



HAL
open science

Relation entre magnétisme et supraconductivité dans quelques matériaux SHTc de type Y123

Aïcha Harat

► **To cite this version:**

Aïcha Harat. Relation entre magnétisme et supraconductivité dans quelques matériaux SHTc de type Y123. Matière Condensée [cond-mat]. Université Badji Mokhtar - Annaba, 2006. Français. NNT : . tel-00119520

HAL Id: tel-00119520

<https://theses.hal.science/tel-00119520>

Submitted on 11 Dec 2006

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.



Annaba 2006

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Relation entre magnétisme et supraconductivité
dans quelques matériaux SHTc de type Y123**

Option : Matière et Rayonnement

Par

HARAT Aïcha

Directeurs de thèse: MOSBAH Mohamed Fayçal
FILLION Gérard

Pr.
C. R.

Univ. Mentouri-Constantine
LLN, CNRS, Grenoble

Devant le jury:

Président BOUZABATA Bouguerra

Pr.

Univ. Badji-Mokhtar-Annaba

Examineurs GUERIOUNE Mohamed
KEGHOUCHE Nacéra
OUILI Zineddine

Pr.

Univ. Badji-Mokhtar-Annaba

Pr.

Univ. Mentouri-Constantine

M.C.

Univ. Mentouri-Constantine



Magnetism and superconductivity interplay in some 123 rare-earth cuprates

Abstract :

The aim of this work was to look for some answers to the special non-superconducting behaviour of the praseodymium 1212 cuprate $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Pr123), in contrast to the other compounds of the same series which are all superconductors.

After an exhaustive bibliography on the subject, the remaining unsolved questions and the contradictions found in the literature are reviewed.

A great number of $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ powder and sintered samples have been elaborated with different composition ($x = 0$ to 1) and oxygenation state ($y = 6$ to 7). They have been carefully checked for crystallographic structure and morphology, oxygen content and phase purity. Their magnetic and thermal behaviour, together with samples from other teams, has been studied by precise susceptibility, magnetisation, thermal expansion and specific heat measurements. Careful analyses of the magnetic results allow us to separate the stoichiometry and Pr/Ba substitution effects from those coming only from the oxygen content. In fact, the magnetic behaviour of the Pr^{3+} ions is not much affected by the substitutions while the oxygen has a strong effect on the exchange interactions strength. Crystal field calculations have been made and they confirm the little effect on the Pr moment, but also, they can explain several features that have been often misinterpreted as for example the constant term of the susceptibility

Pure Y123 and other rare earth compounds, like Dy123 and Ho123, have been also measured in different oxygenation states ($y \sim 6, 6.5$ and 7). Their study seem to evidence a close relation between the amount of oxygen's, and their degree of disorder, and the magnetic behaviour of copper in the CuO_2 planes but also especially in the chains CuO . The later are most probably at the origin of the susceptibility tails and weak ferromagnetism observed at low temperatures as soon as the oxygen number is not close to 7

This work brings some new insight into the behaviour of this series of compounds and gives some new directions for the understanding of the interdependence of magnetism and superconductivity in the SHTc's

Keywords :

superconductivity
magnetism
SHTc's
rare-earth cuprates
magnetic structures
magnetic susceptibility
thermal expansion
specific heat
crystal field effects

Relation entre magnétisme et supraconductivité dans quelques matériaux SHTc de type Y123

Résumé

Le but de ce travail était d'apporter des éléments de réponse dans le débat toujours non clos de la non supraconductivité du matériau $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Pr123), en regard de tous les autres composés de la série des cuprates de terres rares supraconducteurs de type Y123.

Une bibliographie très complète a permis d'abord de cerner les nombreuses questions en suspens et les contradictions existantes dans la littérature.

Une série d'échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y = 6-7$) ont été élaborés et soigneusement caractérisés tant du point de vue de la structure et de la morphologie que de la stoechiométrie et du taux d'oxygène. L'étude approfondie des propriétés magnétiques (susceptibilité et aimantation) et thermiques (dilatation et chaleur spécifique) de ces échantillons ainsi que d'autres, fournis par d'autres laboratoires, a permis de faire la part des effets dû au taux d'oxygène et de ceux dû à la stoechiométrie et aux substitutions. En particulier le comportement magnétique de l'ion Pr^{3+} est peu influencé par la substitution de Y, alors que le taux d'oxygène affecte surtout les interactions d'échanges. Ceci est confirmé par le calcul des effets de champ cristallin qui montre par ailleurs que bon nombre de spéculations antérieures sont à revoir, comme par exemple la signification réelle de la partie constante de la susceptibilité.

Enfin, l'étude des composés avec l'yttrium (Y123) et d'autres terres rares (Dy123 et Ho123) dans plusieurs états d'oxydations ($y = 6, 6.5$ et 7) montre l'importance de la relation entre le taux et le désordre des oxygènes et le comportement magnétique du cuivre, non seulement dans les plans CuO_2 , mais surtout dans les chaînes CuO . Ces dernières étant sans doute à l'origine des remontées de susceptibilité et des faibles composantes de type ferromagnétiques observées à basse température dès que le nombre d'oxygènes y est différent de 7 .

Cette étude apporte un éclairage nouveau sur cette série de composés et donne de nouvelles pistes pour la compréhension de l'interdépendance entre magnétisme et supraconductivité dans les supraconducteurs à haute température critique.

mots clés:

supraconductivité
magnétisme
SHTc
cuprates de terres rares
structures magnétiques
susceptibilité magnétique
dilatation thermique
chaleur spécifique
champ cristallin

∞ Remerciements ∞

Je remercie tout d'abord les membres du jury, Mr le Professeur B. Bouzabata qui me fait l'honneur de le présider. Monsieur M. Guerioune, Professeur à l'université de Annaba, Madame N. Keghouche, Professeur à l'université de Constantine et Monsieur Z. Ouili, Maître de Conférence à l'université de Constantine qui ont accepté, en qualité d'examineurs, d'en faire partie. J'ai été particulièrement sensible à l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail de thèse.

Au terme de cette étape parfois escarpée de mon itinéraire j'espère ne pas manquer de mots justes pour dire les faits et témoigner de l'élan d'accompagnement dont j'ai bénéficié. J'ai eu la chance de côtoyer, de collaborer et de travailler avec des personnes relevant de différents horizons, des universités UBMA de Annaba, UMC de Constantine, du laboratoire LEREC de Annaba, et des laboratoires du CNRS de Grenoble : le Laboratoire de Magnétisme Louis Néel (LLN), le Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (CRTBT), le Laboratoire de cristallographie (LdC) et le laboratoire d'Etude des Propriétés Electroniques des Solides (LEPES).

Monsieur Mohamed Fayçal Mosbah, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, mon directeur de thèse, m'a accordé sa confiance pendant toutes ces années. Son calme, sa sérénité et son aptitude à l'humour et à la causticité m'ont permis d'appréhender l'essentiel qui est l'obligation de résultats.

