « kagomé » presque régulier et plat par symétrie, que chacune constitue, sont représentées dans la Figure IV.17. Les valeurs des facteurs d'occupations pour le cuivre et l'oxygène des plans, obtenues par l'affinement de Rietveld des données de diffraction des neutrons, sont légèrement



inférieures aux valeurs nominales correspondant à la stoechiométrie  $\text{LaCuO}_{2.66}$ . Cependant elles correspondent assez bien à un rapport de 2/3 entre anions d'oxygène et cations de cuivre. La différence peut probablement être attribuée à la mauvaise prise en compte du désordre d'empilement.

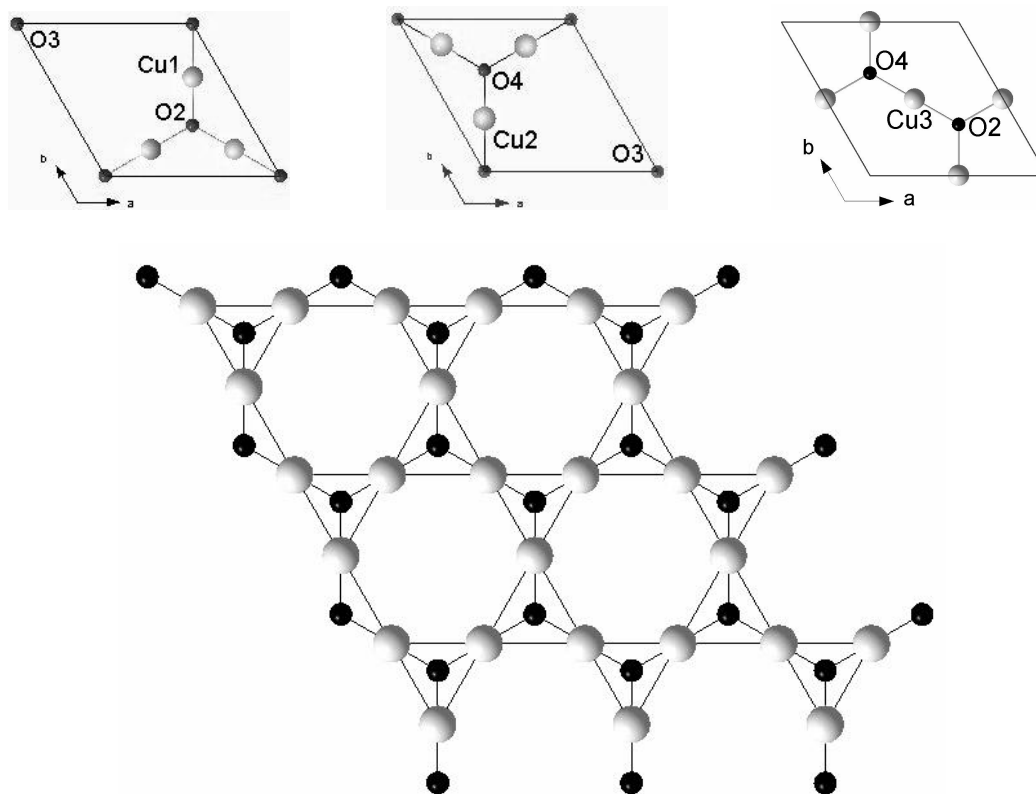


Figure IV.17. Les trois configurations possibles et le plan « kagomé » correspondant pour  $\text{LaCuO}_{2.66}$ .

La présence d'anion O1 dans les couches de cuivre a un effet aussi sur la coordination des cations de lanthane. Son environnement peut passer d'octaédrique à une coordinence 7 ou 8, selon le type de couches Cu-O voisines, comme on le montre dans la Figure IV.18. Dans tous les cas les oxygènes supplémentaires situés dans les plans de cuivre adjacents viennent se placer environ à la verticale du centre du triangle d'anions O1 formant la base de l'octaèdre, à des distances La-O variant de 2.53Å à 2.67 Å. Afin de s'adapter à ces différentes coordinations dues au désordre d'empilement des plans Cu-O, il est très probable que les positions des cations de lanthane et des anions O1 soient légèrement déplacées. Nous n'observons en fait que les positions moyennes résultant de ces divers arrangements locaux.

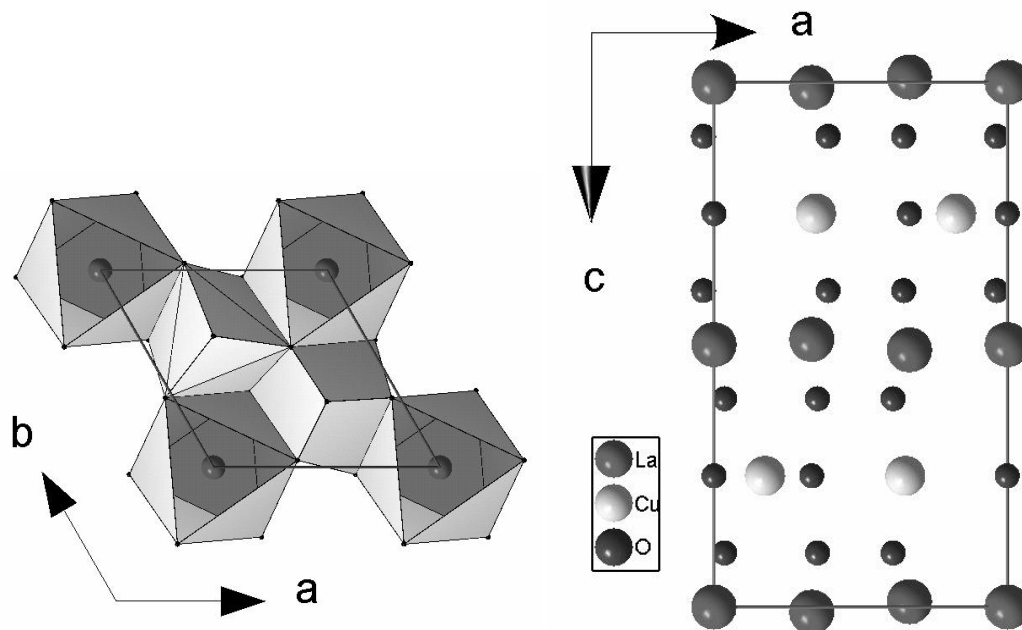


Figure IV.18. La structure du  $\text{LaCuO}_{2.66}$  où les différents types de coordination pour « La » sont mises en évidence

Afin de valider ces résultats d'affinements pour les diffractogrammes de rayons X et de neutrons qui sont affecté par la présence des défauts dans les échantillons, nous venons de réaliser une expérience de diffraction synchrotron sur poudre sur la ligne de lumière BM16 de l'ESRF, Grenoble, en vue d'une analyse par la fonction de distribution de paires. Les résultats de cette expérience sont en cours de dépouillement.

#### IV.2.f. Structure affinée du composé $\text{NdCuO}_2$

Nous avons affiné par la méthode de Rietveld les paramètres structuraux de la phase  $\text{NdCuO}_2$ , en utilisant des données de diffraction de rayons X, collectées sur le diffractomètre D5000. Dans l'affinement nous avons tenu compte de l'existence de la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , pour laquelle seuls le facteur d'échelle, le profil des pics et les paramètres de maille ont été affinés. Les profils de raies, pour les deux phases prises en compte dans l'affinement, ont été approché par une fonction de pseudo-Voigt.

Au bas de la Figure IV.19 nous présentons la différence entre le profil observé et calculé aussi que les positions des pics de Bragg correspondant à  $\text{NdCuO}_2$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

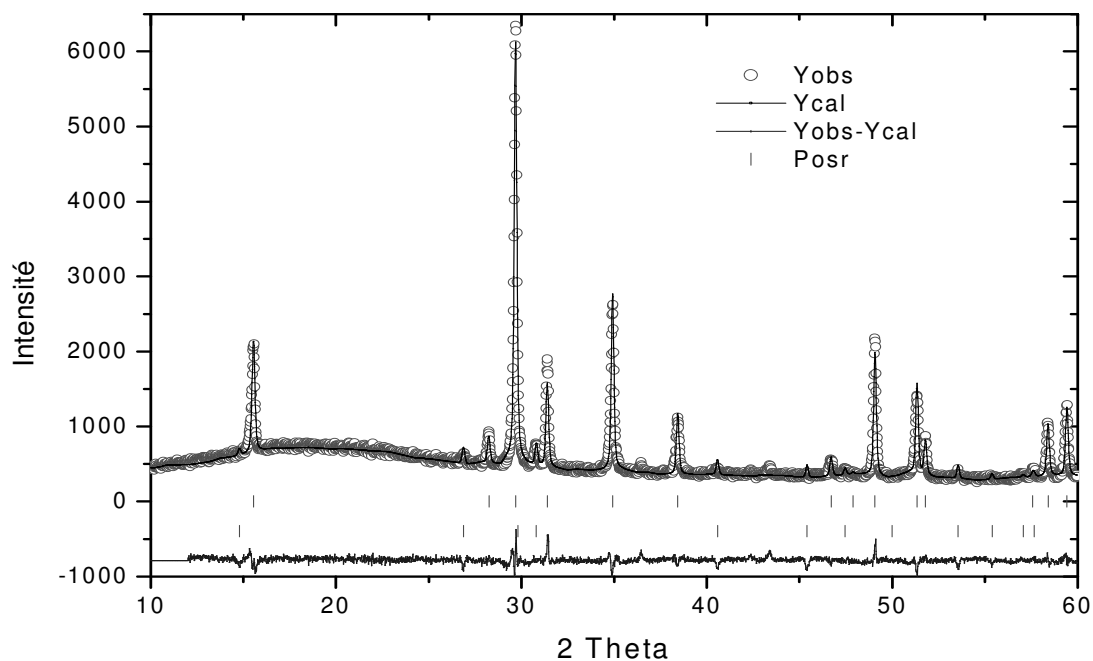


Figure IV.19. Diffractogramme de poudre aux rayons X et résultat de l'affinement de Rietveld pour  $\text{NdCuO}_2$

Les paramètres structuraux obtenus après l'affinement de Rietveld et les distances interatomiques correspondantes, sont données dans le tableau IV.6 et IV.7.

Paramètres de maille :  $a=3.7096(1) \text{ \AA}$ ,  $c=17.0790(8) \text{ \AA}$  ;  
 Group d'espace:  $R\bar{3}m$  ;

Atome	Site	Position		
		x	y	z
Nd	3b	0	0	1/2
Cu	3a	0	0	0
O	6c	0	0	0.1044(5)

Tableau IV.6. Paramètres structuraux affinés pour le composé  $\text{NdCuO}_2$

Liaison	Distances ( $\text{\AA}$ )
<b>Nd – O</b> (6 X)	2.391(4)
<b>Cu – O</b> (2 X)	1.783(9)

Tableau IV.7. Les distances interatomiques calculées pour  $\text{NdCuO}_2$

#### IV.2.g. Etude par diffraction de rayons X de la phase NdCuO<sub>2.66</sub>

Les diagrammes enregistrés pour NdCuO<sub>2.66</sub> par diffraction des rayons X, ont été indexés dans une maille hexagonale avec les paramètres:  $a_H \sim 6.56\text{\AA}$  et  $c_H \sim 10.33\text{\AA}$ . Pour décrire la structure nous avons pris en compte le même modèle structural utilisé dans l'affinement de la phase LaCuO<sub>2.66</sub>.

Les résultats de l'affinement fait à partir des données obtenues aux rayons X avec le diffractomètre D8 du laboratoire, est montré dans la Figure IV.20. De même que pour LaCuO<sub>2.66</sub>, les résultats d'affinement sont affectés par la qualité de diffractogramme, qui présente des élargissements de raies dus au désordre des cations de cuivre. Pour l'affinement, les facteurs thermiques des cations ont été contraints à des valeurs égales et ceux des anions ont été fixés à 1.0.

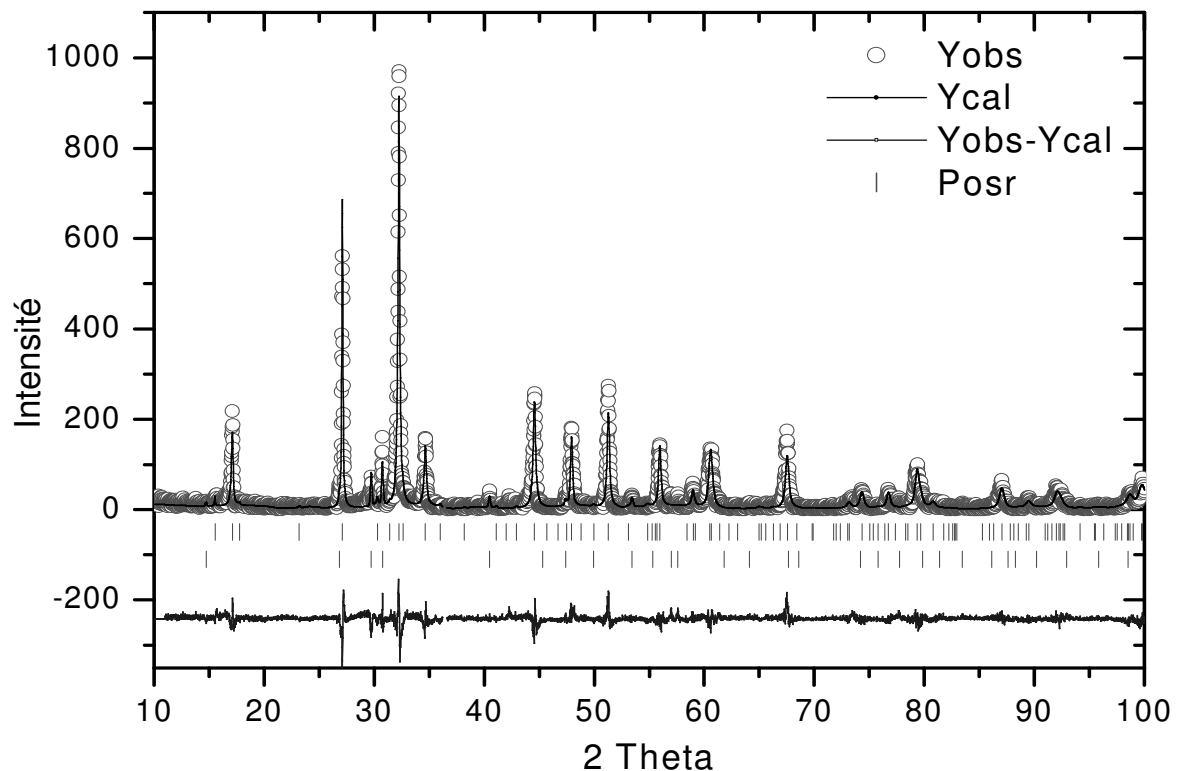


Figure IV.20 . Diffractogramme de poudre aux rayons X et résultat de l'affinement de Rietveld pour NdCuO<sub>2.66</sub>

Les positions atomiques affinées par la méthode de Rietveld et les principales distances interatomiques sont présentées dans les tableaux ci-dessous :

Paramètres de maille :  $a=6.5641(1) \text{ \AA}$ ,  $c=10.3359(4) \text{ \AA}$ ; Group d'espace:  $P\bar{3}1c$  ;

Atom	site	x	y	z	B <sub>iso</sub>	N.at./F.U
Nd1	2b	0	0	0	0.14(5)	0.333
Nd2	4f	1/3	2/3	0.4953(5)	0.14(5)	0.666
Cu1	6h	0.836(2)	0.163(2)	1/4	0.7(2)	0.59(1)
Cu2	6h	0.163(2)	0.836(2)	1/4	0.7(2)	0.20(1)
Cu3	6h	0.499(8)	0.500(7)	1/4	0.7(2)	0.15(1)
O1	12i	1.041(5)	0.690(6)	0.391(2)	1.0000	2.000
O2	2d	2/3	1/3	1/4	1.0000	0.290
O3	2a	0	0	1/4	1.0000	0.304
O4	2c	1/3	2/3	1/4	1.0000	0.084

$\chi^2$  : 2.45;  $R_{\text{Bragg}}$  : 7.46 ;  $R_f$  : 6.13

Tableau IV.8. Les paramètres structuraux obtenus par affinement de Rietveld pour  $\text{NdCuO}_{2.66}$

Nd1-O1 (6X)	2.454(3)	Nd2-O1 (3X)	2.269(3)	Cu1-O1 (2X)	1.949(3)	Cu2-O1 (2X)	1.711(2)	Cu3-O1 (2X)	1.850(4)
-O3 (2X)	2.584(0)	-O1 (3X)	2.672(3)	-O2	1.928(1)	-O3	1.861(1)	-O2	1.896(5)
		-O2	2.632(5)	-O3	1.861(1)	-O4	1.928(1)	-O4	1.893(5)
		-O4	2.535(5)						

Cations	Nd1	Nd2	Cu1	Cu2	Cu3
Valence	<b>+2.98</b> (coord.8)	<b>+3.23</b> (coord.8)	<b>+2.08</b>	<b>+2.95</b>	<b>+2.25</b>
	<b>+2.41</b> (coord.6)	<b>+2.90</b> (coord.7)	coord.4	coord.4	coord.4
		<b>+2.66</b> (coord.6)			

Tableau IV.9. Les distances interatomique et les valences calculées pour  $\text{NdCuO}_{2.66}$

Dans le cas du  $\text{NdCuO}_{2.66}$ , nous retrouvons pour le cuivre trois positions géométriquement équivalentes, cela conduisant à l'existence de trois types de plans Cu-O. Comme nous le montrons dans la Figure IV.21, tous ces plans forment des réseaux de spins  $\frac{1}{2}$  de type «kagomé».