Monsieur Gérard Fillion, Chargé de Recherche au laboratoire LLN du CNRS de Grenoble mérite une mention à part. Il fut tout au long de mon cursus, en sa qualité de mon directeur de thèse français, l'élément central autour duquel s'est articulé l'activité de préparation de cette thèse. Il m'a aidé et soutenu au-delà de ce que je pouvais espérer surtout à un moment crucial de mon parcours lorsque, entre autre, j'avais failli trébucher. En plus de m'avoir fait profiter de sa grande expérience et de sa compétence dans le domaine du magnétisme, au moment où je n'ouvrais pas droit, du fait de mon classement à un quatrième stage à Grenoble, il a saisi l'Ambassade de France et obtenu pour moi une bourse exceptionnelle d'un mois qui fut déterminante pour la finalisation de cette thèse. Que Mr J. F. Grunstein, Attaché Culturel et son collaborateur J. Toussaint soient ici profondément remerciés pour m'avoir octroyé ce stage. Je n'oublierai jamais aussi Madame Houda Fillion qui malgré sa charge de Professeur d'université et ses obligations familiales, a toujours trouvé le temps, à l'occasion de chacun de mes séjours à Grenoble, de m'inviter à sa table tout en m'encourageant vivement à avancer et à finaliser. Oui je peux dire que j'ai partagé le "pain et le sel" avec la famille Fillion ! Dans la culture à laquelle j'appartiens un tel partage est d'une symbolique toute particulière.

Monsieur Pierre Haen, Directeur de Recherche au CRTBT m'a fait l'honneur, en mettant à contribution ses compétences et ses qualités humaines, de participer à l'encadrement de cette thèse par ces précieux conseils. Il m'a assisté lors des mesures de dilatation thermique ainsi que H. Bioud.

Madame et Messieurs Dominique Givord, Claudine Lacroix et Joël Cibert qui furent tour à tour directeurs du LLN m'ont ouverts, avec le concours de leurs collaboratrices Véronique Fauvel, Sabine Domingues, Eliane Foret, les portes du CNRS de Grenoble où j'ai

rencontré des femmes et des hommes du laboratoire LLN et des laboratoires CRTBT, LdC, LEPES avec lesquels j'ai collaboré et pu travailler avec confiance et efficacité.

Messieurs J. Hejtmanek et V. Nekvasil de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de Prague et G. Collin du Laboratoire Léon Brillouin de Saclay ont généreusement mis à notre disposition leurs échantillons TR123 et Pr123. Qu'ils en soient chaleureusement remerciés

Au laboratoire LLN j'ai eu la chance de travailler avec Annick Lienard qui m'a aidé à faire les mesures de Microscopie électronique à balayage ; je n'oublierai pas la sympathie de l'équipe du pôle de mesure d'aimantation : Eric Eyraud, Denis Maillard, Didier Dufeu, Bartosz Zawilski. Aussi j'ai pu rencontrer Florence Robault au CMTC de l'INPG de Grenoble, c'est grâce à elle qu'a été faite la microanalyse de Castaing. Les mesures de chaleur spécifique des échantillons Pr123-Hj ont été effectuées grâce à D. Schmitt et M. Bouvier.

Au laboratoire LEPES, l'élaboration des échantillons $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$ et l'analyse ATG n'auraient pu s'effectuer sans l'aide précieuse de Jacques Marcus qui m'a prodigué ses conseils issues de sa grande compétence dans le domaine de l'élaboration des composés SHTc. Au LdC, Amélie Lecchi avec sa sympathie m'a orienté lors de mesures de rayons X sur le diffractomètre Philips D5000 et m'a guidé lors du pastillage des échantillons. Je n'oublierai pas l'aide et la gentillesse de Mme Nassira Boudjada ainsi que la sympathie des chercheurs H. El Kébir, P. Wolfers et P. Strobel.

C'est grâce à Mme Madame Blanchard du CEA de Grenoble que les mesures de chaleur spécifique de tous les échantillons Pr123 et TR123 (dans leurs différents états d'oxydations) ont été effectuées.

Les calculs de champ cristallin n'ont été possibles que grâce au programme développé par Madame F. Givord et Monsieur J. X. Boucherle, chercheurs au CEA de Grenoble.

Je n'oublierai pas l'amabilité et la modestie de Bernard Barbara, Pierre Boutron et tous les chercheurs du LLN, toujours sympathiques, je citerai particulièrement R. Ballou, J. Beille, J. Voiron, R. M. Galera.

Lors de mes séjours à Grenoble je n'oublierai jamais la précieuse compagnie de ma cousine Amina, à qui je souhaite tout le succès pour sa thèse en urbanisme, mon amie Yasmina Dahmane avec qui j'ai partagé des moments particulièrement enrichissants au LLN.

A l'Université de Annaba, pendant ces dernières années, j'ai eu le grand plaisir d'enseigner dans l'équipe du module P.A.N (2^{ème} Année technologie) avec mes collègues Mr B. Bouzabata, Madame Y. Hamaizi dont j'admire l'extrême gentillesse et mon amie fidèle Amel Kihal avec qui j'ai partagé des années inoubliables. Au laboratoire LEREC dont je fais partie, j'ai eu la chance de côtoyer une équipe formidable de chercheurs : d'abord Mr M. Guerioune, directeur du laboratoire qui m'a accueilli, n'a cessé de m'encourager et a guidé mes premiers pas dans l'élaboration d'échantillons avec la méthode conventionnelle, ainsi que l'équipe dynamique des enseignants-chercheurs et leurs post-graduant. Je n'oublie pas aussi les enseignants et collègues ainsi que le personnel administratif du département de physique. Il y a eu l'amitié inestimable de Amina Bensalah, Saïda Chouf que j'admire pour son courage et son assiduité dans le travail de recherche et Karima Salhi ... etc et tous ceux dont je ne peux énumérer la liste sans avoir peur d'en oublier.

Je suis fière et émue de tant de marques de confiance.

Avec quels mots vais-je exprimer mes sentiments de gratitude envers celles et ceux qui, à des degrés divers, m'ont permis de présenter les travaux de cette étude ?

*Alors je vais dire simplement **merci**.*

Merci à tous et pour tout !

Rien de tout cela n'aurait eu lieu si mon pays, à qui je dois tout, ne m'avait pas donné la possibilité d'aller au bout de mon désir de me former et ainsi permis de rencontrer toutes ces femmes et ces hommes sans lesquels cette thèse n'aurait pas vu le jour.

Quant à ma mère et mon père ils étaient devant moi, derrière moi, autour de moi, prêt de moi avec moi, simplement naturellement. Comment répondre à tant d'amour ?

Je dédie cette thèse

Aux miens :

Ma mère, mon père, mes frères, Mourad, mes tantes, mes oncles, mes cousines et cousins de Annaba, de Souk-Ahras, d'Alger, de France, de Belgique, de Canada, des USA, de l'Irlande, de Chine

A la mémoire de :

Mes deux grands-mères Chahla et Aldjia, ma tante Luiza, mon oncle Rachid et mon cher oncle Abdelhamid.

***" Il n'est qu'un luxe véritable, c'est celui des relations humaines "**
Antoine de Saint-Exupéry*

Table des figures

Chapitre I

N°figure	Titre	page
Figure I-1	Maille élémentaire de Y123-O _{6+x} : emplacement des sites Cu(1) des chaînes et Cu(2) des plans	05
Figure I- 2	Diagramme de phase des cuprates SHTc en fonction du dopage en trous des plans CuO ₂	05
Figure I- 3	Ordre AF(I) des Cu(2)	06
Figure I- 4	Structures magnétiques de Y123-O _{6,35} , (a) à T _{N2} <T _N <T _{N1} , (b) T<T _{N2} d'après Kadowaki et al	06
Figure I- 5	Dépendance de l'axe c avec le rayon ionique de la terre rare TR ³⁺ (Pr123 supraconducteur et isolant) [Zou98]	14
Figure I- 6	Hybridation des orbitales O 2p _π - Pr 4f z(x ² -y ²) dans la structure Pr123 (modèle F-R) [Fehrenbacher93]	16

Chapitre II

Figure II-1	Structure orthorhombique de PrBa ₂ Cu ₃ O ₇	22
Figure II-2	(a) Portion centrale de la maille élémentaire de Pr123 déterminée par diffraction de neutron. La figure montre l'environnement direct de l'ion Pr entre les deux plans CuO ₂ , les distances Pr-O où on peut voir la déviation à la planéité. Les distances sont exprimées en Å. les diamètres des ions Pr, Cu et O sont proportionnels à leur rayons ioniques selon la coordination appropriée avec une échelle de 1/3 par rapport à l'échelle de la figure. (b) Variation des distances Cu(2)-Cu(2) et RE-O en fonction du rayon de l'ion RE ³⁺ , la distance entre les plans CuO ₂ est montrée pour l'ion Pr ⁴⁺ , montrant clairement la tendance RE ³⁺ pour l'ensemble des terres rares [Lopez-Morales 90]	23
Figure II-3	Comparaison des pics d'absorption L _{III} (XANES) de PrBCO avec ceux de Pr ³⁺ (Pr ₂ O ₃) et Pr ⁴⁺ (PrO ₂). La grande similarité avec le Pr ₂ O ₃ montre que Pr est essentiellement trivalent dans Pr123 [Soderholm et Goodman 89]	23
Figure II-4	Variation des paramètres de maille de Pr123 en fonction de l'oxygène (7-y), déterminé à partir de la diffraction des R-X et la diffraction de neutrons. Le passage tétra-ortho est à environ 6.6 [Lopez-Morales 90]	24
Figure II-5	Décomposition Spinodale de la terre rare légère dans TR123, d'après Erb [Erb99]	25
Figure II-6	Schémas du diagramme de phase des TR123 avec TR : terre rare légère d'après Erb [Erb99]	26

Chapitre III

Figure III-1	Four de calcination et de traitement sous atmosphère (Laboratoire LEPES-CNRS-Grenoble)	32
Figure III-2	cycles thermiques (élaboration par voie normale : VN)	33
Figure III-3	Cycle d'oxygénation de l'échantillon PrO _{6,9} -Hj	34
Figure III-4	Cycles de désoxygénation (run#1 et run#2) de l'échantillon PrO _{6,9} -Hj	34
Figure III-5	Cycle de désoxygénation de l'échantillon YBa ₂ Cu ₃ O ₇ -Hj	35
Figure III- 6	Spectres des RX des échantillons Pr123-O~7	39
Figure III- 7	Spectres des RX des échantillons Pr _x Y _{1-x} 123 (0 ≤ x ≤ 1)	40
Figure III- 8	Variation des paramètres de maille avec x dans Pr _x Y _{1-x} 123-O~7	41
Figure III- 9	Spectres des RX des échantillons Y123-Oy (y = 6 ; 6,5 ; 7)	42
Figure III- 10	Spectres des RX des échantillons Pr123-Col	42
Figure III-11	Images MEB et microsonde des échantillons polycristallins Pr123-Hj orthorhombique et tétragonal respectivement	44
Figure III-12	μ-sonde Pr123-Col	46
Figure III-13	Schémas des magnétomètres BS1 (7T) et BS2 (11T) et BS3 (16T)	47
Figure III-14	Schémas du VSM (2T)	49
Figure III-15	Schémas de la cellule capacitive (CRTBT)	51
Figure III-16	Schémas des parties du dispositif de mesure de chaleur spécifique du CEA	53
Figure III- 17	Schémas du dispositif de mesure de chaleur spécifique du LLN	54

Chapitre IV

Figure IV-1	Variation de la susceptibilité, sa dérivée avec la température pour les composés Pr123-Hj polycristallins Pr-O _{6,4} (a) et Pr-O _{6,9} (b)	57
Figure IV-2	Inverse de la susceptibilité des composés Pr123-Hj : Pr-O _{6,4} (a) et Pr-O _{6,9} (b)	58
Figure IV-3	Courbe de différence Δχ dans Pr-O _{6,4} en fonction de la température	59
Figure IV- 4	Produit de χ. (T-θ _p) en fonction de la température	60
Figure IV- 5	Ajustement de χ(PrO _{6,4} -Hj) à la loi de C-W pour T < T _N (H = 10 mT).	60
Figure IV- 6	Aimantation en fonction du champ de PrO _{6,4} -Hj (mesures VSM 2T).	62
Figure IV- 7	Aimantation en fonction du champ de Pr123O _x -Hj (x = 6,4 et 6,9 - mesures BS2)	63
Figure IV- 8	Aimantation en fonction du champ de Pr123O _x -Hj (x = 6,4 et 6,9 - mesures BS3)	63
Figure IV- 9	Soustraction de la partie linéaire à hauts champs et apparition d'une saturation partielle	64
Figure IV- 10	Variation de M _s en fonction de la température à H = 2 T pour Pr-Hj	64
Figure IV- 11	Détail de M _s à basse température pour les deux échantillons Pr-Hj	65
Figure IV- 12	Variation de ΔT _N = T _N (H) – T _N (0) en fonction du champ (Pr123-Hj)	65
Figure IV- 13	Variation de la susceptibilité en fonction de la température des échantillons Pr123-Col (mesures BS2)	66
Figure IV- 14	Variation de l'inverse de la susceptibilité pour les composés Pr123-Col (mesures SQUID)	67
Figure IV- 15	Variation de la dérivée de la susceptibilité en fonction de la température des échantillons Pr-Col (mesures SQUID)	67