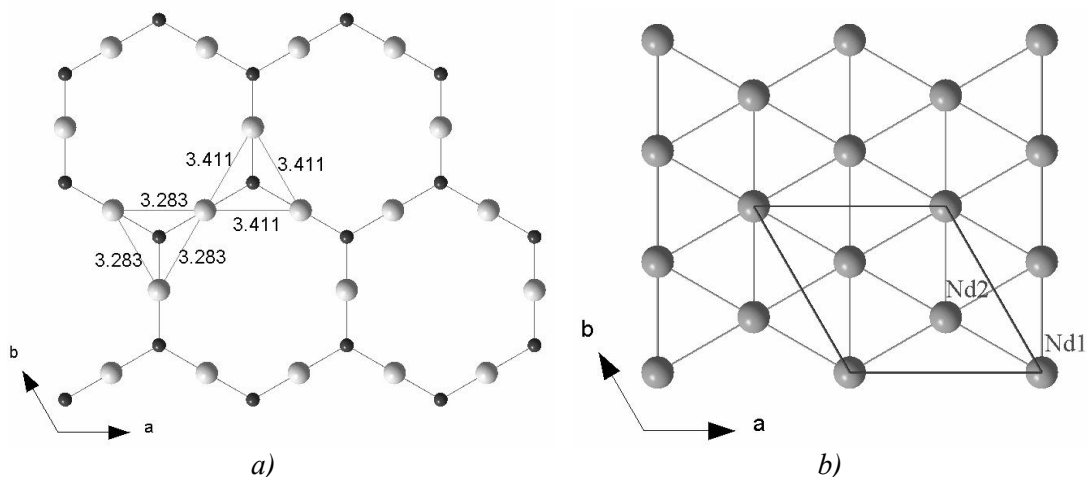


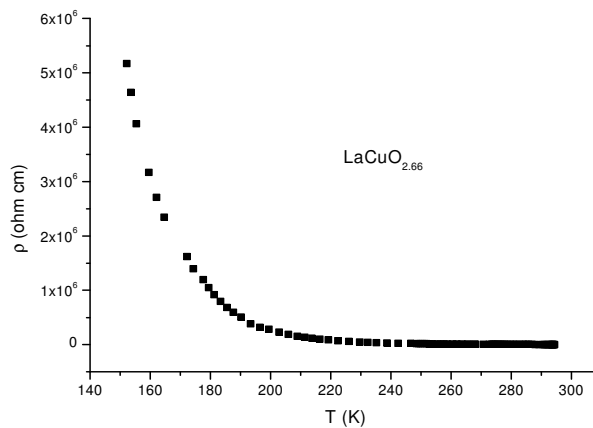
Figure IV.21. a) Réseau de type « kagomé » formé par les atomes Cu - O dans  $\text{NdCuO}_{2.66}$   
 b) Plan triangulaire de Nd, chaque atome étant coordonné par 6, 7, ou 8 atomes d'oxygène

La taille des triangles de cuivre centrés par les atomes d'oxygène supplémentaires est voisine de celle trouvée pour le composé avec La. Comme exemple, le plan donné par les atomes Cu1 avec O2 et O3 contient des liaisons Cu-Cu de  $\sim 3.28\text{\AA}$  et  $\sim 3.41\text{\AA}$ . D'autre part du au désordre d'empilement des plans Cu-O, les atomes de néodyme qui forment un réseau triangulaire, peuvent s'adapter à différentes coordinations, aux oxygènes O1 qui assurent la cohésion entre les couches pouvant s'ajouter les oxygènes situés dans les plans de cuivre adjacents.

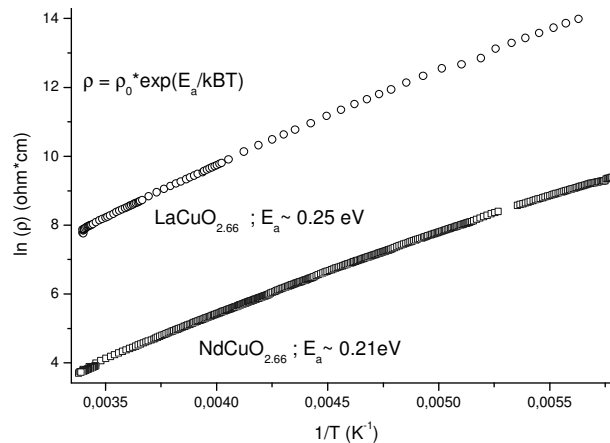
### IV.3. Etude des propriétés physiques de $MCuO_{2.66}$ où M = La et Nd

#### IV.3.a. Caractérisation électrique de $MCuO_{2.66}$ (M=La ou Nd)

Dans les composés dérivés des delafossites  $MCuO_{2+\delta}$  avec  $\delta=0.66$ , la valence formelle du cuivre devient +2.33, d'où la présence d'un trou pour trois sites de Cu. Malgré ce dopage qui induit une structure différente, la dépendance thermique de la résistivité de  $MCuO_{2.66}$  (M=La ou Nd) est similaire à celle enregistrée pour  $YCuO_{2.5}$  pour lequel la valence du Cu est +2, en révélant un comportement semiconducteur. Ceci n'est pas tout à fait surprenant car, comme nous l'avons déjà remarqué, cette résistivité n'est pas intrinsèque mais surtout due aux surfaces intergranulaires du polycristal. En ajustant la courbe de la résistivité (Figure IV.23) avec un loi d'Arrhenius classique  $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a/k_B T)$



*Figure IV.22. Dépendance en température de la résistivité pour  $LaCuO_{2.66}$*



*Figure IV.23. Courbes  $\ln(\rho)=f(1/T)$  pour  $MCuO_{2.66}$  (M=La ou Nd)*

nous obtenons les énergies d'activation  $E_a \sim 0.25\text{eV}$  pour  $\text{LaCuO}_{2.66}$  et respectivement  $E_a \sim 0.21\text{eV}$  pour  $\text{NdCuO}_{2.66}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec celles reportées par Cava [3] et Isawa [4].

Dans les Figures IV.3 et IV.4 nous avons représenté le logarithme de la résistivité en fonction de  $1/T$  et  $1/T^{1/4}$ . On constate clairement que la variation en température de la résistivité suit mieux la loi :  $\rho = \rho_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$  caractéristique des isolants à conduction par sauts à portée variable entre états localisés désordonnés (Mott-VRH [ 8, 9]).

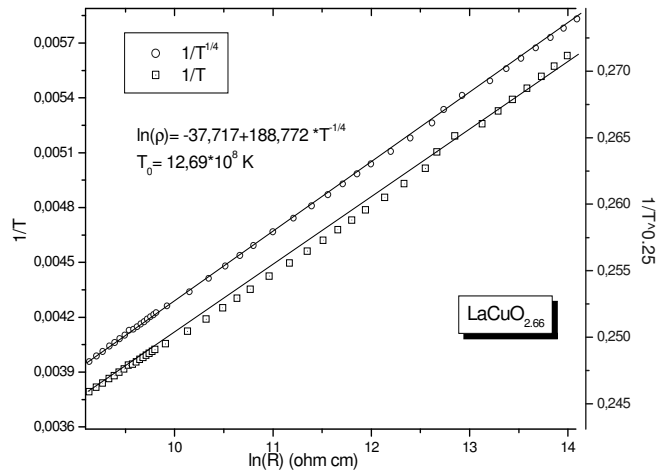


Figure IV.24. Affinement linéaire des courbes  $\ln(\rho) = f(1/T, 1/T^{1/4})$  pour la phase  $\text{LaCuO}_{2.66}$

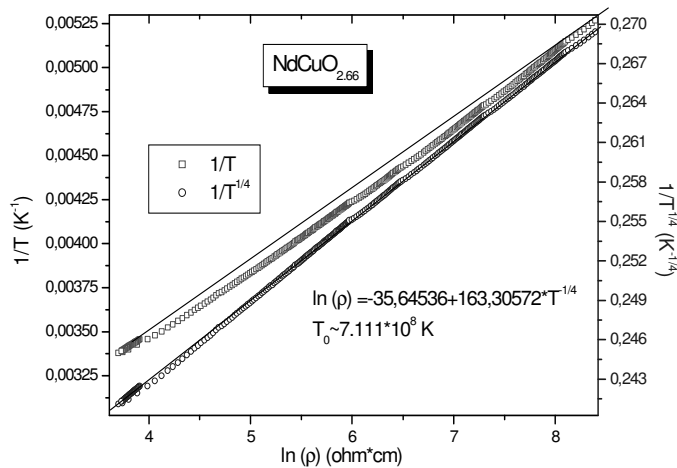


Figure IV.25. Affinement linéaire des dépendances  $\ln(\rho) = f(1/T, 1/T^{1/4})$  pour la phase  $\text{NdCuO}_{2.66}$

Ceci suggère que, le désordre atomique induit dans les delafossites par l'insertion d'oxygène supplémentaire dans le plans de cuivre, crée des variations spatiales aléatoires dans le potentiel atomique et peut avoir comme effet la localisation de porteurs de charge obligeant le système de rester semi-conducteur.



### IV.3.b. Caractérisation magnétique de $\text{LaCuO}_{2.66}$

L'intérêt pour le composé  $\text{LaCuO}_{2.66}$ , dérive du fait qu'il contient un réseau de spins  $\frac{1}{2}$  de type « kagomé » (Figure IV.26) pour lequel on attend des propriétés de liquide de spins dues à la forte frustration topologique.

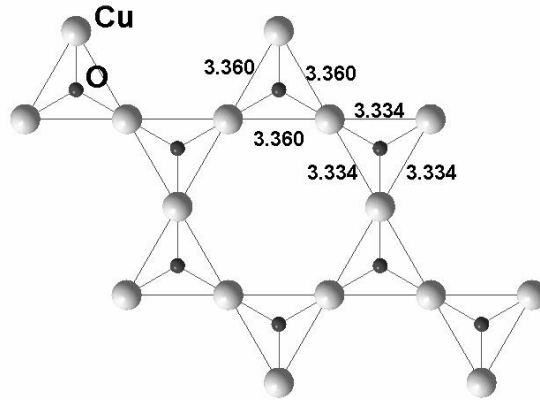


Figure IV.26. Plan Cu-O qui contient un seul type d'atome de cuivre, obtenu après l'affinement de la structure du composé  $\text{LaCuO}_{2.66}$ .

Nous avons montré que la structure de ces composés présente un seul type d'atome de cuivre, fait qui révèle l'absence d'une localisation ordonnée de la charge. L'existence d'un seul site de Cu a été récemment confirmé par M.H. Julien du LSP Grenoble, par des mesures RQN. Le plan CuO ainsi formé, montré dans la Figure IV.26, contient soit des trous localisés et désordonnés, soit des trous mobiles. Dans le cas où la charge est localisée, la valence moyenne du cuivre étant +2.33, 1/3 des sites ont une valence « 3+ » et restent non-magnétiques donnant lieu à un réseau « kagomé » dilué. D'autre part, la possibilité que les trous soient mobiles avait été prédite par la théorie situant le composé du La du côté conducteur d'une transition métal-isolant [10].

#### -Mesures de susceptibilité

Pour la caractérisation magnétique de  $\text{LaCuO}_{2.66}$ , nous avons mesuré l'évolution de la susceptibilité en fonction de la température avec un magnétomètre à SQUID au Lab. Louis Néel, en appliquant un champ magnétique constant de 2T. Parce que les courbes de susceptibilité peuvent être affectées à basses températures par la présence d'inhomogénéités ou d'impuretés magnétiques, il est toujours préférable d'analyser les variations isothermes de  $M^2$  en fonction de  $H/M$  selon la méthode des tracés d'Arrott [11].

Dans le domaine paramagnétique,  $M^2 = \frac{1}{A} \left( \frac{H}{M} - \frac{1}{\chi} \right)$  et donc les tracés d'Arrott sont des

droites dont l'abscisse à l'origine vaut  $1/\chi \cdot A$  où  $A$  est une fonction de  $T$ . La Figure IV.27 montre les isothermes d'aimantation enregistrées en variant le champ magnétique dans l'intervalle 0-5T, et les tracés d'Arrott pour différentes températures. Les valeurs de la susceptibilité ainsi déduites sont représentées dans la Figure IV.28.

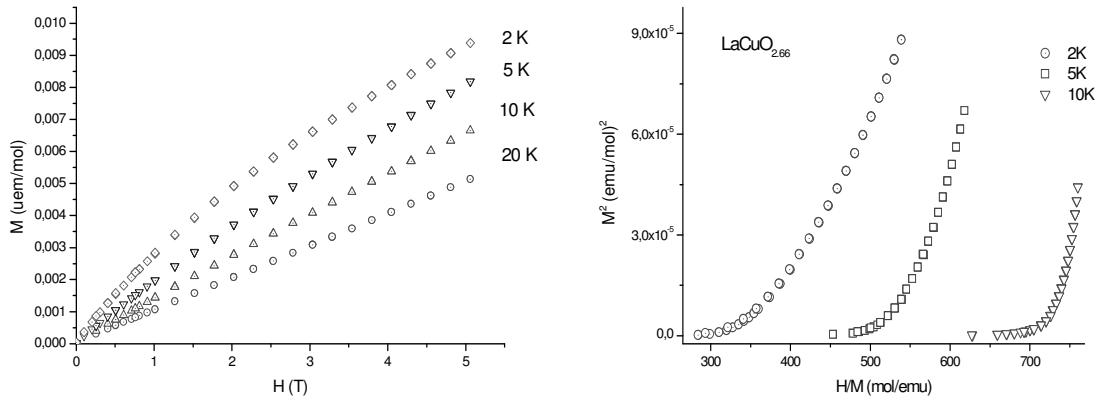


Figure IV.27. Courbes d'aimantation à différentes températures et traces d'Arrot  $M^2=f(H/M)$  correspondants à 2K, 5K et 10K

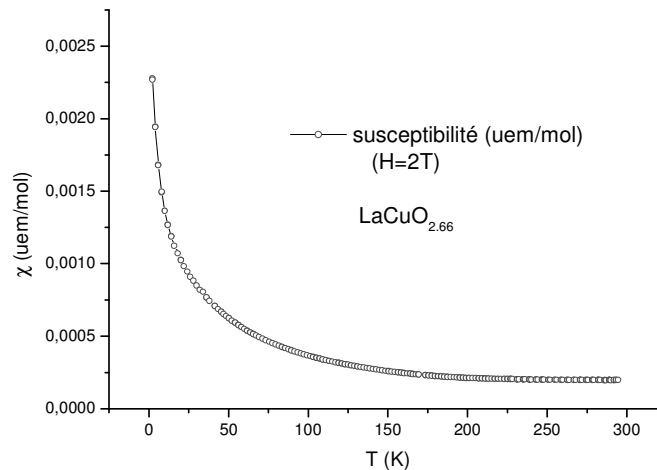


Figure IV.28. Dépendance en température de la susceptibilité de  $LaCuO_{2.66}$

Comme nous le voyons dans la Figure IV.29, l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température montre une dépendance linéaire de température pour l'intervalle 25K-175K. En décrivant les données avec un loi de Curie Weiss nous obtenons un moment effectif très faible spécifique des systèmes frustrés,  $\mu_{\text{eff}} \sim 0.60\mu_B$  (12% du  $\mu_{\text{eff}}$  correspondant à l'ion libre  $Cu^{2+}$ ) et une température de Curie Weiss  $\Theta \sim -25K$ .

La déviations de la loi de Curie Weiss, observée au dessous de 20K, peut être justifiée qualitativement par l'apparition des interactions magnétiques induisant des corrélations à courtes distance. Au dessus de 175K les données ne suivent plus la loi de Curie Weiss et la courbe de l'inverse de la susceptibilité présente une saturation. Cette

saturation n'a pas été observée précédemment (Cava et collab. [3]) mais nous l'avons trouvée sur différents échantillons. Son explication n'est pas évidente à partir de ces mesures.

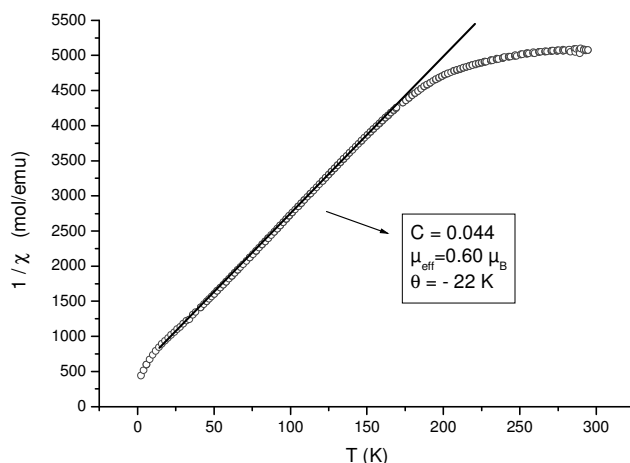


Figure IV.29. Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour  $\text{LaCuO}_{2.66}$

L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température a été mesurée aussi pour ZFC (refroidissement sans champ puis réchauffement sous champ constant de 0.2T ) et FC (refroidissement sous champ magnétique) mais aucune différence entre les courbes n'a été observée. D'autre part, l'analyse des diagrammes de diffractions de neutrons enregistrés avec l'instrument D2B à l'ILL à la température ambiante et à 2K montre l'absence d'un ordre magnétique à long distance ou d'une transition structurale dans ce domaine de température.

#### - Résonance électronique de spin

Pour compléter les études magnétiques nous avons réalisé des mesures de RES à haute fréquence en collaboration avec Alia Hassan du LCMI, Grenoble.

Le signal de résonance a été mesuré pour différentes températures comprises entre 5-280 K en variant le champ magnétique dans l'intervalle 0-12T. Ces mesures ont été faites dans la gamme de fréquences 95 - 285GHz. Un spectre typique obtenu à une fréquence de 95GHz pour la température de 5K est présenté dans la Figure IV.30.