Figure IV- 16	Ajustement de χ (Pr123-Col) à la loi C-W pour $T > 40 \text{ K}$	69
Figure IV- 17	Ajustement de χ (Pr123-Col) à la loi C-W pour $T < T_N$	69
Figure IV- 18	Aimantation en fonction du champ de PrO7-Col (mesures BS2)	70
Fig.IV- 18bis	Variation de Ms en fonction de la température à $H = 9 \text{ T}$ pour PrO7-Col	71
Figure IV- 19	Susceptibilité des échantillons Pr-AE et Pr-Lep (mesures BS2)	72
Figure IV- 20	Dérivée de la susceptibilité des échantillons Pr-AE et Pr-Lep (détail à basses températures)	73
Figure IV- 21	Susceptibilité d'une poudre Pr_6O_{11} (mise en ordre A.F des ions Pr à 14 K)	74
Figure IV- 22	Variation de la température d'ordre AF des ions Pr en fonction du taux d'oxygène	75
Figure IV- 23	Variation de T_N en fonction du taux d'orthorhombicité dans les différents Pr123-O ₇	76
Figure IV- 24	Variation de $T_N(\text{Pr})$ dans les différents systèmes	77
Figure IV- 25	Diagramme de phase des TR123-O_{6+x} d'après Lütgemeier96 et Grévin98	78
Figure IV- 26	Structure magnétique AFIII suggéré par Boothroyd et al 97. Les moments Cu(2) sont orientés d'un angle $\pm\phi$ selon (ab) par rapport à la structure AFI. L'angle est orienté par rapport à l'axe c [Boothroyd97]	79
Figure IV- 27	Susceptibilité des échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) en régime F.C.	80
Figure IV- 28	Susceptibilité des échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ ($0,5 \leq x \leq 1$) en régime F.C.	81
Figure IV- 29	Courbes $\chi \cdot T$ en fonction de la température pour le système Pr_xY_{1-x}123-O₇ dans la région isolante ($x = 0.5 - 1$)	82
Figure IV- 30	Constante de Curie en fonction de la concentration de Pr dans $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123-O}_7$	82
Figure IV- 31	Variation de la constante χ_0 en fonction de la concentration de Pr dans $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123-O}_7$	83
Figure IV. 32	Ajustement de χ à la loi C-W pour $T < T_N$ des échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123-O}_7$ ($x = 0,7/0,8$)	83
Figure IV. 33	Courbes d'aimantation des échantillons isolants $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123-O}_7$ ($x = 0,5/0,7/0,8$)	84
Figure IV. 33	Diagramme de phase d'après [Cooke90, Felner89] avec les points obtenus dans ce travail	85
Figure IV. 34	Niveaux de champ cristallin du multiplet fondamental, calculés avec les différents ensembles de paramètres cités en référence	87
Figure IV. 35	Inverse de la susceptibilité calculée pour les deux états d'oxydation de Pr123	89
Figure IV. 36	Résultats du calcul théorique de $\chi \cdot T$ pour Pr123-O ₇ , ajustés de la même manière que les résultats expérimentaux et comparés avec ceux de PrO7-Col	89
Figure IV. 37	Aimantation théorique en fonction du champ appliqué à différentes températures	90
Figure IV. 38	Variation de l'aimantation à différentes valeurs de champ d'échange à $T = 20 \text{ K}$	90
Figure IV. 39	Chaleur spécifique des échantillons Pr123 et Y123-Hj (mesures CEA)	91
Figure IV. 39	Comparaison à haute température de la chaleur spécifique de Pr123 et Y123	92

Chapitre V

N°figure	Titre	page
Figure V. 1	Susceptibilité de Y123-O _y (y= 6 / 6,5 / 7) à différents champs (mesures SQUID)	97
Figure V. 2	Variation de $\chi.T$ en fonction de la température de Y123-O _{6+x} (x=0/0,5/1) à deux valeurs de champs H = 0,2 et 2 T.	98
Figure V.3	Variation de l'aimantation en fonction du champ pour Y123-O ₇ (mesures VSM).	99
Figure V. 4	Inverse de la susceptibilité des échantillons Dy123-O ₆ et Dy123-O ₇	100
Figure V. 5	Aimantation de Dy123-O ₆ (mesures BS1)	101
Figure V. 6	Aimantation de Dy123-O ₇ à haute température (mesures VSM2T)	101
Figure V. 7	Inverse de la susceptibilité des échantillons Ho123-O ₆ et Ho123-O ₇	102
Figure V. 8	Aimantation de Ho123-O ₆ (mesures BS1)	102
Figure V. 9	Inverse de la susceptibilité à bas champ de Ho-O ₆ (Comparaison avec un monocristal).	103
Fig. V. 10	Détail à basse température de $\chi^{-1}(T)$ de Ho123-O ₆ (cristal +céramique)	104
Fig. V. 11	Variation de l'aimantation d'un monocristal Ho123-O ₆ selon les trois directions	104
Fig. V. 12	Chaleur spécifique de Y123-O _{6+x} – H _j (nos mesures au CEA, Grenoble)	106
Fig. V. 13	Ajustement de la chaleur spécifique de Y123 à basse température à l'équation $\gamma T + \beta T^3$	107
Fig. V. 14	Ajustement à la loi de Debye à basse et haute température de Y123-O _y	108
Fig. V. 15	Variation de la température de Debye de Y123, déduite des valeurs expérimentales par inversion de la fonction de Debye, en fonction de la température.	108
Fig.V. 16	Chaleur spécifique de Dy123-O _{6+x} – H _j (nos mesures au CEA, Grenoble)	109
Fig.V. 12	Chaleur spécifique de Ho123-O _{6+x} – H _j (nos mesures au CEA, Grenoble)	110
Fig. V. 18	Variation de C/T en fonction de T ² des échantillons TR123	112
Fig. V. 19	Contribution du Pr à la chaleur spécifique : comparaison avec le calcul de la chaleur spécifique théorique.	113
Fig. V. 20	Comparaison de l'entropie du Pr avec celle calculée (splitting de l'état fondamental du C.C).	113
Fig. V. 21	Facteur de dilatation thermique des échantillons Pr123-H _j /Y123/Dy123	115
Fig. V. 22	Facteur de Grüneisen des échantillons Pr123-H _j /Y123/Dy123	116

Liste des tableaux

Chapitre III

N°tableau	Titre	page
Tableau III-1	Ensemble des cycles thermiques réalisés dans le four sous atmosphère	36
Tableau III- 2	Récapitulatif des traitements thermiques pour chaque échantillon TR123	37
Tableau III- 3	Récapitulatif des échantillon élaborés	37
Tableau III- 4	Paramètres cristallins et caractéristiques des échantillons Pr123 étudiés	38
Tableau III- 5	Paramètres cristallins et caractéristiques des échantillons Pr _x Y _{1-x} 123 étudiés	38

Chapitre IV

Tableau IV. 1	Températures d'ordre AF des ions Pr et constantes d'ajustement de $\chi(T)$ à l'équation de la loi C-W modifiée pour $T > 40 \text{ K}$ dans Pr123-Hj .	59
Tableau IV. 2	Résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W: $\chi'_0 + C'/(T-\theta'_p)$ pour $T < T_N$.	61
Tableau IV. 3	Températures d'ordre AF des ions Pr et constantes d'ajustement de $\chi(T)$ à l'équation de la loi C-W modifiée pour $T > 40 \text{ K}$ dans Pr123-Col .	68
Tableau IV. 4	Résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W : $\chi'_0 + C'/(T-\theta'_p)$ pour $T < T_N$ dans Pr123-Col .	68
Tableau IV. 5	Températures d'ordre AF : $T_N(\text{Pr})$ et constantes d'ajustement de $\chi(T)$ à la loi C-W pour $T > 40 \text{ K}$ dans Pr123-AE et Pr123-Lep.	73
Tableau IV. 6	Résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W pour $T < T_N$ dans Pr123-AE et Pr123-Lep.	73
Tableau IV. 7	Température critique T_c , températures d'ordre AF : $T_N(\text{Pr})$ et constantes d'ajustement de $\chi(T)$ à la loi C-W pour $T > 100 \text{ K}$ dans Pr _x Y _{1-x} 123-O _{7-δ} .	81
Tableau IV. 8	Résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W pour $T < T_N$ dans Pr _x Y _{1-x} 123-O _{7-δ} . (x = 0,7 et 0,8).	84
Tableau IV. 9	Valeurs en Kelvin des trois premiers niveaux du multiplet fondamental ³ H ₄ de Pr ³⁺ dans Pr123-O7, comparaison avec les valeurs expérimentales des mesures INS	88

Chapitre V

Tableau V. 1	Constantes des ajustements des la susceptibilité de Dy123-O _y à la loi C-W	100
Tableau V. 2	Constantes d'ajustement de la chaleur spécifique des TR123 à basse température	111