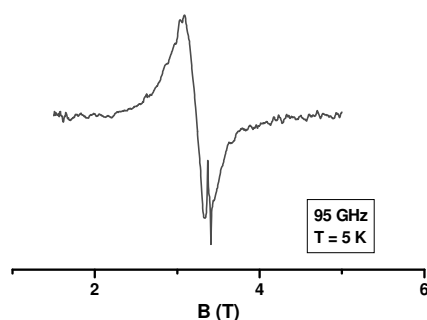


Figure IV.30. Spectre RES enregistré pour  $\text{LaCuO}_{2.66}$

Etant donné que l'intensité du signal RES (l'aire de la résonance) est proportionnelle à la susceptibilité magnétique, nous avons tracé sa dépendance en température, pour la fréquence de 190GHz (Figure IV.31.). Le profil de la courbe suit une loi de Curie Weiss d'où nous avons déduit une température de Curie Weiss  $\Theta = -50 \pm 10\text{K}$ , valeur de même ordre que celle obtenue par les mesures de susceptibilité. Cela signifie simplement que les mêmes ions sont responsables du signal RES et de la susceptibilité magnétique.

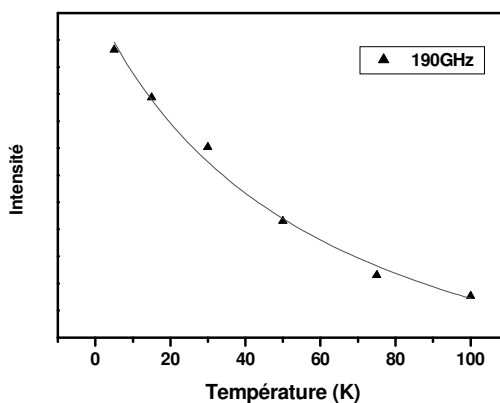


Figure IV.31. Ajustement de la susceptibilité magnétique obtenue par RES avec une loi de Curie Weiss

Dans la Figure IV.32, nous présentons la variation du champ de résonance en fonction de la température pour une fréquence de 95GHz. Nous supposons qu'à haute température les spins dans le système sont désordonnés et non corrélés et que lorsque la température diminue des corrélations magnétiques apparaissent entre les spins. La longueur de corrélation augmente en abaissant la température. Cela se traduit par l'apparition d'une distribution statistique de champs magnétiques locaux qui s'ajoutent ou

se soustraient au champ externe et causent un déplacement de la résonance avec la température. En fait, cette évolution du champ de résonance au dessus de 50K est en accord avec nos résultats des mesures de susceptibilité magnétique. De même, entre 150K et 200K, gamme de températures où l'inverse de la susceptibilité montrée une saturation, une légère augmentation du champ est observée. Des mesures plus précises devront être faites afin de pouvoir élucider ce point.

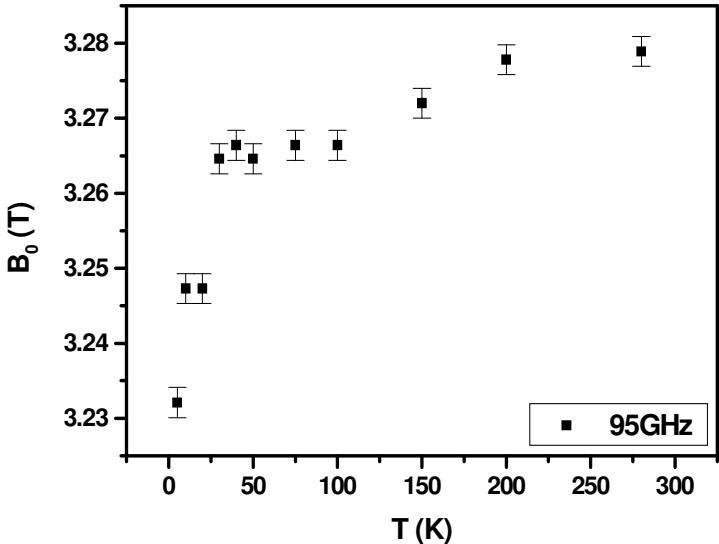


Figure IV.32. Dépendance en température du champ de résonance

Si on trace la largeur de raie d'absorption ( $\Delta B_{pp}$ ) en fonction de la température (Figure IV.33) nous trouvons qu'elle ne varie pas de manière significative, au-dessus de 50K à une fréquences de 95GHz et au-dessus de 75K pour  $\nu=190$ GHz. En baissant la température la largeur de raie augmente rapidement puis redevient quasi-constante vers 10K.

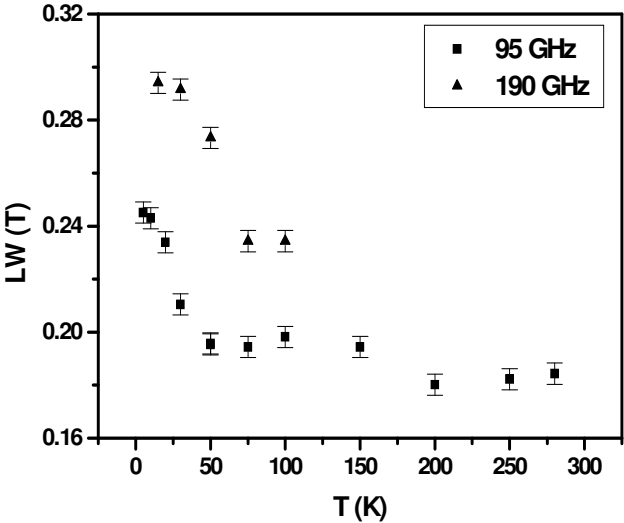


Figure IV.33. Dépendance en température de la largeur de raie pour  $LaCuO_{2.66}$

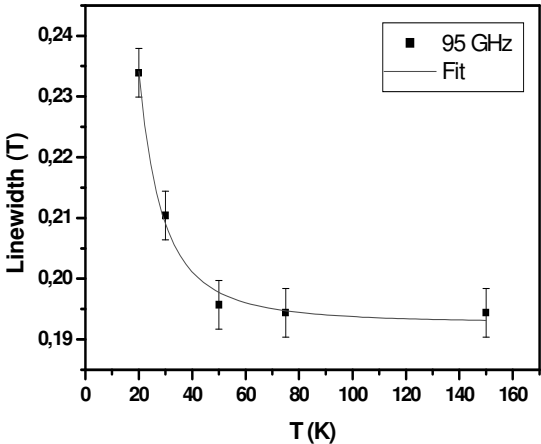


Figure IV.34. Affinement de la dépendance en température de la largeur de raie à 95GHz

Si le système allait vers une transition de phase ordonnée à longue distance, la largeur de raie devrait diverger en s'approchant de la température de transition. Cependant, nos résultats montrent que cette largeur atteint une valeur presque constante vers 10K. Il n'y a donc pas d'indication que cet échantillon s'approche d'un état magnétique ordonné.

L'affinement de la variation de la largeur de ligne de résonance en fonction de la température, pour une fréquence de 95GHz, indique un dépendance de type «  $A + BT^{-\gamma}$  » où  $\gamma = 2.31 \pm 0.39$  (Figure IV.34). Ce comportement est spécifique des systèmes dans lesquels les interactions antiferromagnétiques ont un caractère bidimensionnel [12].

Une caractérisation magnétique de ce produit, par d'autres techniques complémentaires, telle que RQN (collaboration avec MH. Julien, LSP Grenoble) et muSR (collaboration avec P. Mendels, Lab. Physiques de Solides Orsay) est en cours de réalisation.

#### IV.4.c. Caractérisation magnétique de NdCuO<sub>2.66</sub>

Le cas du composé NdCuO<sub>2.66</sub> est intéressant dans la mesure où l'on est en présence d'un deuxième ion magnétique, Nd<sup>3+</sup> pour lequel le moment magnétique dans l'état libre est  $\mu_{\text{eff}} = 3.62\mu_B$ . Nous sommes ici, en présence d'une compétition entre deux sous-reseaux frustrés : celui de la terre rare qui forme un réseau triangulaire et le réseau kagomé formé par les ions Cu<sup>2+</sup> couplés par superéchange. Comment nous l'avons montré, les plans Cu-O ont la même configuration que dans le cas du composé LaCuO<sub>2.66</sub>, mais ils sont ici soumis au champ effectif créé par les ions de Nd.

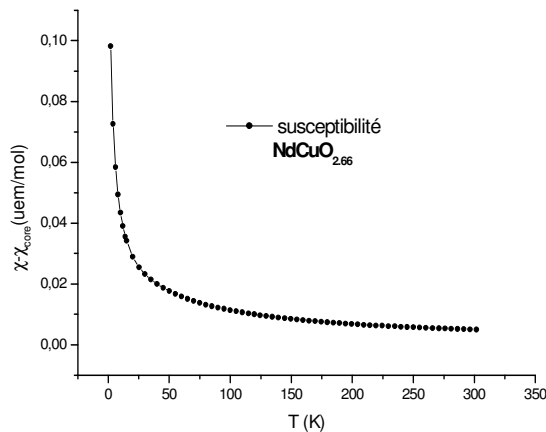


Figure IV.35. Dépendance en température de la susceptibilité de NdCuO<sub>2.66</sub>

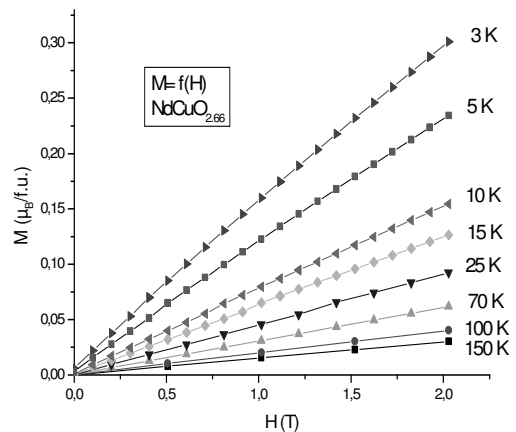


Figure IV.36. Isothermes d'aimantation qui révèlent une dépendance linéaire  $M=f(H)$  ; ( $0 T < H < 2T$ ).

La Figure IV.35 donne l'évolution en température de la susceptibilité magnétique. Les valeurs ont été déduites en mesurant pour différentes températures la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique. Ces mesures ont été effectuées avec un VSM au Laboratoire Louis Néel, pour des champs compris entre 0 et 2T.

Nous avons d'abord décrit la courbe de susceptibilité dans l'intervalle de température 25-300K, par la loi de Curie Weiss  $\chi = \chi_0 + C/(T+\Theta)$  d'où nous obtenons une température de Curie  $\Theta \sim -32,5$  K et une constante de Curie,  $C \sim 1.4$  qui dénote un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} \sim 3.3\mu_B$ .

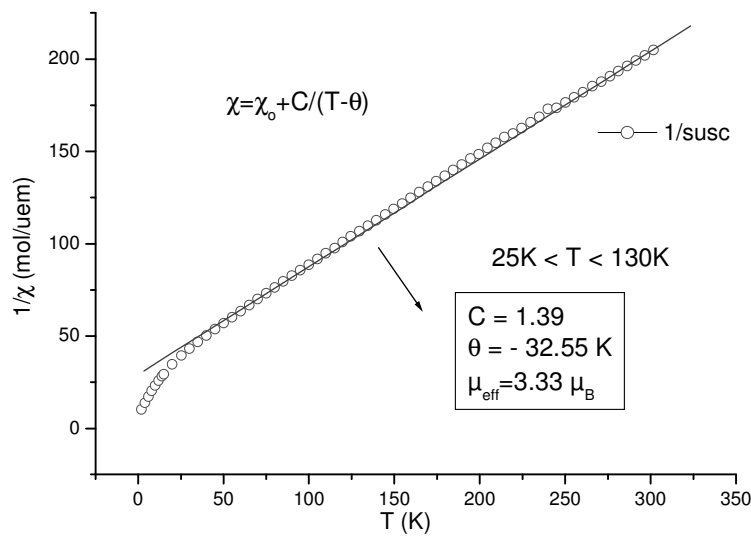


Figure IV.36. Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité de  $\text{NdCuO}_{2.66}$

Cette valeur élevée du moment magnétique montre que les propriétés magnétiques sont dues principalement au sous-réseau de Nd. Cette conclusion est soutenue aussi par les mesures magnétiques reportées par Ramirez et collab. [13] pour le composé  $\text{NdCuO}_2$ , quand la susceptibilité magnétique suit la même dépendance en température. Au dessous de 25K nous observons une déviation de la courbe de la loi de Curie Weiss (Figure IV.36) qui indique l'existence de corrélations à courtes distances. Il serait intéressant de descendre à plus basses températures pour voir si l'ordre magnétique du réseau de Nd, observée à 0.7K dans le cas de  $\text{NdCuO}_2$  [13], peut s'établir ici malgré la présence du sous-réseau kagomé de spins  $\frac{1}{2}$  de Cu frustré.

## IV.4. Conclusions sur l'étude des composés

### MCuO<sub>2+δ</sub> où M=La et Nd

Les composés delafossite MCuO<sub>2+δ</sub> où M=La et Nd, ont été synthétisés par une réaction en phase solide à partir d'un mélange stœchiométrique d'oxydes M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>O. Un traitement thermique sous oxygène à basse température (280°C) de ces composés, nous a permis d'obtenir une amélioration significative de la qualité des composés LaCuO<sub>2.66</sub> et NdCuO<sub>2.66</sub> par rapport à ceux obtenus jusqu'à présent.

La cellule élémentaire des composés MCuO<sub>2.66</sub> (M=La et Nd) est décrite par les paramètres de maille  $a_H \approx \sqrt{3} a_R$ ,  $b_H \approx \sqrt{3} b_R$ ,  $c_H \approx 2/3 c_R$  où  $a_R$ ,  $b_R$ ,  $c_R$  sont les paramètres du composé rhomboédrique MCuO<sub>2</sub> non-oxygéné. Afin de localiser les atomes, nous avons effectué des affinements par la méthode de Rietveld, pour les données obtenues par diffraction des neutrons, ainsi que des analyses de Fourier-différence.

Nous avons constaté que les anions introduits en excès sont toujours placés au centre des triangles de cuivre. Dans chacun de plans, les cations de cuivre sont arrangés selon des triangles mettant en commun des sommets, constituant un réseau de « kagomé ». Du fait du passage à la symétrie trigonale dans MCuO<sub>2.66</sub>, les deux plans d'oxygène entourant le plan de cuivre, sont tournés de  $\approx 30^\circ$  l'un par rapport à l'autre, et les liaisons O-Cu-O correspondantes sont inclinées le long de l'axe c. La dégénérescence des déplacements du cuivre par rapport à la structure delafossite de base, génère un désordre d'empilement lors de l'insertion d'oxygène. A cause de ce désordre d'empilement des plans Cu-O, les atomes de terre rares qui forment un réseau triangulaire, peuvent s'adapter à différentes coordinations 6, 7 ou 8, selon le type de couches Cu-O voisines. Malgré une valence formelle de 2.34, les spectres des niveaux de cœur « 2p » du cuivre obtenus par XPS, montrent pour tous les cations de cuivre une valence de 2+.

Afin de valider les résultats de ces études structurales qui sont affectés par la présence des défauts dans les échantillons, nous venons de réaliser une expérience de diffraction synchrotron sur poudre sur la ligne de lumière BM16 de l'ESRF, Grenoble, en vue d'une analyse par la fonction de distribution de paires

Les mesures de résistivité effectuées, montrent que ces composés sont des isolants à localisation induite par le désordre (Mott Variable Range Hopping), dont le comportement est très similaire à celui de YCuO<sub>2.5</sub>, malgré la différence de stœchiométrie en oxygène.



Pour le composé  $\text{LaCuO}_{2.66}$ , les mesure magnétiques indiquent un moment magnétique effectif très faible par rapport à celui de  $\text{Cu}^{2+}$  isolé. Lorsque la température diminue des corrélation magnétiques apparaissent entre les spins mais il n'y a pas d'indication que cet échantillon s'approche d'un état magnétique ordonné. La variation de la largeur de ligne de résonance électronique de spin en fonction de la température révèle un caractère bidimensionnel pour les interactions antiferromagnétiques. Au dessus de 150K, l'inverse de la susceptibilité montré une saturation et une légère augmentation du champ de résonance (RES) est observé.

Un caractérisation magnétique de ce produit, par d'autres techniques complémentaires, telle que RQN et  $\mu\text{SR}$  sont en cours de réalisation. Afin d'estimer la longueurs de corrélation entre les spin à basses températures, une expérience de diffusion de neutrons polarisés peut être envisagé.

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique enregistré pour le composé  $\text{NdCuO}_{2.66}$  montre que les propriétés magnétiques de ces composé sont dominées par le sous-réseau de Nd. Au dessous de 25K nous observons l'apparition de corrélations à courtes distances et il nous semble intéressant de descendre à plus basses températures pour voir si l'ordre magnétique du réseau de Nd, observée à 0.7K dans le cas de  $\text{NdCuO}_2$  peut s'établir ici malgré la présence du sous-réseau kagomé de spins  $\frac{1}{2}$  de Cu frustré.

## Références

1. Haas H. et Kordes E., *Z. Krist.* 129, 259 (1969).
2. Cava R.J. Siegrist T., Hessen B, Takagi H, Scheemeyer L.F., *J. Solid State Chem.* 107, 194, (1993)
3. Cava R.J., Zandbergen H.W., Ramirez A.P., Takagi H., Chen C.T., Krajewski J.J., Peck Jr W.F., Waszczak V., Meigs G., Roth R.S., Schneemeyer L.F., *J. Solids State. Chem.* 104, 437 (1993)
4. Isawa K., Yaegashi Y., Komatsu M., Nagano M., Sudo S., *Phys.Rev. B*, 56, 3457 (1997)
5. Rodriguez-Carvajal J., *Physica B* 192, 55-69 (1993)
6. Mattheiss L.F., *Phys Rev. B* 48 18300 (1993)
7. Galakhov V. R., Poteryaev A. I., Kurmaev E. Z., V. I. Anisimov, Bartkowski St., Neumann M., Lu Z. W. et Klein B. M., *Phys.Rev.B* 56, 8, 4584 (1997)
8. Mott N.F. et Davies E.A., *Electron Procces in Non-Cristalline Materials* (1079) (Berlin : Springer) et Mott N.F. *Metal-Insulator Transitions* (London :Taylor and Francis)
9. Mott N.F. *J. Non-Cryst.Solids* 1, 1 (1968)
10. Simon M.E., Aligia A.A., Nunez-Regeiro M.D., *Phys Rev.B* 51,15642,(1995)
11. Arrot A., *Phys Rev.* 108, 1394 (1057)
12. de Wijn H.W. et collab. , *Solid State Commun.* 11, 803 (1972)
13. Ramirez A.P., Jager-Waldau R.. et Siegrist T. *Phys Rev.B* 43,13, 10461 (1991)



## Chapitre V

### Etude d'autres composés dérivés de la delafossite $\text{MCuO}_{2+\delta}$ , $\text{M}=\text{In}$ ou $\text{Sc}$

<b>V.1. Synthèse des composés <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math> avec <math>\text{M}=\text{In}</math> et <math>\text{Sc}</math></b>	139
V.1.a. Synthèse de la phase $\text{InCuO}_2$	139
V.1.b. Synthèse de la phase $\text{InCuO}_{2.50}$	141
V.1.c. Synthèse de la phase $\text{ScCuO}_2$	141
V.1.d. Synthèse de la phase $\text{ScCuO}_{2.50}$	143
<b>V.2. Caractérisation structurale de <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math>, <math>\text{M}=\text{In}</math> ou <math>\text{Sc}</math></b>	145
V.2.a. Structure affinée de la phase $\text{InCuO}_2$	145
V.2.b. Caractérisation structurale de $\text{InCuO}_{2.5}$	147
V.2.c. Structure affinée du composé $\text{ScCuO}_2$	149
V.2.d. Caractérisation structurale de $\text{ScCuO}_{2.5}$	151
<b>V.3. L'étude des propriétés physiques de <math>\text{MCuO}_{2.5}</math>, <math>\text{M}=\text{In}</math> ou <math>\text{Sc}</math></b>	154
V.3.a. Mesures de résistivité	154
V.3.b. Mesures magnétique	155
- Susceptibilité magnétique de $\text{InCuO}_{2.5}$	155
- Susceptibilité magnétique de $\text{ScCuO}_{2.5}$	158
<b>V.4. Conclusions sur l'étude des composés <math>\text{MCuO}_{2+\delta}</math> (<math>\text{M}=\text{In}</math> et <math>\text{Sc}</math>)</b>	159
<b>Références</b>	160

## V.1. Synthèse des composés $MCuO_{2+\delta}$ où $M=In$ et $Sc$

### V.1.a. Synthèse de la phase $InCuO_2$

Pour obtenir  $InCuO_2$ , nous avons essayé diverses techniques de préparation. D'une façon générale, les composés de type delafossite  $A^{+1}B^{+3}O_2$  comprenant l'ion  $Cu^{+1}$  dans le site « A » sont synthétisés par réaction à l'état solide entre des oxydes. Cependant, la réaction ne s'est pas produite dans le cas de  $Cu_2O$  et  $In_2O_3$ . Tous les traitements thermiques sous atmosphère réductrice, que ce soit Ar ou  $N_2$ , ne permettent pas l'obtention du composé désiré et seuls les composés de départ sont observés après analyse par diffraction des rayons X. Ce résultat est conforme à celui de Hahn et Lorent [1]. De plus, le traitement sous vide en présence de feuilles de Zr a entraîné la réduction de  $Cu_2O$  en Cu.

La deuxième méthode envisagée a été, comme dans le cas de  $YCuO_2$ , une voie indirecte à partir du composé  $In_2Cu_2O_5$ . Pour obtenir ce précurseur les oxydes  $In_2O_3$  et CuO pesés dans les proportions stœchiométriques puis broyés, sont portés à  $1050^\circ C$  pendant 24h. Théoriquement, le précurseur obtenu devrait se réduire, sous une atmosphère réductrice, en  $InCuO_2$ . On observe après quelques essais que pour des températures inférieures ou égales à  $950^\circ C$ , le composé ne subit aucune transformation et reste stable en atmosphère d'azote. Lorsque la température est supérieure à cette valeur, la réduction est alors brutale et le produit se décompose en  $In_2O_3$  et  $Cu_2O$ . De cette série d'essais il apparaît donc impossible de préparer  $InCuO_2$  par voie indirecte à partir du précurseur  $In_2Cu_2O_5$ .

Parce que toutes ces tentatives ont été infructueuses, nous avons fait appel une autre méthode de synthèse: la réaction d'échange des cations, employée avec succès pour la préparation de  $AgInO_2$  [2] et  $ScCuO_2$  [3]. Nous avons utilisé le composé  $NaInO_2$ , de structure  $\alpha$ - $NaFeO_2$ , comme réactif pour la réaction d'échange avec CuI en envisageant la réaction suivante :  $CuI + NaInO_2 \rightarrow CuInO_2 + NaI$ .

Dans une première étape,  $NaInO_2$  a été préparé par réaction en phase solide. Le produits  $In_2O_3$  et  $Na_2CO_3$  ont été mélangés dans un broyeur mécanique et chauffés à  $900^\circ C$  pendant 20 h sous oxygène. Pour avoir un composé sans trace d' $In_2O_3$ , nous avons ajouté 10% de  $Na_2CO_3$  à la proportion stœchiométrique. La poudre de  $NaInO_2$  obtenue, mélangée avec CuI (taux de mélange: Cu: Na = 50: 50 %) a été compactée sous forme de barreaux (de dimensions 0.5 x 0.5 x 3 cm) sous une force de 10T. Ces barreaux ont été scellés sous vide dans un tube de quartz et chauffés à diverses températures pendant deux jours.

Après le traitement thermique, le produit de la réaction a été mis dans une solution d'ammoniaque dans l'eau distillée pour dissoudre le NaI et éventuellement l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  restant, puis séché à  $100^\circ\text{C}$ . Les résultats des synthèses ont été analysés par diffraction de rayons X sur poudre.

On constate que les pics de  $\text{CuI}$  et de  $\text{NaInO}_2$  ont disparu pour les produits obtenus par la réaction d'échange des cations quand la température choisie pour le traitement thermique est supérieure  $400^\circ\text{C}$ . Par contre, les diffractogrammes de tous les produits obtenus au-dessus de cette température contiennent des raies de diffraction inconnues. Toutes les raies du spectre ont pu être indexées dans une maille rhomboédrique de paramètres  $a \approx 3.28\text{\AA}$  et  $c \approx 17.36\text{\AA}$ , typique d'une structure delafossite de type 3R. Nous avons attribué ces raies à la phase recherchée  $\text{InCuO}_2$ . Dans la Figure V.1, nous montrons les conditions ( $T = 415^\circ\text{C}$  pendant 2 jours) qui nous ont conduit à l'obtention d'une phase  $\text{InCuO}_2$  propre et le diagramme de diffraction sur poudre enregistré.

Pour les composés synthétisés entre  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  pendant 48 h, les phases principales sont  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

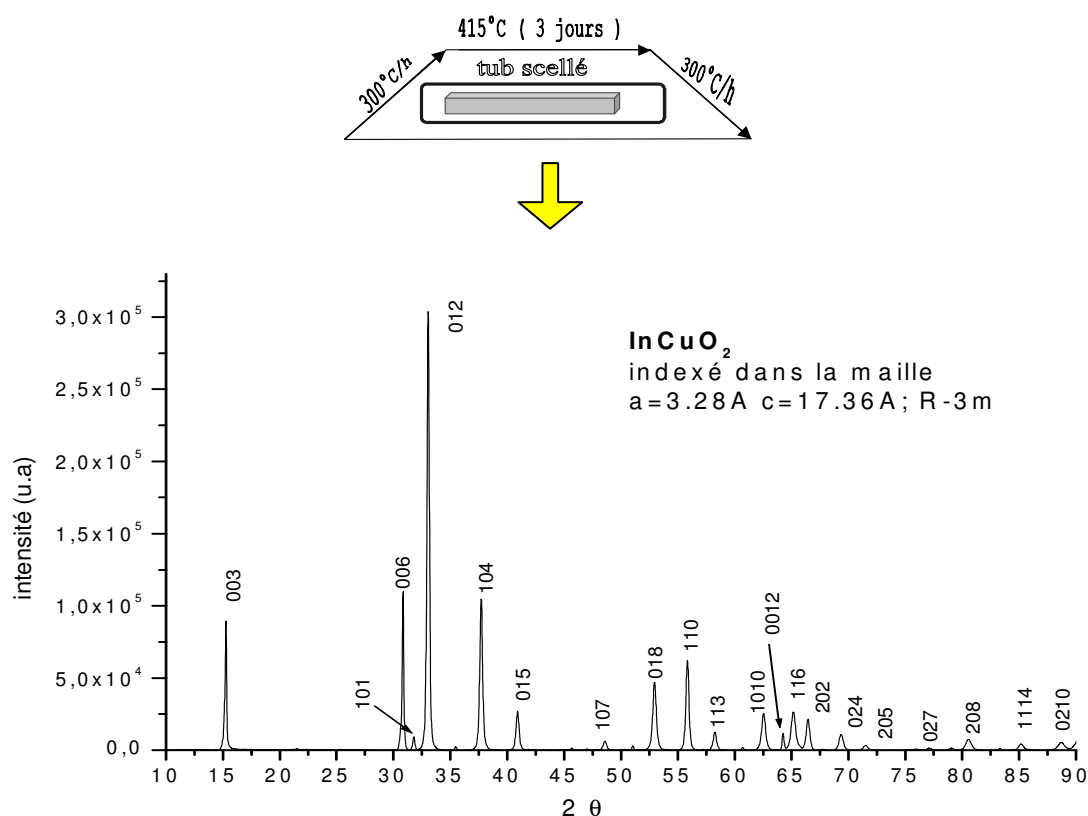


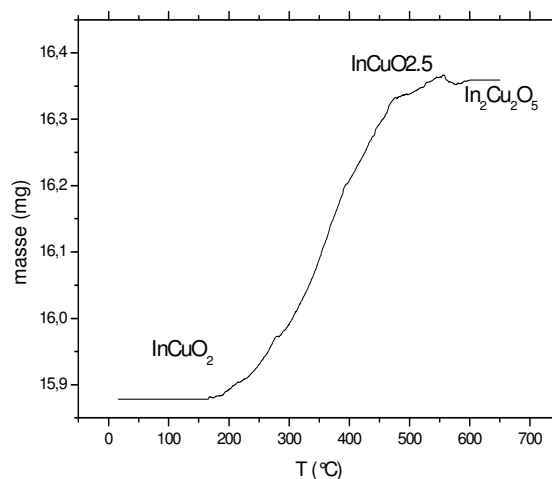
Figure V.1. Traitement thermique suivi pour obtenir la phase  $\text{InCuO}_2$  et diffractogramme de rayons X enregistré

### V.1.b. Synthèse de $\text{InCuO}_{2.5}$

L'oxydation de la phase delafossite  $\text{InCuO}_2$  a été effectuée à une température de  $450^\circ\text{C}$ , pendant un jour sous atmosphère d'oxygène. La teneur en oxygène déterminée par ATG en mesurant la perte de masse pendant la décomposition :  $\text{InCuO}_{2+\delta} \rightarrow 0.5 \text{In}_2\text{O}_3 + \text{Cu} + 0.5(\delta+0.5)\text{O}_2$  est de 2.50/ F.U ( $\pm 0.03$ ).

A une température supérieure à  $500^\circ\text{C}$  le traitement d'oxydation conduit à la phase  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Ces résultats sont en accord avec la courbe d'ATG obtenue lorsque la

variation de la masse du produit initial  $\text{InCuO}_2$  est suivie en fonction de la température au cours d'un traitement sous oxygène, en chauffant à  $2^\circ/\text{h}$ . On observe, dans la Figure V.2, au-dessus de  $200^\circ\text{C}$  une augmentation de la masse du produit qui, à une température proche de  $500^\circ\text{C}$ , arrive à une valeur maximale correspondant à la stœchiométrie  $\text{InCuO}_{2.48}$ . Au-delà de cette valeur, la courbe redescend légèrement et les analyses par rayons X indiquent la formation de la phase  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .



**Figure V.2. La courbe ATG qui montre l'évolution de la masse de  $\text{InCuO}_{2+\delta}$ , chauffée sous  $\text{O}_2$**

### V.1.c. Synthèse de la phase $\text{ScCuO}_2$

Comme dans le cas de  $\text{YCuO}_2$ , ce composé peut présenter deux types de structures : hexagonale (2H) et rhomboédrique (3R). Le principal problème à résoudre est la séparation de ces deux phases.

Une première méthode qui nous a permis d'obtenir la phase delafossite a été la réduction du précurseur  $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Pour synthétiser ce précurseur les oxydes  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$ , pesés dans les proportions stœchiométriques après homogénéisation, ont été chauffés à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 24h. Le traitement thermique sous argon envisagé pour la réduction du précurseur a eu comme résultat l'obtention d'une phase avec des défauts d'empilement. Nous avons alors utilisé les mêmes conditions de synthèse qui nous ont conduit à la préparation d'un composé monophasé dans le cas de la phase  $\text{YCuO}_2$ . Le précurseur, sous forme des pastilles placées dans un creuset d'alumine, a été chauffé sous air avec une



vitesse de 450°C/h et ensuite maintenu pendant quelques heures sous l'atmosphère d'argon. Nous avons réalisé des traitements thermiques à des températures comprises entre 1100°C et 1250°C. Cette méthode de chauffage sous air nous a permis, pour des température plus élevés de 1140°C, d'éviter la formation des défauts d'empilement, révélés par la présence d'élargissements systématiques des pics dans les diffractogrammes de poudre aux rayons X. Pourtant, cela nous n'a pas permis la séparation totale des deux phase 2H et respectivement 3R. Nous avons trouvé que les résultats dépendent beaucoup de la qualité du précurseur. Il apparaît qu'un précurseur  $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  synthétisé sous air (précurseur I) favorise la formation de la phase hexagonale (2H) alors qu'un précurseur traité sous oxygène (précurseur II) favorise la phase rhomboédrique (3R). Dans la Figure V.3., nous présentons une comparaison entre les diagrammes correspondants aux produits obtenus par diverses conditions de synthèse.

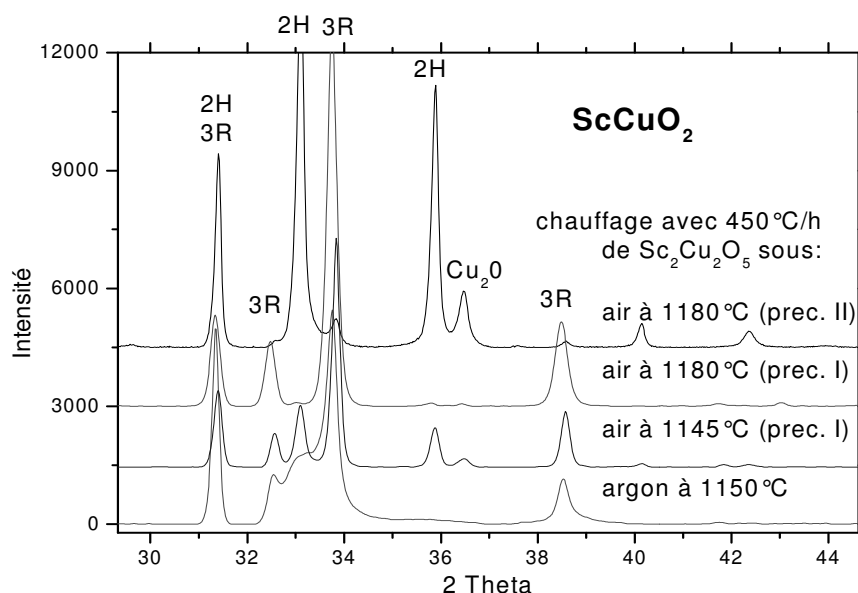


Figure V.3. Diffractogrammes aux rayons X qui montrent les résultats de la synthèse en utilisant des conditions différentes.

Une deuxième méthode envisagée a été la réaction d'échange à une température relativement basse (500°C), selon la réaction  $\text{CuI} + \text{NaScO}_2 \rightarrow \text{CuScO}_2 + \text{NaI}$ . Le précurseur  $\text{NaScO}_2$  (de structure  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ) a été préparé par réaction en phase solide à partir de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , chauffés à 950°C pendant 20 h sous oxygène. La poudre de  $\text{NaScO}_2$  obtenue a été ensuite mélangée avec  $\text{CuI}$ , compactée sous forme de barreaux scellés sous vide dans un tube de quartz afin d'éviter l'oxydation du cuivre monovalent. Après le traitement thermique à 550°C pendant deux jours, le produit de la réaction a été mis dans une solution d'ammoniaque et d'eau distillée pour enlever le  $\text{NaI}$ . Notons que les analyses

par diffraction de rayons X sur la poudre obtenue par cette voie ont révélé la présence d'un composé  $\text{ScCuO}_2$  monophasé (polytype 3R) mais aussi des traces d'impuretés de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (Figure V.4).