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Matériaux SHTc de type Y123 : enjeux entre magnétisme et supraconductivité	4
I. 1. Rappels sur la phase Y123	5
I. 1. 1. Plans CuO_2 et dopage	5
I. 1. 2. Antiferromagnétisme du cuivre et la phase isolante	6
I. 1. 3. Etat normal et pseudo gap	7
I. 1. 4. Modèles théoriques pour les SHTc	8
I. 2. TR123 entre magnétisme de la terre rare et supraconductivité	11
I. 3. Particularité du Pr123 (magnétisme persistant du cuivre)	12
I. 4. Supraconductivité dans Pr123	13
Howard A. Blackstead et al et les chaînes de cuivre	14
Zou et al et la substitution Ba/Pr	14
Supra en volume ? supra en surface ?	
Phénomènes de percolation ? Séparation de phase ?	15
Antitransfert des charges	15
I. 5. Modèles théoriques	16
I. 5. 1. Hybridation (Modèle de Fehrenbacher and Rice)	16
I. 5. 2. Calcul de bandes (Modèle de Liechtenstein et Mazin)	17
Références	18
Chapitre II : Particularité du système Pr123 : Rappels sur la phase TR123 et systèmes analogues	21
II. 1. Propriétés cristallographiques	21
II. 1. 1. Structure cristallographique de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Pr123)	21
II. 1. 2. Valence et environnement local de l'ion Pr	22
II. 1. 3. Teneur en oxygène	24
II. 1. 4. Substitution Pr/Ba et décomposition spinodale dans TRL123 (TRL : terre rare légère)	25

II. 2. Phases secondaires et diagramme de phases des TR123 _____ (TR: terre rares légère)	26
II. 2. 1. Particularité des oxydes de praséodyme _____	27
II. 3. Effets des substitutions Pr/Y, Pr/Ba et Pr/TR _____ et importance de la méthode d'élaboration	27
Références _____	29
Chapitre III : Synthèse, traitements thermiques _____ et méthodes expérimentales utilisés	31
III. 1. Composés étudiés _____	31
A) PrBa ₂ Cu ₃ O _{6+x} (Pr123) _____	31
B) Pr _x Y _{1-x} Ba ₂ Cu ₃ O ₇ (0 ≤ x ≤ 1) _____	32
C) TRBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} (TR = Dy, Ho et Y) avec δ ≈ 0 et δ ≈ 1 _____	33
III. 2. Analyse thermogravimétrique et cycles thermiques _____	33
III. 2. 1. ATG _____	33
III. 2. 2. Cycles thermiques (oxygénation et désoxygénation) _____	35
III. 2. 3. Récapitulatif des échantillons étudiés _____	37
III. 3. Résultats des caractérisations structurales et morphologiques _____	38
III. 3.1. Rayons X _____	38
III. 3. 2. MEB et microanalyse (EPMA) _____	43
III. 4. Méthodes expérimentales _____	47
III. 4. 1. Mesures d'aimantation _____	47
- Les magnétomètres à extraction axiale : _____	47
BS1 (7T), BS2 (11T) et BS3 (16T)	
- Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) _____	49
- SQUID « MPMS » _____	50
III. 4. 2. Mesures de dilatation thermique _____	51
III. 4. 3. Mesures de chaleur spécifique _____	52
- La technique adiabatique _____	52
(appareil du LCP, CEA de Grenoble)	
- La technique semi-adiabatique _____	54
(appareil du LLN, CNRS Grenoble)	
Références _____	55
Chapitre IV : Rôle du taux d'oxygène, du praséodyme _____ et l'effet de la substitution Pr/Ba et Pr/Y dans Pr123	56
IV. 1. Magnétisme de Pr123 _____	57
IV. 1. 1. Influence du taux d'oxygène (Pr123-Hj) _____	57
IV. 1. 2. Influence du taux de substitution Pr/Ba (Pr123-Col) _____	66
IV. 1. 3. Influence de la méthode d'élaboration (Pr123-AE, Pr-Lep) _____	72

IV. 1. 4. Conclusion sur le magnétisme de Pr123	74
IV. 2. Magnétisme du système $\text{Pr}_x/\text{Y}_{1-x}\text{123}$	80
IV. 3. Rôle du Champ cristallin	86
IV. 3. 1. Susceptibilité et aimantation	88
IV. 3. 2. Chaleur spécifique	91
Références	93
Chapitre V : Magnétisme du cuivre dans les composés TR123 (TR=Dy, Ho et Y), comparaison entre l'état normal et l'état supraconducteur	96
V.1. Magnétisme du cuivre dans Y123-O _y ($y \cong 6 ; 6,5 ; 7$)	97
V.2. Magnétisme des composés Dy et Ho123-O _y ($y \cong 6 ; 7$)	100
V.3. Chaleur spécifique	105
V. 3. 1. Y123 entre phase isolante et phase supraconductrice	105
V. 3. 2. Dy123-O _y ($y \cong 6 ; 7$)	109
V. 3. 3. Ho123-O _y ($y \cong 6 ; 7$)	110
V. 3. 3. Dilatation thermique et facteur de Gruneisen	114
Références	117
Conclusion	118
Annexe 1	120
Annexe 2	122

Introduction

"The opposite of a correct statement is a false statement. But the opposite of a profound truth may well be another profound truth."
Niels Bohr

20 ans déjà ! les supraconducteurs à haute température critique (SHTc) ont 20 ans. Après leur découverte en 1986 (Bednoz et Müller, prix Nobel) il y a eu un engouement sans précédent dans le monde scientifique et chez les chercheurs du monde entier.

En effet, jusque là les supraconducteurs étaient cantonnés aux basses températures ce qui hypothéquait toute réalisation industrielle de grande envergure et les scientifiques étaient frustrés, d'autant plus que certains théoriciens avaient prédit qu'on ne dépasserait pas les 30 kelvins! Donc leur découverte a provoqué un regain d'intérêt et un immense espoir (alors pourquoi pas des supras à l'ambiante ?). Les températures critiques, T_c ont très rapidement dépassé la température de l'azote liquide avec YBaCuO, ce qui est déjà industriellement très valable si on pense que le prix du litre d'azote liquide est moins cher que celui d'une bouteille d'eau minérale ! Donc après une période de quelques années où il y a eu plusieurs centaines de papiers par an et des numéros de revue entiers consacrés aux SHTc, tout est retombé et maintenant, seules quelques équipes continuent. Parce que les espoirs ont vite été déçus : 20 ans après on n'a toujours pas d'explication théorique adéquate et bien admise permettant d'optimiser les propriétés, et de plus, ces matériaux du type céramiques sont beaucoup plus difficiles à mettre en oeuvre que des alliages malléables.