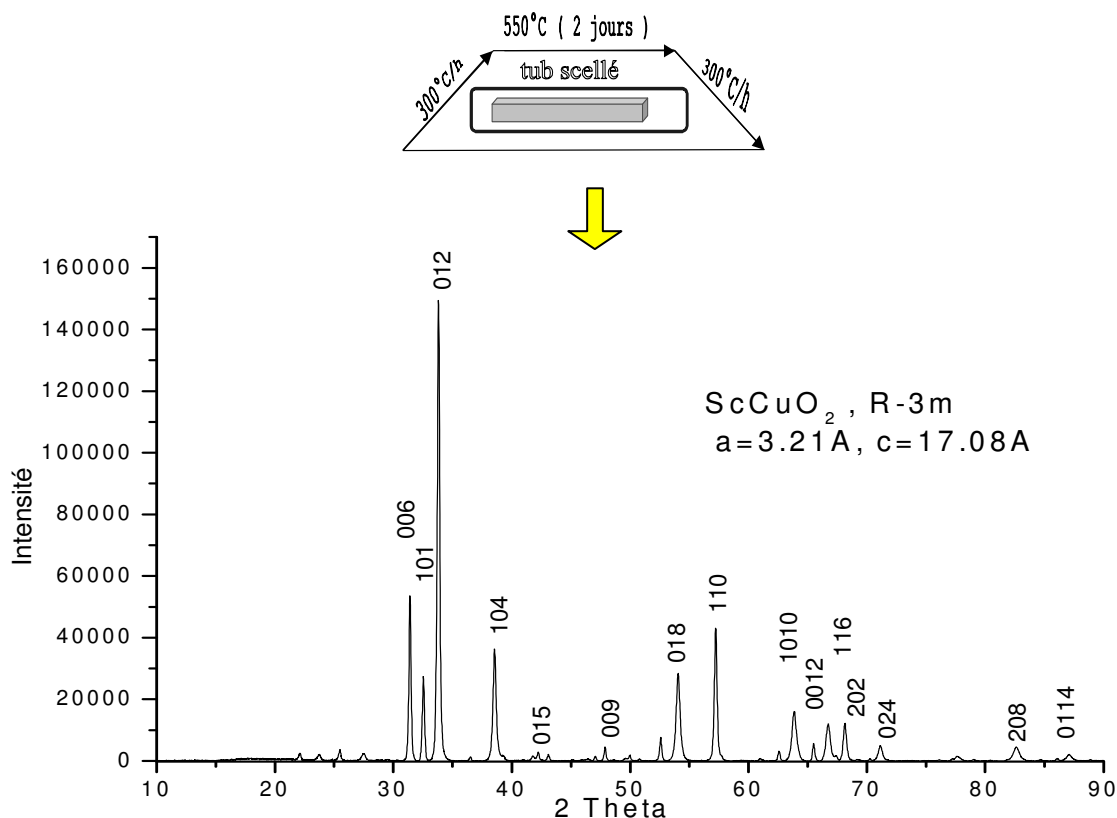


Figure V.4. Traitement thermique suivi pour obtenir la phase  $\text{ScCuO}_2$  (3R) et diffractogramme de rayons X enregistré

#### V.1.d. Synthèse de la phase $\text{ScCuO}_{2.5}$

La courbe d'ATG enregistrée en chauffant lentement à 2°C/min la delafossite sous atmosphère d'oxygène, présentée dans la Figure V.5. indique l'existence d'une phase oxydée ayant une teneur en oxygène de 2.32/F.U qui se forme à 450°C environ. Pourtant le diffractogramme de rayons X nous a montré que cette phase n'était que partiellement oxydée car elle contenait un mélange de  $\text{ScCuO}_2$  et  $\text{ScCuO}_{2.5}$ . A 550°C la phase delafossite se transforme en  $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .

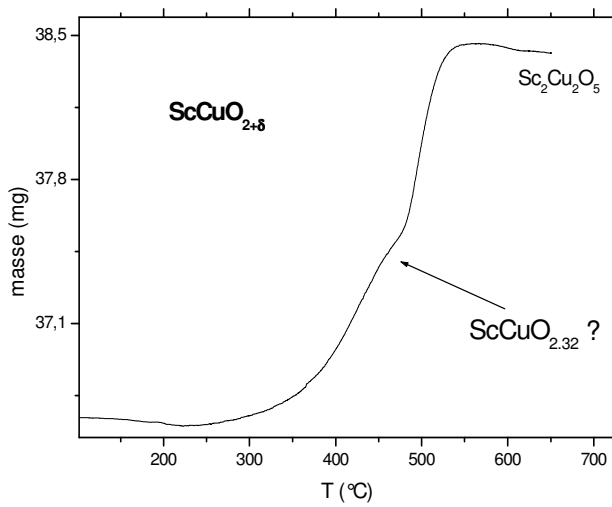


Figure V.5. Courbe ATG qui montre l'évolution de la masse de  $ScCuO_{2+\delta}$ , chauffée sous  $O_2$

Des traitements thermiques sous oxygène ont été effectués pour les échantillons monophasés 3R ainsi que pour ceux qui présentaient les deux types d'empilements 3R et 2H. Pour obtenir la phase intégralement oxydée un certain nombre de recuits à 500°C sous oxygène ont été nécessaires, en rebroyant la poudre entre deux passages au four. Nous avons constaté qu'après oxydation, les deux phases initiales forment une phase oxydée unique présentant le même type de surstructure. La teneur en oxygène déterminée par analyse thermogravimétrique correspond à 2.43 atomes d'oxygène/ U.F. ( $\pm 0.03$ ).

## V.2 Caractérisation structurale de $\text{MCuO}_{2+\delta}$

### M=In ou Sc

#### V.2.a. Structure affinée de la phase $\text{InCuO}_2$

Le composé  $\text{NaInO}_2$ , utilisé dans la réaction d'échange des cations, présente une structure de type delafossite décrite par le group d'espace R-3m et les paramètres de maille  $a=3.23 \text{ \AA}$  et  $c=16.39 \text{ \AA}$  [4]. Ainsi, on a assumé que les cations  $\text{Cu}^{1+}$ , remplacent les cations de sodium sur le site 3a (0, 0, 0) et que la nouvelle phase, synthétisée dans les conditions décrites dans la section précédente, est  $\text{InCuO}_2$ . La structure et les paramètres de maille ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme « fullprof » [5, 6]. Pour l'affinement de Rietveld, le diffractogramme de rayon X a été enregistré dans l'intervalle  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $90^\circ$ , à la température ambiante. Pour la description du profil de raies nous avons utilisé un fonction de pseudo-Voigt et tous les taux d'occupation ont été fixés à leur valeur nominale. La présence de défauts structuraux dans notre composé provoque l'élargissement des raies du diffractogramme ceci expliquant la différence entre les intensités observées et calculées observée dans la Figure V.6.

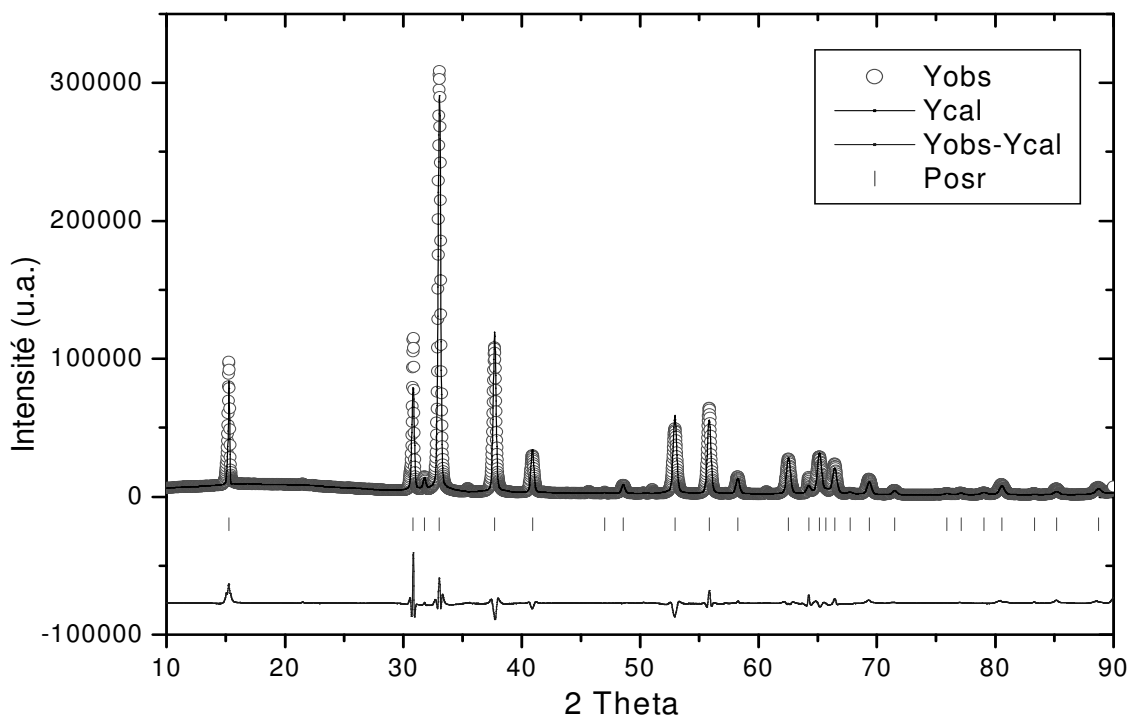


Figure V.6. Diffractogramme de poudre aux rayons X et le résultat de l'affinement de Rietveld pour  $\text{InCuO}_2$

Un deuxième affinement a été effectué à partir de données de diffraction des neutrons enregistrées à la température ambiante avec le diffractomètre de haut flux de neutrons D1B à l'ILL en collaboration avec O. Isnard. Le faisceau monochromatique a été réglé à la longueur d'onde  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$  et l'intervalle  $2\theta$  pris en compte a été  $10-140^\circ$ . Dans notre affinement le bruit de fond a été approximé par un polynôme de degré 6. La Figure V.7. montre les courbes observées, calculée et la différence des diffractogrammes.

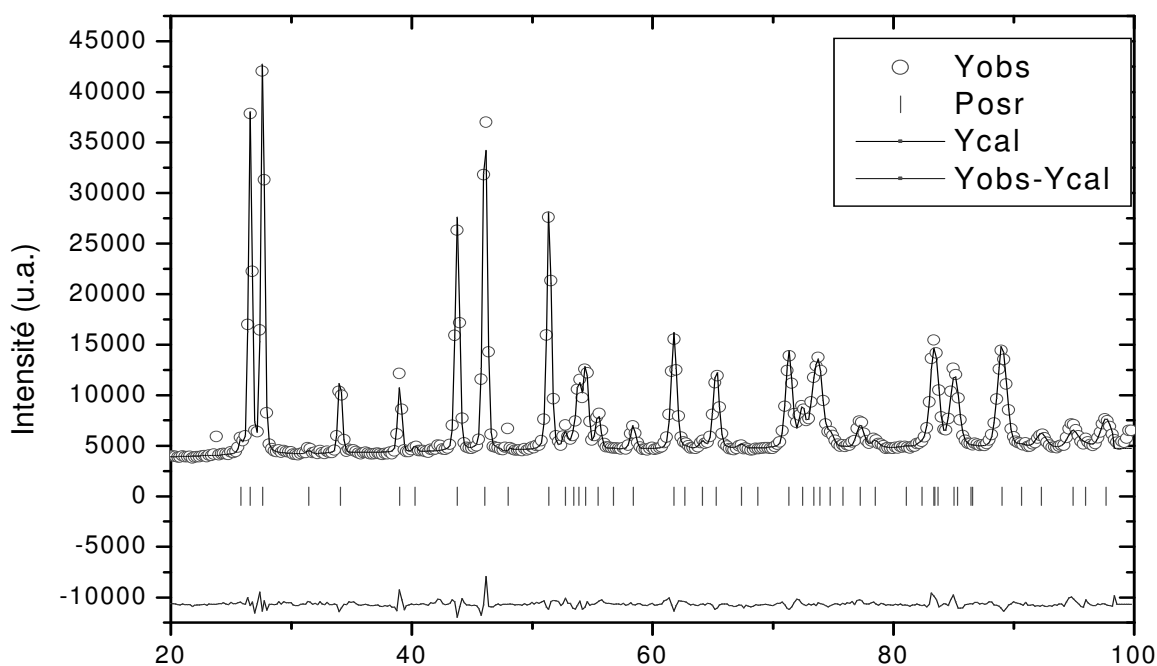


Figure V.7. Diffractogramme de poudre aux neutrons et le résultat de l'affinement de Rietveld pour  $\text{InCuO}_2$

Tous les pics de diffraction observés correspondent à une maille rhomboédrique pour  $\text{InCuO}_2$ , avec les paramètres:  $a=3.3042(2)\text{\AA}$ ,  $c=17.4527(8)\text{\AA}$ . Les positions des atomes sont décrites par le groupe d'espace R-3m. Nous remarquons que dans la série des composés de type delafossite  $\text{M}^{3+} \text{A}^+ \text{O}_2$ , contenant l'ion  $\text{Cu}^+$  dans le site de A (voir l'Annexe), la valeur du paramètre « c » de  $\text{InCuO}_2$  est la plus grande (en général  $c < 17.20 \text{ \AA}$ ). Théoriquement ce composé dont la valeur du paramètre « a » est  $3.30 \text{ \AA}$  devrait permettre l'accommodation d'oxygène dans le réseau triangulaire de cuivre. Les résultats de l'affinement et les distances interatomiques calculés sont présentés dans le Tableau V.1.

Atome	Site	$B_{\text{iso}}$ ( $\text{\AA}^2$ )	Position		
			x	y	z
In	3b	0.14(7)	0	0	1/2
Cu	3a	0.69(5)	0	0	0
O	6c	0.33(4)	0	0	0.1054(1)

Liaison	Distances ( $\text{\AA}$ )
<b>In – O</b> (6 X)	2.186(1)
<b>Cu – O</b> (2 X)	1.841(2)

$$R_{\text{Bragg}}: 2.89, R_f: 3.02, R_p: 8.44; R_{\text{wp}}: 8.22; R_{\text{exp}}: 2.70; \chi^2: 9.29$$

Tableau V.1. Paramètres structuraux affinés à partir de données de diffraction des neutrons et distances interatomiques pour le composé  $\text{InCuO}_2$

### V.2.b. Caractérisation structurale de $\text{InCuO}_{2.5}$

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés pour le produit oxydé ne révèlent pas un changement important de structure, mais cependant les déplacements des positions de raies indiquent une augmentation de la maille. L'affinement de la structure (Figure V.8) en considérant comme modèle de départ la structure rhomboédrique initiale décrite par le groupe d'espace R-3m, nous a conduit aux paramètres suivants :  $a \sim 3.323 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 17.366 \text{ \AA}$ . Les positions de raies observées dans la figure correspondent aux phases  $\text{InCuO}_{2.5}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$  prises en compte dans l'affinement.

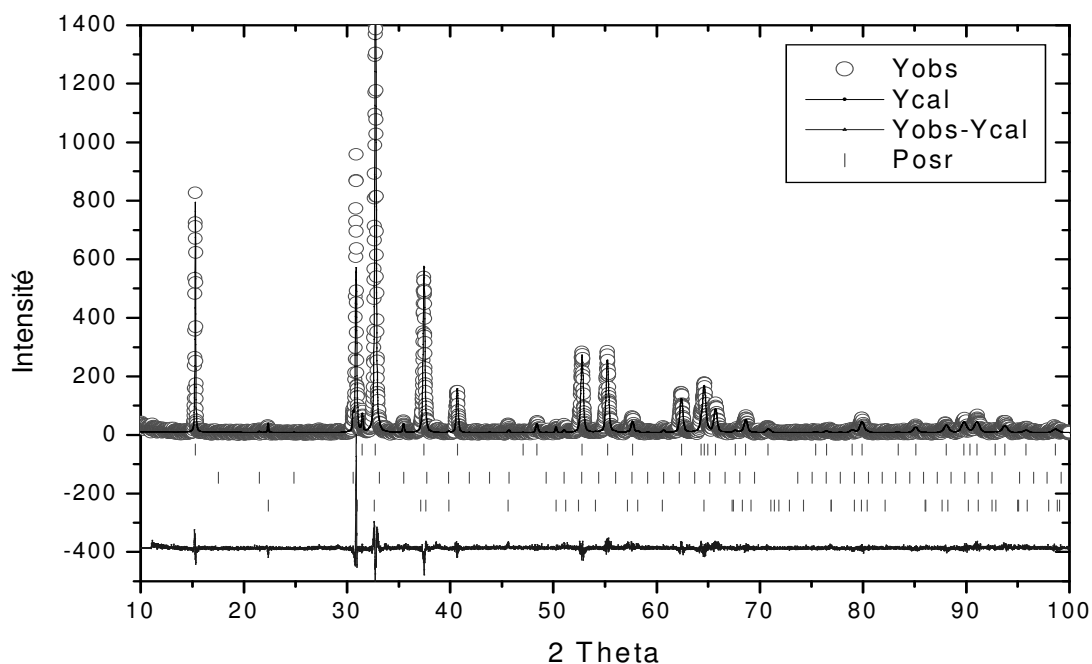


Figure V.8. Diffractogramme de rayons X de  $\text{InCuO}_{2.5}$  et le résultat d'affinement pour un modèle structural décrit par le groupe d'espace R-3m.

Cependant, comme nous allons voir dans ce qui suit, dans le diagramme de diffraction des neutrons, enregistré pour la longueur d'onde  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$  sur le diffractomètre D1B à l'ILL, l'apparition d'une sur-structure est évidente.

Un affinement à partir de ces données a été réalisé, sans introduire d'oxygène dans les plans de Cu, dans le but de visualiser sa position à partir des cartes de Fourier-différence calculées après la convergence dans ces conditions. Les cartes correspondantes obtenues sont présentées dans la Figure V.9. Elle révèlent clairement la présence des pics centrés sur les positions  $(1/3, 2/3, 0)$  et  $(2/3, 1/3, 0)$  que nous avons attribués sans équivoque au site partiellement occupé d'oxygène non pris en compte dans l'affinement, ainsi que des pics résiduels de moindre importance.

A partir de ces résultats préliminaires, les affinements ont été refaits en introduisant de l'oxygène sur le site  $6c$   $(1/3, 2/3, z)$  du groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et en laissant varier les taux d'occupation. La Figure V.10. montre le diffractogramme obtenu, ainsi que le résultat de l'affinement de profil par la méthode de Rietveld. Les facteurs d'occupation obtenus pour ce modèle sont en bon accord avec la mesure d'ATG, en indiquant 2.50 atomes d'oxygène/ U.F.

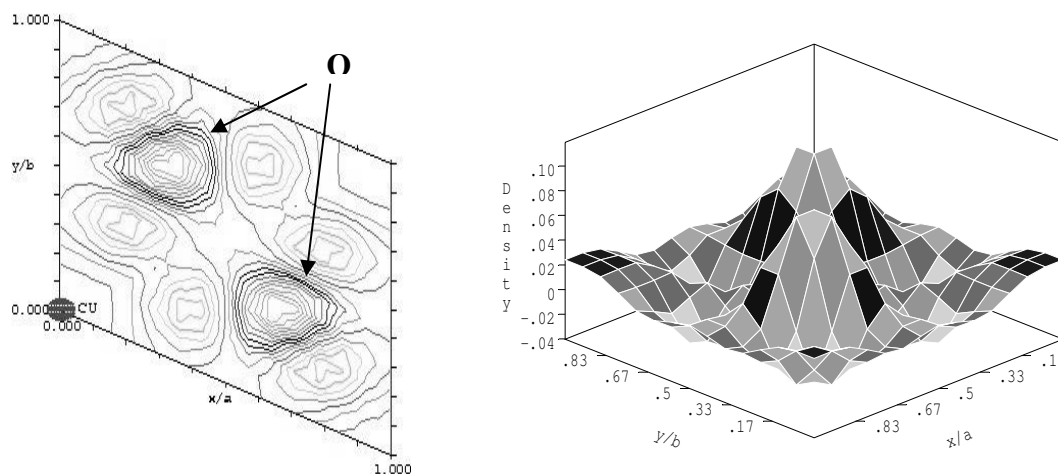


Figure V.9. Cartes de Fourier- différence effectuée parallèlement au plan  $(a, b)$  et correspondant à la section  $z = 0$ .

La différence entre les intensités observées et calculées, représentée au bas de la figure met en évidence l'existence des pics de surstructure. Pour trouver la maille d'une surstructure qui puisse bien décrire les positions des anions, nous avons essayé divers modèles cristallins reliés à la maille rhomboédrique (comme exemple  $a_H \approx \sqrt{3} a_R$  et  $c_H \approx c_R$ , ou  $a_0 \approx \sqrt{3} a_R$ ;  $b_0 \approx 2 b_R$  et  $c_0 \approx c_R$ ) mais ils n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

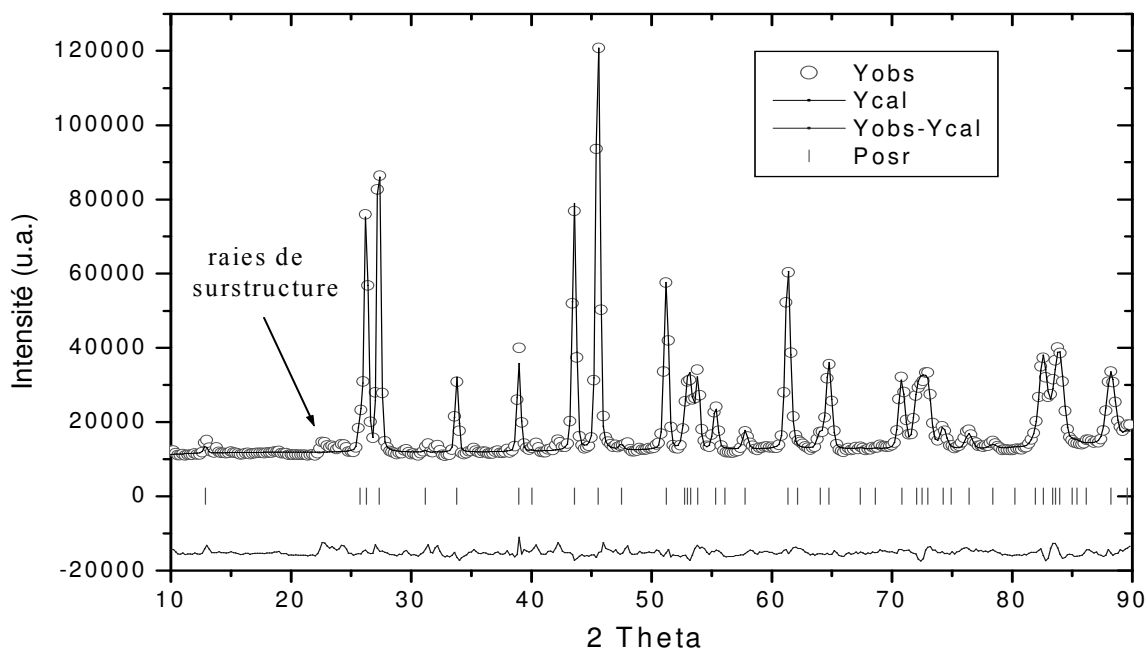


Figure V.10. Diffractogramme de poudre aux neutrons pour  $\text{InCuO}_{2.5}$  et le résultat de l'affinement pour un modèle structural décrit par le groupe d'espace  $R\text{-}3m$  ou l'oxygène en excès, occupe partiellement le site 6c.

Dans ce contexte, des analyses de clichés de diffraction électronique, complétées par des données de diffraction neutronique de plus haute résolution (diffractomètre D1A à l'ILL), sont actuellement en cours et devraient permettre de trouver la solution de la structure.

### III.2.c. Structure affinée du composé $\text{ScCuO}_2$

La structure et les paramètres de maille ont été affinés par la méthode de Rietveld pour deux échantillons différents : un qui contient les deux phases  $\text{ScCuO}_2$ , hexagonale (2H) et rhomboédrique (3R) et un autre monophasé, de type 3R. Les données utilisées dans l'affinement ont été enregistrées avec le diffractomètre D5000 en géométrie de transmission du laboratoire. Dans nos affinements nous avons tenu compte de la présence de pics appartenant à la phase  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , pour laquelle nous avons affiné seul le facteur d'échelle, le profil des pics et les paramètres de maille. Le profil des raies a été ajusté avec une fonction de pseudo-Voigt. Dans la figure ci-dessous nous montrons la qualité des affinements en présentant les diagrammes observés, calculés et leur différence.



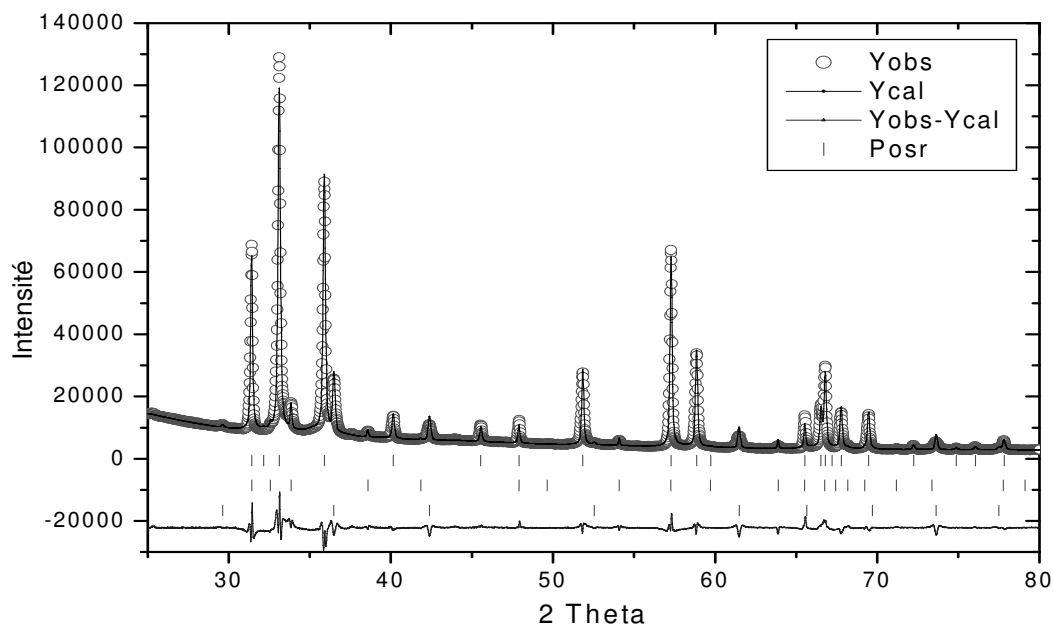


Figure V.11. Diffractogrammes de poudre aux rayons X et les résultats des affinements de Rietveld pour ScCuO<sub>2</sub> (polytype 2H). Les autres phase prises en compte sont ScCuO<sub>2</sub> (3R) et Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

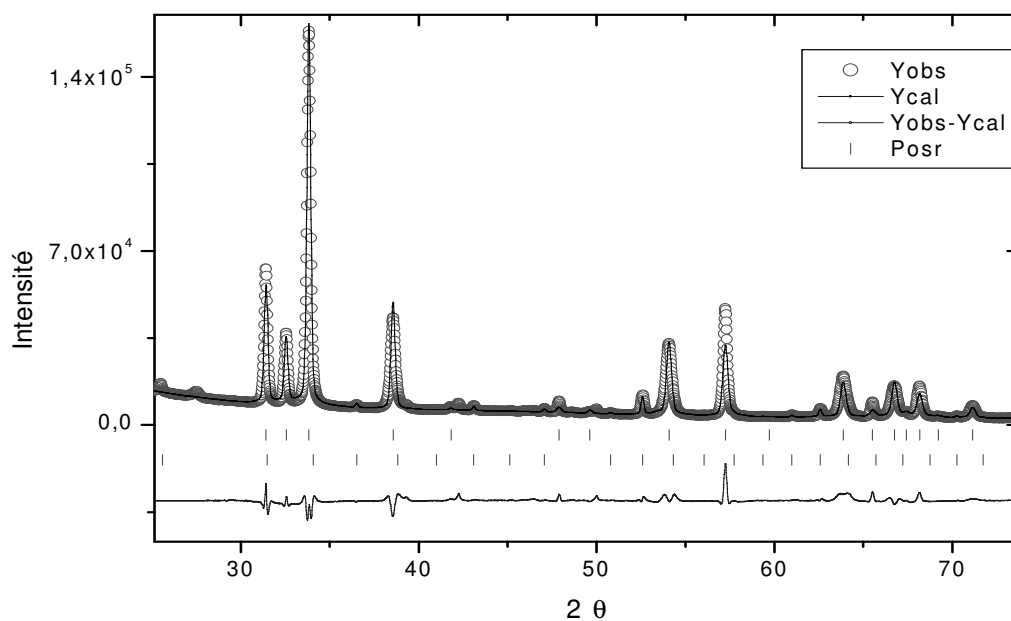


Figure V.12. Diffractogrammes de poudre aux rayons X et les résultats des affinements de Rietveld pour ScCuO<sub>2</sub> (polytype 3R.) et Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les positions des atomes obtenues après l'affinement et les distances interatomiques calculées, sont présentées dans le Tableau V.2. Les paramètres de maille calculés sont  $a_R = 3.2168(1)\text{\AA}$ ,  $c_R = 17.0873(6)\text{\AA}$  pour la phase rhomboédrique et respectivement  $a_H = 3.21494(5)\text{\AA}$  et  $c_H = 11.3872(2)\text{\AA}$  pour la phase hexagonale. Nous remarquons que la valeur

du paramètre « a » et donc la distance Cu-Cu, qui est importante pour l'accommodation d'oxygène dans le réseau triangulaire de cuivre, est presque la même pour les deux phases. Le rapport entre les paramètres « c » des deux phases ( $c_R / c_H$ ) est pratiquement égal à 3/2.

*Phase hexagonale ( $P6_3/mmc$ )*

Atom	Site	Position		
		x	y	z
Sc	2a	0	0	1/2
Cu	2c	1/3	2/3	1/4
O	4f	1/3	2/3	0.0835(3)

*Phase rhomboédrique ( $R-3m$ )*

Atom	Site	Position		
		x	y	z
Sc	3b	0	0	1/2
Cu	3a	0	0	0
O	6c	0	0	0.1104(3)

Liaison	Distances (Å)
Sc – O (6 X)	2.085(2)
Cu – O (2 X)	1.895(4)

Liaison	Distances (Å)
Sc – O (6 X)	2.090(2)
Cu – O (2 X)	1.887(5)

*Tableau V.2. Paramètres structuraux affinés et distances interatomiques pour le composé  $ScCuO_2$  2H et 3R*

#### **V.2.d. Caractérisation structurale de la phase $ScCuO_{2.5}$**

Pour l'analyse structurale du composé dopé en oxygène, la diffractogramme de rayon X a été enregistré avec le diffractomètre en réflexion Bruker D8, dans l'intervalle  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $100^\circ$  à la température ambiante (Figure V.13). Comme dans le cas du  $InCuO_{2.5}$  ce diffractogramme révèle une augmentation considérable des paramètres de maille, la structure restant apparemment peu modifiée par rapport à la phase rhomboédrique non dopée. Ainsi, pour un premier affinement de la structure, nous avons considéré comme modèle la maille rhomboédrique initiale. Les paramètres de maille obtenus sont:  $a=b=3.27711(7)\text{Å}$ ,  $c=17.0537(6)\text{Å}$ . Dans l'affinement nous avons tenu compte de la présence des raies d'impureté correspondant à  $Sc_2O_3$ .

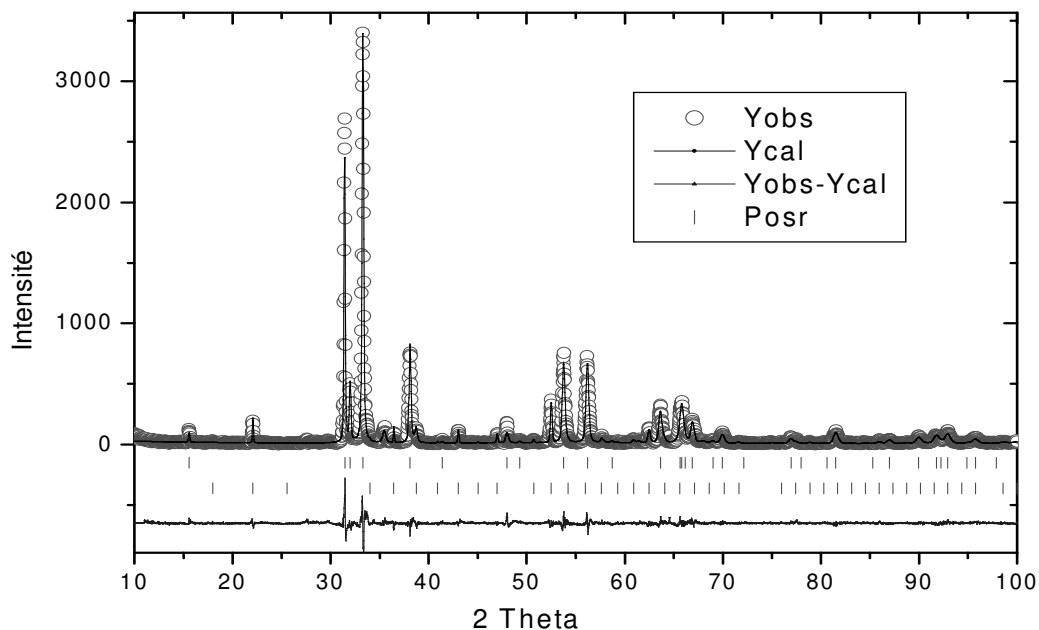


Figure V.13. Diffractogramme de rayons X et le résultat d'affinement pour  $ScCuO_{2.5}$  dans un modèle décrit par le groupe d'espace  $R-3m$

De même que pour la phase  $InCuO_{2.5}$  l'apparition d'une surstructure a été mise en évidence par diffraction des neutrons, réalisée pour la longueur d'onde  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$  sur le diffractomètre D1B à l'ILL.

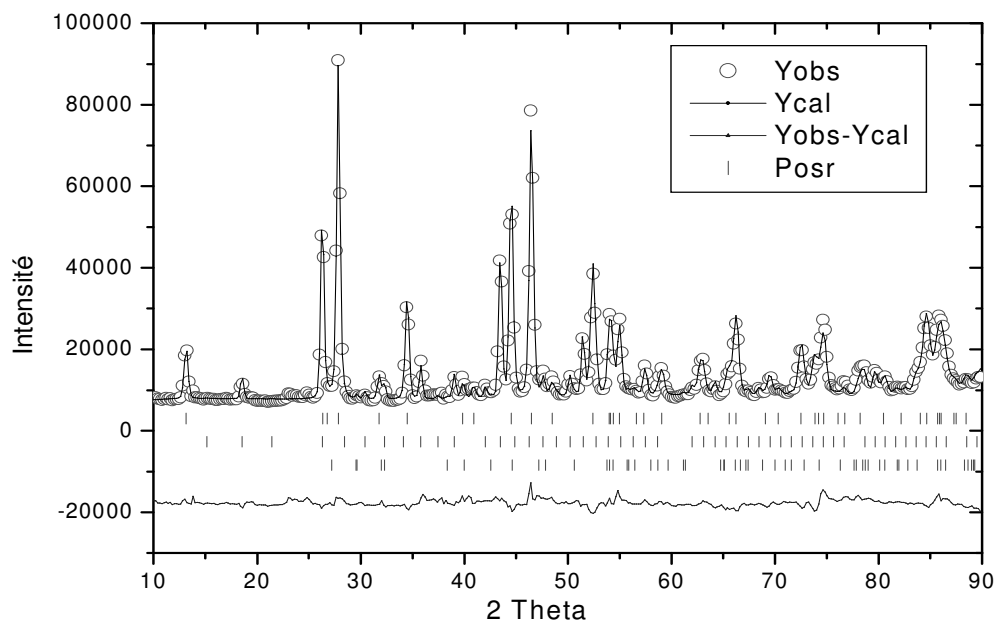


Figure V.14. Diffractogramme de poudre aux neutrons pour  $ScCuO_{2.5}$  et le résultat de l'affinement pour un modèle structural décrit par le groupe d'espace  $R-3m$  ou l'oxygène en excès, occupe partiellement le site 6c.

Les cartes de Fourier-différence ont révélé la présence des pics centrés sur les positions  $(1/3, 2/3, 0)$  et  $(2/3, 1/3, 0)$ . Ensuite, les affinements ont été poursuivis en ajoutant un atome d'oxygène sur le site 6c  $(1/3, 2/3, z)$  dont le taux d'occupation a été affiné, conduisant à une teneur en oxygène de 2.50 atomes/ U.F. La différence entre les intensités observées et calculées, représentée au bas de la Figure V.14 révèle l'existence des pics de surstructure qui n'ont pas été indexés.