La principale série des YBCO et ses dérivés font donc encore l'objet de nombreuses recherches car en fait, ces nouveaux SHTc avec une T_c de l'ordre de -200°C présentent des propriétés étonnantes qui posent des problèmes fondamentaux aux chercheurs de la physique de la matière condensée. En effet, ces céramiques d'une structure relativement simple (des oxydes mixtes avec en commun un empilement de couches d'oxydes de cuivre) présentent entre autres :

- une supraconductivité à haute température avec $T_c > 90\text{ K}$ dont l'origine est inconnue
- des propriétés dans l'état normal à plus haute température également très étranges par rapport à celles d'un métal classique (par exemple la variation de la résistance en fonction de la température)
- un diagramme de phase très spécial quand on les oxyde plus ou moins, où se côtoient des comportements radicalement différents, de l'isolant magnétique au métal supraconducteur

En comparant avec les supraconducteurs conventionnels qui ont été bien décrits dans le cadre de la théorie de Bardeen- Schrieffer- Cooper (BCS), les oxydes de cuivre SHTc montrent des signes clairs d'interactions fortes et inhabituelles entre les électrons. En effet et d'après leur diagramme de phase, ils passent brutalement d'une phase isolante anti-ferromagnétique à une phase métallique et supraconductrice, par une variation très faible du dopage électronique.

Par conséquent, un grand nombre de chercheurs, pensent qu'il faut d'abord comprendre leurs propriétés magnétiques pour ensuite comprendre la supraconductivité à haute température elle-même.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la famille des SHTc la plus largement étudiée avec une composition $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (notée **Y123**, pour la stœchiométrie des atomes Y, Ba et Cu). Dans ce système, la supraconductivité dépend du taux d'oxygène, Y123-O₇ est supraconducteur alors que Y123-O₆ est isolant et présente un ordre antiferromagnétique des ions cuivre dans les plans CuO_2 . Il semble donc que le magnétisme du cuivre et la supraconductivité sont deux phénomènes qui s'excluent mutuellement. De plus, en passant du système isolant O₆ au système supraconducteur O₇, le dopage en oxygène se fait dans un plan qui contient des chaînes intercalaires CuO qui constituent un réservoir de charges pour les plans CuO_2 , lieu présumé de la supraconductivité. Dans cette famille l'yttrium peut être substitué par n'importe quelle **Terre Rare** donnant le système **TR123** avec une structure exactement identique à celle de Y123 et sans changement notable de la température critique de transition supraconductrice ; il y a cependant un composé qui pose un véritable puzzle c'est celui au praséodyme. En effet, **Pr123** ainsi que les systèmes analogues à base de Pr tels que **Pr_xTR_{1-x}Ba₂Cu₃O_{7-δ}**, posent toujours problème :

Le composé **Pr123** est bien particulier dans le sens où la supraconductivité disparaît malgré la même structure que les autres TR123. Il possède aussi d'autres propriétés physiques assez étonnantes entre autres :

- Un ordre persistant des ions cuivre dans les plans CuO_2 avec une température $T_{\text{Ni}}(\text{Cu})$ de l'ordre de 300 K. Contrairement à Y123, le cuivre reste ordonné quelque soit le taux d'oxygène dans Pr123.
- Les ions Pr^{3+} présentent un ordre antiferromagnétique AF à des températures $T_{\text{N}2}$ élevées par rapport aux autres terres rares dans TR123. De plus $T_{\text{N}}(\text{Pr})$ varie avec le taux d'oxygène ce qui n'est généralement pas le cas pour les $T_{\text{N}}(\text{TR})$ dans TR123.
- Propriétés électriques dépendantes de l'échantillon et du mode d'élaboration ... etc.

Le système **Pr_xY_{1-x}Ba₂Cu₃O_{7-δ}** révèle aussi des propriétés qui restent plus ou moins inexplicables jusqu'à nos jours, la plus importante étant la diminution de la T_c avec la concentration de Pr : x . Dans les systèmes **Pr_xTR_{1-x}Ba₂Cu₃O_{7-δ}** plusieurs études expérimentales ont montré que la diminution de la T_c est plus rapide pour les terres rares légères à gros rayon ionique tels que Nd et La.

Plusieurs scénarios ont été proposés pour expliquer la disparition de la supraconductivité dans Pr123 et **Pr_xTR_{1-x}Ba₂Cu₃O_{7-δ}** et les propriétés de ces composés. Parmi ces nombreux scénarios nous citons les plus importants : (i) le « **pair-breaking** » **magnétique** ; (ii) **Remplissage de trous** par la valence 4+ ou mixte du Pr ; (iii) **Hybridation p-f** ...etc. Avec la multitude d'études sur ces systèmes durant la décennie qui suivit 1987, il s'avère que l'explication la plus admise était la dernière avec des trous localisés dans les bandes hybrides $\text{Pr}4f\text{-O}2\text{P}_\pi$ au niveau des plans CuO_2 . Le débat était plus ou moins clos jusqu'à l'obtention d'échantillons Pr123 supraconducteurs, on évoque alors des problèmes de substitution Pr/Ba qui empêcherait Pr123 d'entrer dans l'état supraconducteur. En effet avec les terres rares légères tels que La, Pr et Nd, mis à part Pr, les composés La123 et Nd123 montrent une plus basse T_c liée probablement au problèmes de substitution entre la terre rare et le baryum. La question du désordre, qui semble être effectif et qui a été montré par plusieurs autres groupes, n'a pas été bien prise en considération auparavant, notamment dans les modèles proposés.

Le débat est donc réouvert à l'échelle internationale et l'étude avec les nouvelles données du composé **Pr123** et ces **différentes substitutions** est reprise de façon plus intense car on pense que la compréhension de l'apparition ou pas de la supraconductivité dans Pr123 pourrait lever le voile sur le phénomène de la supraconductivité à haute température critique.

C'est donc dans ce cadre que se situe notre travail : nous étudierons le comportement magnétique de différents échantillons Pr123 (et l'impact de différentes méthodes d'élaboration), le rôle de l'oxygène dans ce système. Nous aborderons le rôle de Pr par

l'étude du système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et le magnétisme du cuivre dans **Y123-O_y** (dans trois états d'oxydation : $y = 6/6,5/7$), **Ho123** et **Dy123** dans leur deux états supraconducteurs : **O~7** et isolants : **O~6**. Le travail se résume en cinq chapitres :

Chapitre I : Il consiste en un rappel sur les propriétés des cuprates de type Y123 ; nous évoqueront particulièrement les propriétés magnétiques des phases Y123-O6 et Pr123 tout en montrant la similitude entre ces deux systèmes du point de vue d'ordre magnétique du cuivre. D'autre part nous évoquerons les propriétés des systèmes TR123 (TR : terre rare) et la particularité du composé Pr123.

Chapitre II : Il comporte un résumé plus particulier sur les propriétés de Pr123 et les systèmes analogues dénotant les "défauts" survenant au niveau de la microstructure et leur répercussions sur les propriétés physiques. On soulèvera aussi de façon brève, les contradictions entre les différentes études expérimentales et nous démontrerons que Pr123 et les systèmes analogues notamment $\text{Pr}_x\text{TR}_{1-x}\text{123}$ sont très sensibles au mode d'élaboration.

Chapitre III : Nous présenterons dans ce chapitre les échantillons étudiés de la famille TR123 (TR=Y, Ho, Dy), les différents échantillons Pr123 : Pr123-Hj/Pr123-Col/Pr123-AE et Pr123-Lep ; le système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ ($0 \leq x \leq 1$). Nous donnerons le détail du mode d'élaboration pour lequel nous avons opté notamment pour Pr123-AE, Pr123-Lep et le système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ ainsi que les traitements thermiques subis, les cycles de désoxygénations et l'analyse thermogravimétrique faite au préalable. Nous donnerons ensuite les résultats de la caractérisation structurale et morphologique par rayons X, microscopie MEB, microanalyse par microsonde de Castaing et analyse chimique. Ces données étant importantes dans l'interprétation des résultats concernant les propriétés magnétiques et thermiques.

Chapitre IV : Dans ce chapitre, et par une simple étude des propriétés magnétiques, nous présenterons les différents résultats obtenus pour le système $\text{Pr}_x/\text{Y}_{1-x}\text{123}$. D'abord, pour le composé pur avec l'échantillon **Pr123-Hj** dans deux états d'oxydation où nous pouvons écarter la différence de stœchiométrie des atomes Pr, Ba et Cu et donc étudier uniquement l'influence de l'oxygène. Nous comparerons ce dernier avec l'échantillon **Pr123-Col** qui n'a pas de substitution Pr/Ba également dans ces deux états d'oxydation. L'impact de la méthode d'élaboration est abordé par comparaison avec un échantillon d'origine commerciale **Pr123-AE** retraité par un ensemble de cycles thermiques et un échantillon issu de nos propres synthèses : **Pr123-Lep**. Enfin, l'influence du Pr et du champ cristallin sur les propriétés magnétiques ainsi que l'interprétation des chaleurs spécifiques est abordée avec l'étude du système substitué $\text{Pr}_x/\text{Y}_{1-x}\text{123-O}_{\sim 7}$.

Chapitre V : Dans ce chapitre, nous étudierons le comportement du cuivre dans **Y123-O_y** (dans trois états d'oxydation : $y = 6/6,5/7$), **Ho123** et **Dy123** dans leur deux états supraconducteurs : **O~7** et isolants : **O~6**. Nous apporterons ainsi des éléments de réponse à quelques questions qui se posent parmi tant d'autres par exemple : quelle est la différence entre les systèmes TR123 et le système isolant Pr123 et de quelle manière Pr affecte-t-il les plans CuO₂, lieu présumé de la supraconductivité ? Qu'en est-t-il pour les phases isolantes de TR123 et en quoi ressemblent-elles ou non à la phase Pr123 ? Le rôle des chaînes de cuivre est aussi abordé.

Nous résumerons, enfin, dans une conclusion, les résultats essentiels de cette étude ainsi que les perspectives ouvertes.

Chapitre I

Matériaux SHTc de type 123 : enjeux entre magnétisme et supraconductivité

" Le monde est infini non seulement dans toutes les directions de l'espace, mais aussi dans ses vérités."

Barjavel

Les supraconducteurs à haute température critique (SHTc) ont été découverts voilà maintenant deux décennies. Il y a eu une multitude d'études, non seulement coté applications avec la course effrénée vers la température critique T_c la plus élevée, mais aussi sur l'aspect fondamental avec l'avènement de nouveaux mécanismes qui régissent ces interactions électroniques. Cependant jusqu'à présent aucune théorie définitive expliquant le mécanisme de supraconductivité à haute température critique n'a pu être développée. En effet, quelques propriétés comme la dépendance en température du coefficient de l'effet Hall indiquent qu'il est impossible de définir cet état comme un liquide de Fermi. On a alors essayé de généraliser ce dernier concept, d'autres on essayé de décrire les interactions coulombiennes avec une forte corrélation utilisant le modèle de Hubbard ou les modèles t-J. C'est le concept d'électrons « **fortement corrélés** ».

Ces composés SHTc, notamment ceux de la famille des cuprates la plus largement étudiée $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (notée **Y123**) - $T_c \sim 92 \text{ K}$ - sont des oxydes à base de cuivre bidimensionnels possédant une structure perovskite lamellaire avec pour éléments communs des plans CuO_2 . Dans ces plans, les ions Cu^{2+} , formant un réseau carré, portent un spin électronique $S=1/2$. Les interactions magnétiques entre ces spins sont fortes grâce au phénomène du superéchange à travers les orbitales d'oxygène qui lient les ions Cu^{2+} . Dans ce système, la supraconductivité dépend du taux d'oxygène, Y123- O_7 est supraconducteur alors que Y123- O_6 est isolant et présente un ordre antiferromagnétique des ions cuivre. Il semble donc que l'ordre magnétique du cuivre et la supraconductivité sont deux phénomènes qui s'excluent mutuellement [Rossat-Mignod88], ce qui est en accord avec les théories classiques de la supraconductivité. De plus, en passant du système isolant O_6 au système supraconducteur O_7 , le dopage en oxygène se fait dans un autre plan qui contient les chaînes intercalaires CuO qui constituent un réservoir de charges pour les plans CuO_2 . Ceux-ci sont en effet le lieu présumé de la supraconductivité, puisque dans les systèmes SHTc à base de bismuth, les chaînes CuO n'existent pas.

Ce chapitre est consacré à la présentation des propriétés connues de Y123 et TR123 (TR : terre rare), notamment leur magnétisme, l'état normal et supraconducteur, l'effet des substitutions et la particularité du système Pr123. Ces rappels permettront de justifier les motivations et l'objet de cette thèse.

I. 1. Rappels sur la phase Y123

I. 1. 1. Plans CuO_2 et dopage

Dans toutes les structures des cuprates SHTc il y a en commun des plans CuO_2 , séparés par d'autres plans tels que BaO et Y dans Y123. Il y a recouvrement entre orbitales du cuivre et de l'oxygène. Ces plans sont dopés en trous par d'autres plans qui forment ainsi des réservoirs de charge ce sont les chaînes CuO (figure I.1). Le diagramme de phase type de ces matériaux est représenté sur la figure I.2. En passant de la phase isolante Y123-O_6 à la phase supraconductrice par dopage en oxygène, des trous sont transférés dans les plans CuO_2 par un mécanisme de transfert de charge. La température d'ordre antiferromagnétique des cuivres dans ces plans diminue. Pour un dopage critique, l'antiferromagnétisme disparaît pour laisser place à une phase intermédiaire de magnétisme désordonné de type verre de spin ; vient juste ensuite la phase supraconductrice : dans un premier régime dit "sous-dopé", la température critique T_c de la transition supraconductrice augmente avec le dopage jusqu'à une valeur maximale à un dopage optimal. Ensuite elle décroît quand le dopage augmente jusqu'à disparition de la supraconductivité dans un second régime dit "sur-dopé". Ce dernier se fait dans le système Y123 par dopage à l'aide de la substitution $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$.

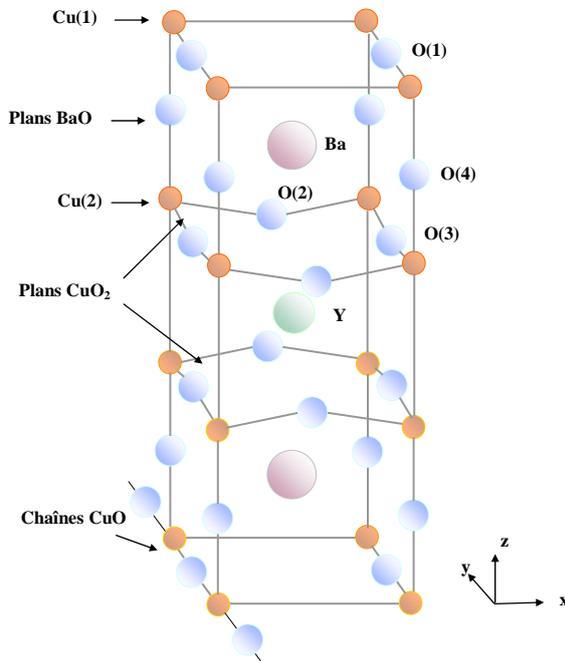


Figure I.1 : Maille élémentaire de Y123-O_{6+x} : emplacement des sites $\text{Cu}(1)$ des chaînes CuO et $\text{Cu}(2)$ des plans CuO_2 .