Ces résultats montrent que pour les deux phases  $\text{ScCuO}_{2.5}$  et  $\text{InCuO}_{2.5}$  les oxygènes supplémentaires sont localisés au centre des triangles de cuivre, avec un type d'ordre différent de celui observé pour  $\text{YCuO}_{2.5}$ . L'empilement des cations est également différent puisque les affinements présentés ici indiquent un arrangement de type 3R. Cela indique que pour ces composés nous sommes en présence d'un nouveau réseau de spins  $(1/2)$  qui devraient conduire à des propriétés magnétiques différentes par rapport aux composés  $\text{YCuO}_{2+\delta}$  et  $\text{LaCuO}_{2+\delta}$ .

### V.3. Étude des propriétés physiques des composés

#### MCuO<sub>2.5</sub>, M=In ou Sc

##### V.3.a. Mesures de résistivité

Les mesures de résistivité, faites par la technique à quatre contacts, en courant continu, montrent pour les composés InCuO<sub>2.5</sub> et ScCuO<sub>2.5</sub> un comportement semi-conducteur. Afin d'estimer l'énergie d'activation, nous avons tracé la dépendance du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température. Nous avons réalisé un ajustement linéaire de la courbe dans l'intervalle de température 180K-300K qui nous a permis d'obtenir les valeurs des gaps de ~0.13eV pour InCuO<sub>2.5</sub> et 0.19eV pour ScCuO<sub>2.5</sub>. Comme nous l'avons précisé aussi dans les chapitres précédents, les valeurs absolues mesurées pour la résistivité des produits ne sont pas intrinsèques, causées par l'apparition d'un effet de grains.

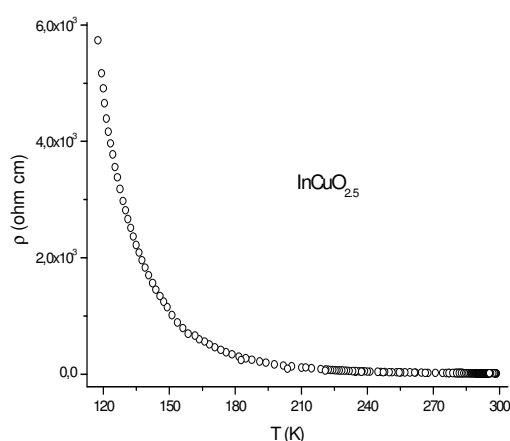


Figure V.15. Variation thermique de la résistivité de InCuO<sub>2.5</sub>

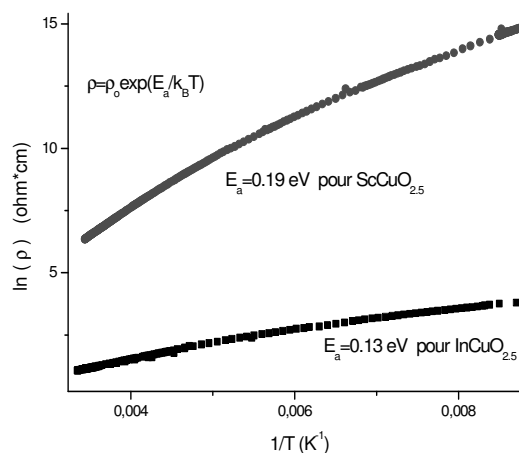


Figure V.16. Dépendance du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température pour MCuO<sub>2.5</sub>, M=In ou Sc

Si nous considérons un domaine plus large en température, qui va jusqu'au dessous de 180K, la loi d'Arrhenius classique  $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a/k_B T)$  n'affine plus les données enregistrées expérimentalement et donc le mécanisme de conduction par l'activation thermique d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction n'est plus acceptable.

Dans les Figure V.17 et V.18, le logarithme de la résistivité est représenté en fonction de  $1/T$  et  $1/T^{1/4}$  afin d'identifier le mécanisme de conduction dans InCuO<sub>2.5</sub> et ScCuO<sub>2.5</sub> respectivement.

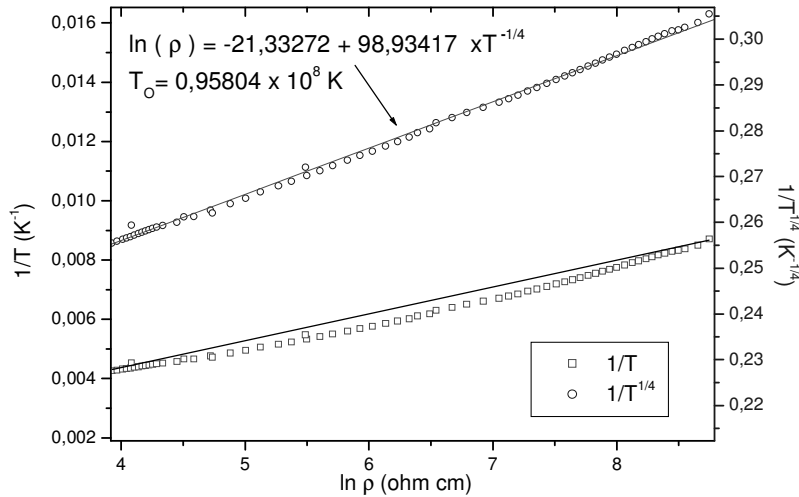


Figure V.17. Dépendance de la résistivité de  $1/T$  et  $1/T^{1/4}$  et l'ajustement linéaire pour déterminer le type de conduction dans  $\text{InCuO}_{2.5}$

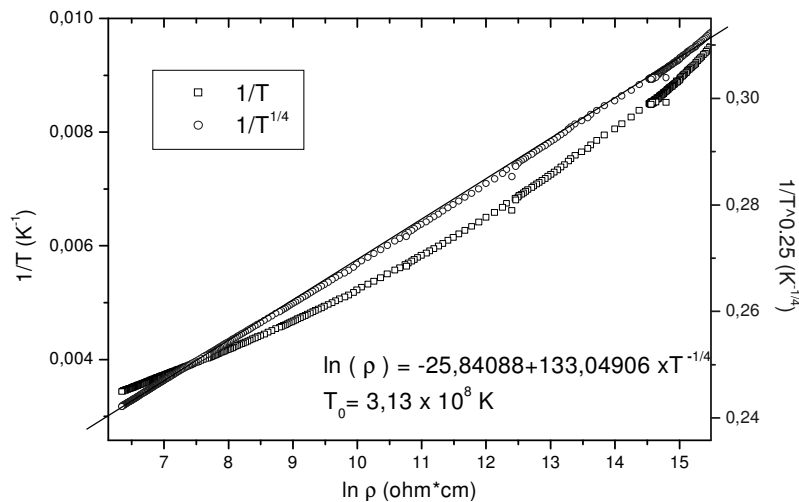


Figure V.18. Dépendance de la résistivité de  $1/T$  et  $1/T^{1/4}$  et l'ajustement linéaire pour déterminer le type de conduction dans  $\text{ScCuO}_{2.5}$

De même que pour les autres composés dérivés de la delafossite, la loi :  $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$  conduit à un meilleur affinement de la variation en température de la résistivité par. Ceci indique que la conduction se fait par sauts à portée variable entre les états localisés (Mott Variable Range Hopping).

### V.3.b. Mesures de susceptibilité magnétique

#### **. Propriétés magnétiques de $\text{InCuO}_{2.5}$**

Nous avons mesuré la variation d'aimantation en fonction du champ magnétique (Figure V.19.) avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de haute sensibilité construit par D. Dufeu au laboratoire Louis Néel. La variation de la susceptibilité

magnétique en fonction de la température est montré dans la Figure V.20. Les valeurs de la susceptibilité ont été déduites par la méthode de tracés d'Arrott [7] en analysant les variations isothermes de  $M^2$  en fonction de  $H/M$ .

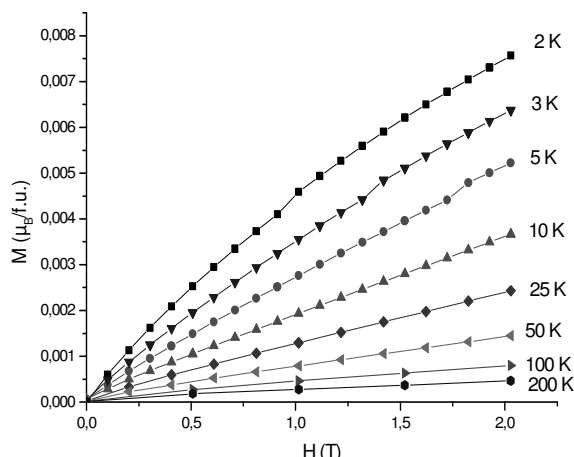


Figure V.19. Courbes d'aimantation à différentes températures

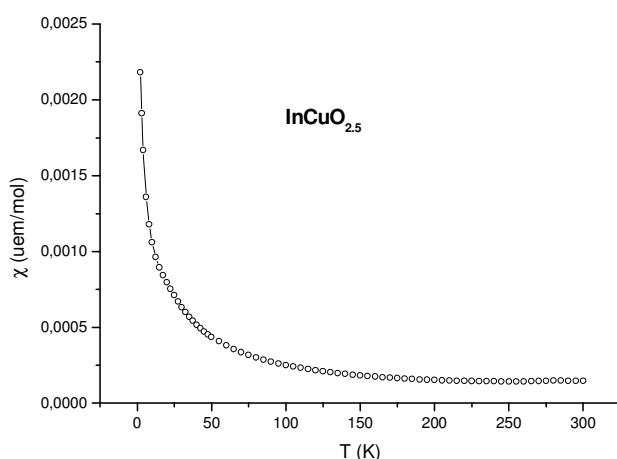


Figure V.20. Dépendance en température de la susceptibilité de  $InCuO_{2.5}$

L'évolution en température de l'inverse de la susceptibilité, tracée sur la Figure V.21, à été ajustée, pour le domaine de température 25-150K, par une loi de type Curie Weiss  $\chi = C/(T-\Theta)$  qui indique un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} \sim 0.48\mu_B$  et une température de Curie-Weiss  $\Theta \sim -17.5K$ . Au-dessous de 25K, des corrélations entre les spins commencent se développer, phénomène observé sur la courbe comme une déviation de la loi de Curie Weiss. Nous constatons que en dessus de 150K la courbe de l'inverse de la susceptibilité commence à saturer et que autour de 280K elle présente un minimum. Comme l'ordre de l'oxygène dans le plans de cuivre n'est pas actuellement clarifié, nous ne pouvons pas nous prononcer encore sur la nature du ce type de comportement magnétique.

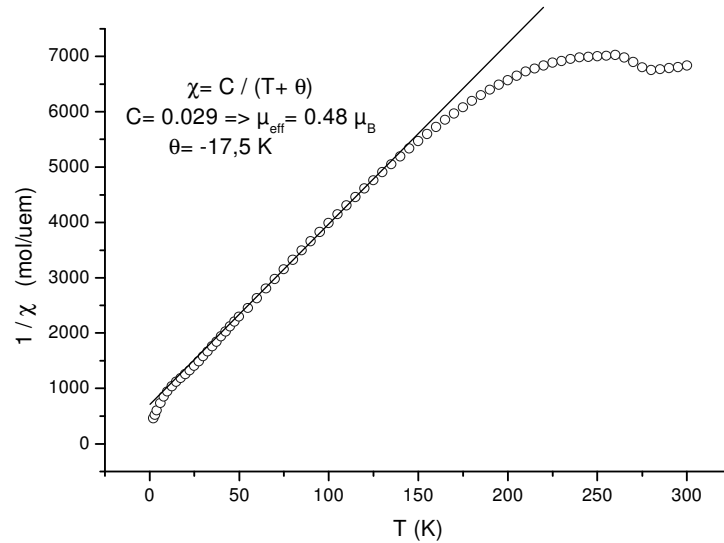


Figure V.21. Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité

Afin de confirmer les résultats obtenues avec le VSM, l'évolution de la susceptibilité statique en fonction de la température, pour un échantillon différent, a été mesurée avec un magnétomètre à SQUID, en ZFC et FC. Le profil de la courbe obtenue est le même et aucune différence entre les deux courbes (FC et ZFC) n'a été observé.

Les analyse des diagrammes de diffractions de neutrons enregistrés avec l'instrument D2B à l'ILL pour la longueur d'onde  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ , à la température ambiante et à 2K n'indiquent pas des changements structuraux ou l'existence d'ordre magnétique dans le système  $\text{InCuO}_{2.5}$ . Dans la Figure V.22 nous montrons en comparaison les deux diffractogrammes obtenus.

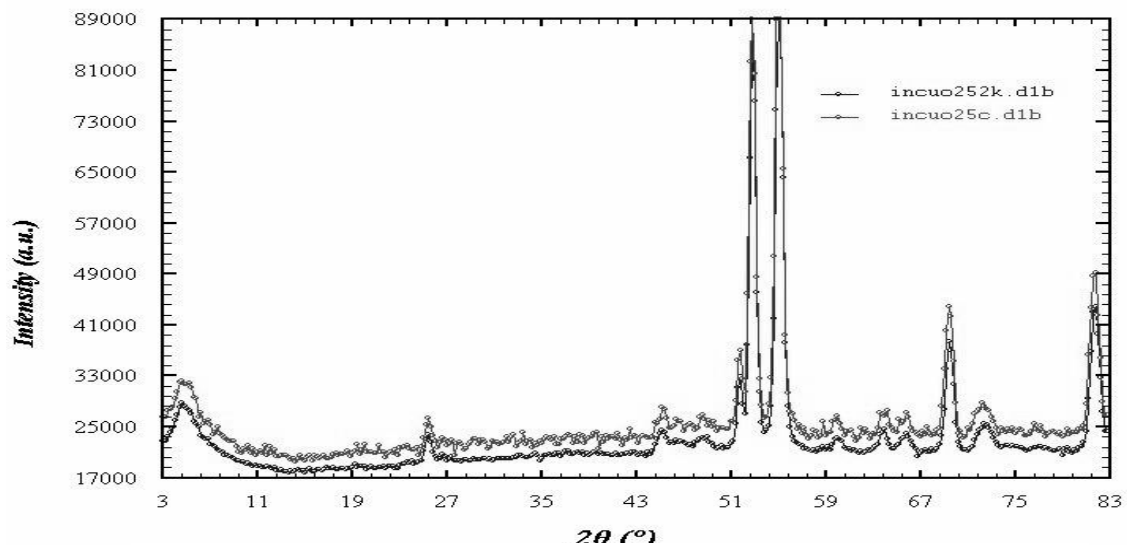


Figure V.22. Diffractogrammes aux neutrons(D2B à l'ILL) enregistrés à 2K et 300K pour le composé  $\text{InCuO}_{2.5}$



## Propriétés magnétiques de $\text{ScCuO}_{2.5}$

Les mesures de susceptibilité magnétique pour le composé  $\text{ScCuO}_{2.5}$  ont été réalisées avec un magnétomètre à extraction (BS2) au laboratoire Louis Néel. Les profils des courbes de susceptibilité montrées dans les figure ci-dessous, indiquent le même type de comportement que dans le cas du  $\text{InCuO}_{2.5}$ .

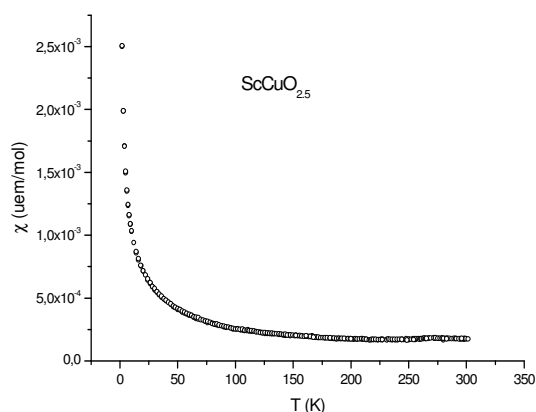


Figure V.23. Dépendance en température de la susceptibilité de  $\text{ScCuO}_{2.5}$

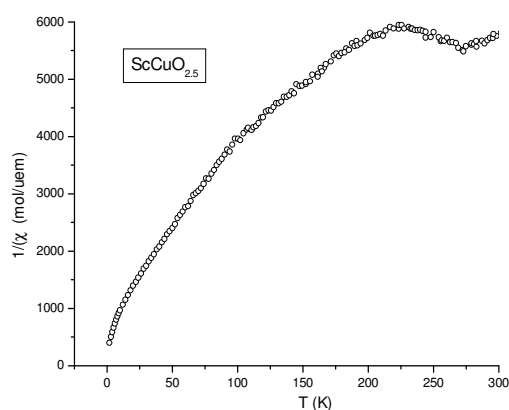


Figure V.24. Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité  $\text{ScCuO}_{2.5}$

L'ajustement des données avec une loi de Curie Weiss, fait pour l'intervalle de température 20-180K, révèle un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} \sim 0.50\mu_{\text{B}}$  et une température de Curie-Weiss  $\Theta \sim -23.28\text{K}$ , valeurs proches de celles obtenues pour  $\text{InCuO}_{2.5}$ . Nos études structurales révèlent pour ces deux composé l'existence du même type de surstructure. Il n'est donc pas surprenant d'observer des comportements magnétiques semblables.

Pour l'analyse plus détaillée des propriétés magnétiques de ces deux systèmes nous sommes en cours de réaliser des mesures de RES en collaboration avec Alia Hassan du LCMI et mesures de RMN en collaboration avec M.H. Julien du LPS.

#### V.4. Conclusions sur l'étude des composés $\text{MCuO}_{2+\delta}$ (M=In ou Sc)

Nous avons réussi à synthétiser le nouveau composé de type delafossite  $\text{InCuO}_2$  par une réaction d'échange de cations entre  $\text{InNaO}_2$  (structure de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ) et  $\text{CuI}$ , et ensuite à le doper avec de l'oxygène pour former la phase  $\text{InCuO}_{2.5}$ . D'autre part, nous montrons que les deux phases possibles de  $\text{ScCuO}_2$  ayant une structure hexagonale (polytype 2H) ou rhomboédrique (polytype 3R) forment par oxydation une phase oxydée unique  $\text{ScCuO}_{2.5}$ , présentant le même type de surstructure.

Pour les deux produits synthétisés  $\text{MCuO}_{2.5}$  (M=In ou Sc), les analyses de spectres de rayons X révèlent une augmentation considérable des paramètres de maille par rapport aux composés non dopés, la structure restant apparemment peu modifiée. Cependant l'apparition d'une surstructure a été mise en évidence par diffraction de neutrons, réalisée sur le diffractomètre D1B à l'ILL. Par affinement Rietveld, combiné avec les analyses de Fourier-différence nous avons montré que pour les deux phases, les oxygènes supplémentaires sont localisés au centre des triangles de cuivre, avec un type d'ordre différent de celui observé pour  $\text{YCuO}_{2.5}$ . L'empilement des cations est également différent puisque les affinements indiquent un arrangement de type 3R.

Actuellement, nous analysons des données de diffraction neutronique de plus haute résolution, obtenues avec diffractomètre D1A à l'ILL, qui complétées par des clichés de diffraction électronique, devront nous permettre de trouver la solution de la structure.

De même que pour les autres composés dérivés de la delafossite, nous montrons que la conduction se fait par sauts à portée variable entre les états localisés (Mott Variable Range Hopping). Du point de vue magnétique, les dépendances en température des susceptibilités de  $\text{InCuO}_{2.5}$  et  $\text{ScCuO}_{2.5}$  indiquent l'existence de plusieurs régimes. Pour des températures comprises entre 25-150K les données suivent une loi de type Curie Weiss et autour de 150K la susceptibilité présente un maximum. Des corrélations entre les spins commencent à se développer au dessous de 25K sans conduire à un ordre magnétique jusqu'à 2K. Afin d'analyser plus en détail les propriétés magnétiques de ces deux systèmes nous allons réaliser des mesures de RES et RMN en collaboration avec Alia Hassan du LCMI et M.H. Julien du LPS, Grenoble.

## Références

1. Hahn H. et Lorent C. , *Z. Anorg. Allg. Chem* 279, 281 (1955)
2. Shannon R. D., Rogers D. B. et Prewitt C. T., *Inorg. Chem.* 10, 713 (1971)
3. Doumerc J-P., Ammar A., Wichainchai A., *J.Phys Chem Solids* 48, No 1, 37, (1987)
4. Hubbert Paletta E., Hoppe R., Kreuzburg G., J-P., Ammar A., Wichainchai A., *Z. Anorg. Allg. Chem* 379, 255 (1970)
5. Rodriguez-Carvajal J., « Fullprof » a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, *Abstract of satellite Meeting on powder Diffraction, Toulouse, France, 127-128 (1990)*
6. Rodriguez-Carvajal J., *Physica B* 192, 55-69 (1993)
7. Arrot A., *Phys Rev.* 108, 1394 (1957)

## **CONCLUSION GENERALE**



Les composés dérivés de la delafossite  $MCuO_{2+\delta}$  se révélaient très intéressants à la fois pour l'analogie qui existe avec les cuprates supraconducteurs et pour les propriétés magnétiques exotiques dues à la basse dimensionalité et à la présence de réseaux frustrés. La difficulté de synthèse due à la présence de divers polytypes, avait rendu jusqu'ici impossible l'obtention d'échantillons de ces composés, d'une qualité suffisante pour des études structurales et physiques précises.

L'objectif de ce travail a donc été la maîtrise de l'élaboration de nouveaux composés  $MCuO_{2+\delta}$ , la caractérisation structurale des composés obtenus et la mesure de leurs propriétés physiques.

Nous avons apporté un soin particulier à l'obtention des composés polycristallins monophasés, et une partie importante de cette étude a été consacrée à la détermination précise des conditions de synthèse. En optimisant les conditions de synthèses nous sommes parvenus, pour la première fois, à synthétiser sous forme de poudres les composés monophasés  $YCuO_{2.5}$  et  $YCuO_{2.66}$  d'une très bonne qualité. Une amélioration significative de la qualité a été obtenue aussi pour les composés  $LaCuO_{2.66}$  et  $NdCuO_{2.66}$ . D'autres part, nous avons réussi à synthétiser le nouveau composé de type delafossite  $InCuO_2$  et ensuite à le doper avec de l'oxygène pour former la phase  $InCuO_{2.5}$ . Ensuite, dans les mêmes conditions une phase oxydée  $ScCuO_{2.5}$  a été synthétisée à partir de  $ScCuO_2$ .

Grâce à la bonne qualité des échantillons  $MCuO_{2+\delta}$  obtenus, nous avons été en mesure de réaliser des études structurales détaillées. Pour la caractérisation structurale nous avons combiné les techniques de laboratoire, telles que la diffraction de rayons X et la microscopie électronique, avec la diffraction de neutrons (D2B, D1A, D2A à l'ILL) et de rayonnement synchrotron (ligne BM16 à ESRF).

La structure de  $YCuO_{2.5}$  peut être décrite dans une cellule élémentaire orthorhombique avec les paramètres de maille reliés à la maille cristalline du composé hexagonal non-oxygéné, ( $a_0 \sim a_H \sqrt{3}$ ;  $b_0 \sim c_H$ ;  $a_c \sim 2a_H$ ). Les oxygènes sont placés au centre de triangles de cuivre, pour former des chaînes ondulantes le long de l'axe "a". Une des particularités de cette structure est la présence de cations  $Cu^{2+}$  en coordination triangulaire. Les spectres des niveaux de cœur « 2p » et « 3s » du cuivre obtenus par XPS, montrent pour ces cations une valence de 2+, résultat qui est en accord avec les valeurs calculées par la méthode BVS.

Le composé  $YCuO_{2.66}$  a été indexé dans la maille hexagonale  $a_H \sim \sqrt{3} a_R$ ,  $b_H \sim \sqrt{3} b_R$ ,  $c_H \sim 3c_R$ . Par rapport à la structure de  $YCuO_{2.5}$  les anions introduits en excès se placent au centre de triangles de cuivre afin de connecter les chaînes ondulantes existantes. Ainsi la coordination de tous les atomes de cuivre devient tétraédrique. L'élargissement des raies de surstructure indique que l'empilement de couches Cu-O, le long de l'axe « c », est légèrement désordonné. Nous avons constaté que dans le cas d'une substitution de 5% de l'yttrium par le calcium, l'oxygène introduit en excès dans les plans de cuivre de la phase delafossite ne conduit plus à un triplement de la maille selon l'axe « c ».

La cellule élémentaire des composés  $MCuO_{2.66}$  ( $M=La$  et  $Nd$ ) est décrite par les paramètres de maille  $a_H \approx \sqrt{3} a_R$ ,  $b_H \approx \sqrt{3} b_R$ ,  $c_H \approx 2/3 c_R$  où  $a_R$ ,  $b_R$ ,  $c_R$  sont les paramètres du composé rhomboédrique  $MCuO_2$  non-oxygéné. Nous avons constaté que dans chacun des plans Cu-O, les cations de cuivre sont arrangés selon des triangles mettant en commun des sommets, constituant un réseau de type « kagomé ». Du fait du passage à la symétrie trigonale dans  $MCuO_{2.66}$ , les deux plans d'oxygène entourant le plan de cuivre, sont tournés de  $\approx 30^\circ$  l'un par rapport à l'autre, et les liaisons O-Cu-O correspondantes sont inclinées le long de l'axe c. Les spectres des niveaux de cœur « 2p » du cuivre obtenus par XPS, montrent pour tous les cations de cuivre une valence de 2+. Afin de valider ces résultats nous avons récemment réalisé une expérience de diffraction synchrotron sur poudre sur la ligne BM16 de l'ESRF, Grenoble, en vue d'une analyse par la fonction de distribution de paires.

Pour  $InCuO_{2.5}$  et  $ScCuO_2$ , les analyses de spectres de rayons X révèlent une augmentation importante des paramètres de maille par rapport aux composés non dopés, la structure restant apparemment peu modifiée. Par diffraction de neutrons nous montrons que les oxygènes supplémentaires sont localisés au centre des triangles de cuivre, avec un type d'ordre différent de celui observé pour  $YCuO_{2.5}$ . L'empilement des cations est également différent puisque les affinements indiquent un arrangement de type 3R. Nous analysons actuellement, des données de diffraction neutronique de haute résolution, qui complétées par des clichés de diffraction électronique, devraient nous permettre de trouver la solution de la structure.

Les collaborations avec différents laboratoires de Grenoble (CRTBT, Louis-Néel, LCMI) et de Cluj-Napoca (Laboratoire de Physique de l'Univ. Babes-Bolyai, Roumanie) nous ont permis de mesurer les propriétés physiques de ces composés.

Les mesures de résistivité effectuées, montrent que tous les composés synthétisés sont des isolants à localisation induite par le désordre, où la conduction se fait par sauts à portée variable entre les états localisés (Mott Variable Range Hopping).

Un calcul de structure de bande en utilisant le formalisme de liaisons forte LMTO a été réalisé pour  $\text{YCuO}_{2.5}$ . Les résultats confirment l'apparition dans la bande interdite de la delafossite non-dopée de niveaux d'impuretés induits par l'insertion d'oxygène dans les triangles de cuivre. En utilisant la méthode LDA+U nous obtenons une valeur du gap de  $\sim 0.24\text{eV}$  en très bon accord avec les mesures expérimentales. Les calculs ont montré que la contribution la plus importante à l'état proche de l'énergie de Fermi est donnée par l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  du Cu, ce qui est en accord avec le caractère unidimensionnel suivant la direction de l'axe "x" du réseau Cu-O. Des calculs similaires vont être effectués (collab. Univ. Nijmegen, Pays-Bas) pour l'ensemble de nos composés et les résultats seront confrontés avec des mesures d'IUPS (collab. Univ. de Nancy), technique qui offre des informations expérimentales sur la nature des derniers états occupés.

Du point de vue magnétique, nous obtenons pour la phase orthorhombique  $\text{YCuO}_{2.5}$  un système unidimensionnel de spins couplés par superéchange, qui est topologiquement équivalent à une chaîne de triangles disposés en dents de scie ou chaînes de  $\Delta$ . L'ajustement de la courbe de susceptibilité mesurée pour  $\text{YCuO}_{2.5}$  met en évidence l'existence de deux gaps énergétiques dans le spectre d'excitations des spins. Le gap que nous obtenons à basses températures est en accord avec le spectre théorique d'excitations de spins calculé pour une chaîne isotrope. Cependant, à cause du terme de Curie Weiss important que nous avons soustrait dans l'analyse de données, l'existence de ce gap reste à vérifier par d'autres mesures. Des données de diffusion de neutrons polarisés enregistrées sur l'appareil D7 de l'ILL sont en cours de dépouillement (collab. Lab Louis Néel). D'autre part, des calculs théoriques qui prennent en compte une chaîne de spins anisotrope sont en cours (collab. LCMi et Lab. Louis Néel).

Pour le composé  $\text{YCuO}_{2.66}$ , l'apparition d'un état verre de spins, a été mise en évidence par une différence entre les courbes de susceptibilité FC et ZFC. Cela pourrait indiquer l'existence d'une localisation de la charge, qui a été également prédite théoriquement. Afin de confirmer ces résultats, des mesures de résonance magnétique nucléaire devraient être entreprises (collab. LSP, Grenoble).

Les mesures magnétiques indiquent pour le composé  $\text{LaCuO}_{2.66}$ , dont les plans Cu-O constituent des réseaux « kagomé », un moment magnétique effectif très faible par



rapport à celui de  $\text{Cu}^{2+}$  isolé. Lorsque la température diminue, des corrélations magnétiques entre les spins apparaissent mais il n'y a pas d'indication que cet échantillon s'approche d'un état magnétique ordonné. La variation de la largeur de raie de résonance électronique de spins en fonction de la température révèle un caractère bidimensionnel pour les interactions antiferromagnétiques. Une caractérisation magnétique de ce produit, par d'autres techniques complémentaires, telle que RQN (collab. LSP, Grenoble) et  $\mu\text{SR}$  (collab. LPS, Paris) est en cours de réalisation. Afin d'estimer la longueur de corrélation entre les spins à basses températures, une expérience de diffusion de neutrons polarisés peut être envisagée.

Dans le cas de  $\text{NdCuO}_{2.66}$  nous constatons que les propriétés magnétiques sont dominées par le sous-réseau de Nd. Il apparaît intéressant de réaliser des mesures à plus basses températures pour déterminer si l'ordre magnétique du réseau de Nd, observé à 0.7K dans le cas de  $\text{NdCuO}_2$ , peut s'établir ici malgré la présence du sous-réseau kagomé existant dans les plans de cuivre.

De même que pour les autres composés, à cause de la basse dimensionalité et de la frustration magnétique, les dépendances en température de la susceptibilité de  $\text{InCuO}_{2.5}$  et  $\text{ScCuO}_{2.5}$  indiquent l'existence de plusieurs régimes. Des analyses plus détaillées sont en cours, notamment par des mesures de RES (collab. LCMI, Grenoble) et RMN (LSP, Grenoble).

Les résultats préliminaires obtenus au cours de ce travail, et l'intérêt qu'ils ont apporté à plusieurs groupes de recherche montrent l'importance de ces matériaux pour l'étude fondamentale des propriétés magnétiques de réseaux bidimensionnels frustrés. Aussi, un développement important de cette étude sera de s'intéresser à obtenir des monocristaux qui permettraient de préciser à la fois les caractéristiques cristallines et les propriétés physiques de ces matériaux.

**ANNEXE**

## Données cristallographique relatives aux oxydes de type delafossite

Composés	Groupe d'espace	Polytype	Maille hexagonale		Références
			a (Å)	c(Å)	
AlCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.8460	16.950	[1]
	P6 <sub>3</sub> /mmc	2H	2.8580	11.293	[2]
ScCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.2155	17.089	[3]
	P6 <sub>3</sub> /mmc	2H	3.2230	11.410	[4]
CrCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.9750	17.096	[5]
FeCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.0280	17.094	[6]
CoCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.8488	16.920	[7]
GaCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.9704	17.126	[8]
RhCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.0750	17.165	[9]
YCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.5330	17.130	[2]
	P6 <sub>3</sub> /mmc	2H	3.5235	11.423	[8]
LaCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.8330	17.104	[10]
PrCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.7510	17.093	[10]
NdCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.7140	17.100	[10]
SmCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.6660	17.080	[10]
EuCuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.6320	3.632	[10]
Co <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> CuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.0330	17.183	[3]
	P6 <sub>3</sub> /mmc	2H	3.0177	11.449	[3]
Ni <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> CuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.0090	17.240	[3]
Ni <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> CuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.1170	17.329	[3]
Cu <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> CuO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.0400	17.193	[11]
	P6 <sub>3</sub> /mmc	2H	3.0400	11.460	[12]
AlAgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.8900	18.27	[13]
	P6 <sub>3</sub> /mmc	2H	2.8960	12.219	[14]
CrAgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.9840	18.210	[15]
		6H	2.9460	36.540	[16]
FeAgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.0180	18.600	[9]
	P6 <sub>3</sub> /mmc	2H	3.0390	12.395	[17]
CoAgO <sub>2</sub>		6H	3.0410	37.10	[16]
	R-3m	3R	2.8729	18.336	[7]
NiAgO <sub>2</sub>		6H	2.8590	36.52	[16]
	R-3m	3R	2.940	18.520	[18]
GaAgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.9889	18.534	[7]
RhAgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.0684	18.579	[7]
ScAgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.2112	18.538	[7]
InAgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.2772	18.881	[7]
TlAgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.5680	18.818	[7]
Ni <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> AgO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.016	18.672	[3]
CrPdO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.9230	18.087	[7]
CoPdO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.8300	17.743	[7]
RhPdO <sub>2</sub>	R-3m	3R	3.0209	18.083	[7]
CoPtO <sub>2</sub>	R-3m	3R	2.830	17.837	[7]

## Références

1. Hahn H. et Lorent C. , *Z.anorg. allg. Chem* 279, 281 (1955)1994)
2. Kohler B.U., Jansen M., *Z.Anorg Allg. Chem.* 543, 73, (1986)
3. Doumerc J-P., Ammar A., Wichainchai A., *J.Phys Chem Solids* 48, No 1, 37, (1987)
4. Finger, Cox et Jephcoat, *J. Appl. Cryst.* 27, 892, 1994
5. Pabst A., *Am. Mineral* 31, 539 (1946)
6. Soller W. et Thompson A. J., *Bull. Am. phys. Soc.* 10, 17 (1935)
7. Shannon R. D., Rogers D. B. et Prewitt C. T., *Inorg. Chem.* 10, 713 (1971)
8. Ishiguro T., Ishizawa N., Mizutani N. et Kato M., *J. Ceram. Soc. Japan* 92, 232 (1983)
9. Bertaut F. et Dulac J., *J.Phys. Chem. Solids* 21, 118 (1961)
10. Haas H. et Kordes E., *Z. Krist.* 129, 259 (1969)
11. Range K. J. et Ketteri F., *Z. Naturforsch.* 32b, 1356 (1977)
12. Hayashi K., Mizutani N. et Kato M., *Nihon Kagaku Kaishi* 1974, 6 (1974)
13. Wiedersich H., Savage J. W., Muir A. H. et Swarthout D. G., *Mineral. Mag.* 36, 643 (1968)
14. Brachtel G. et Jansen M., *Cryst. Struct. Comm.* 10, 173 (1981)
15. Dannhauser W. et Vaughan A., *J. Am. chem. Soc.* 77, 869 (1955)
16. Von Stahlin W. et Oswald R.H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 373, 69 (1970)
17. Okamoto S., Okamoto S. I. et Ito T., *Acta cryslallogr.* 28, 1774 (1972)  
Bityutskii P. N. et Khitrova V. I., *J. struct. Chem.* 9, 921 (1968)