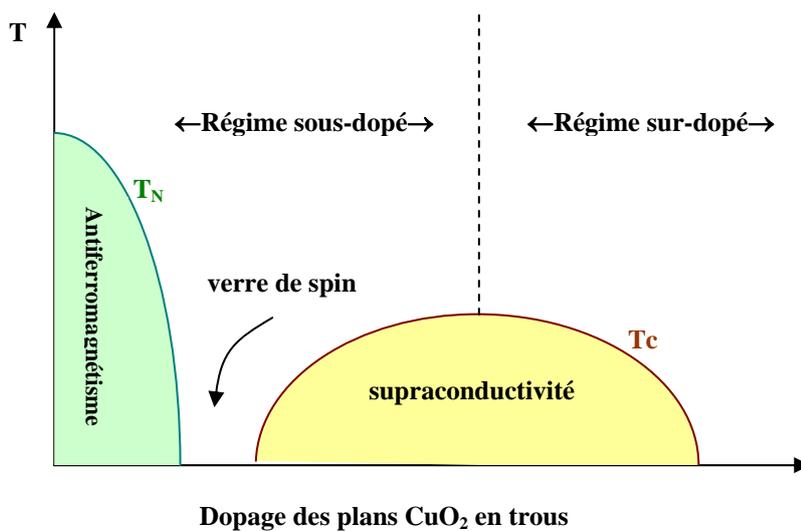


Figure I. 2 : Diagramme de phase des cuprates SHTc en fonction du dopage en trous des plans CuO_2 [Maple98].

Nous nous intéresserons dans ce qui suit à la phase isolante antiferromagnétique, et essaierons de mettre en évidence l'analogie entre les propriétés de cette phase avec celle de la phase Pr123 qui fait l'objet de multitudes controverses.

I. 1. 2. Antiferromagnétisme du cuivre et la phase isolante

Cuivres des plans Cu(2)

Dans le système isolant Y123-O₆, qui a la structure tétragonale, les cuivres des plans, en site Cu(2), sont entourés de quatre oxygènes, ils sont de coordinance Cu²⁺. Ils ont la configuration 3d⁹ et possèdent donc un spin 1/2 non apparié dans l'orbitale d. En l'absence de dopage, les plans CuO₂ devraient constituer un métal de bande mi-remplie. Le matériau est antiferromagnétique avec des spins localisés sur les sites Cu(2). En effet les premières études de neutrons [Rossat-Mignod88], [Tranquada88], [Kadowaki88] sur les composés désoxygénés, révèlent une structure antiferromagnétique simple des Cu(2) dans le plan (ab) couplés selon l'axe c (figure I.3) avec un vecteur d'onde $k_0 = (1/2, 1/2, 0)$ et des paramètres de la maille magnétique ($a\sqrt{2}, a\sqrt{2}, c$). Le moment estimé est de **0,48 μ_B** (inférieur à $1\mu_B$ pour Cu²⁺) [Rossat-Mignod88]. La température d'ordre T_N est de l'ordre de 500 K pour Y123-O₆, diminue avec le taux d'oxygène, et s'annule dans Y123-O_{6,4} [Brewer88].

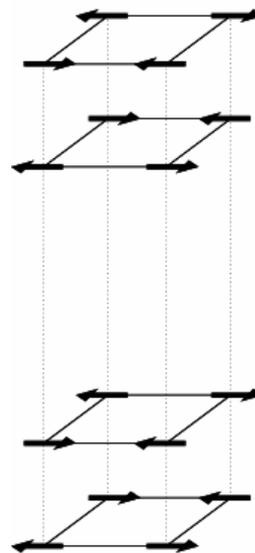


Figure I. 3 : Ordre AF(I) des Cu(2)

Cuivre des chaînes Cu(1)

Dans Y123-O₆ il n'y a pas d'oxygène dans le plan des cuivres Cu(1) qui sont uniquement entourés des deux oxygènes apicaux O(4) selon z (figure I.1). Leur coordinance est donc Cu⁺ ce qui donne la neutralité des charges pour la formule générale (Y³⁺Ba₂²⁺Cu(1)¹⁺Cu₂(2)²⁺O₆²⁻). Ces cuivres ont alors la configuration 3d¹⁰ correspondant à une bande remplie non magnétique. Ceci est d'ailleurs confirmé par les études de neutrons. Mais dès que l'on augmente x dans Y123-O_{6+x}, cette introduction d'oxygènes entre deux cuivres Cu(1) se fait selon l'axe y sur le site O(1)(figure I.1). Deux 'trous' sont apportés par atome d'oxygène et par conséquent, à priori, la charge des deux cuivres Cu(1) premiers voisins passe à Cu²⁺ (3d⁹) et ceux-ci deviennent magnétiques. De façon simplifiée, il peut ainsi y avoir constitution de fragments de chaînes magnétiques que l'on devrait voir apparaître progressivement avec le taux d'oxygène x jusqu'à ce que tous les Cu(1) deviennent Cu²⁺ pour environ un site O(1) sur deux occupé (x ~ 0,5).

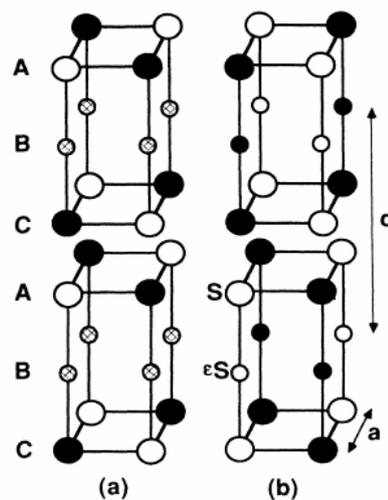


Figure I. 4 : structures magnétiques de Y123-O_{6,35}, (a) pour $T_{N2} < T < T_{N1}$ (b) $T < T_{N2}$ d'après Kadowaki et al.

Ensuite, pour un dopage plus important, les trous sont sensés être injectés dans les plans CuO_2 par un mécanisme de transfert de charge, conduisant à la supraconductivité dans ces plans. En ce qui concerne le magnétisme des chaînes CuO , malgré leur importance dans les mécanismes d'apparition de la supraconductivité, il n'y a malheureusement que peu d'informations expérimentales disponibles. Kadowaki et al [Kadowaki88] observent pourtant une deuxième transition à $T_{N_2} = 40$ K pour $\text{Y123-O}_{6,35}$ bien inférieure à $T_{N_1} = 405$ K. Les réflexions correspondant aux deux structures sont $(1/2, 1/2, l)$ avec l entier dans la structure (a) [moments localisés sur les Cu(2) des plans (couches A et C)], et demi-entier dans la structure (b) [avec de faibles moments localisés sur les Cu(1) des chaînes (couches B)] (figure I.4). Le moment à 9K des Cu(2) est de $0,45 \mu_B$ dans le cas de la structure (a), et de $0,22 \mu_B$ dans le cas (b). On voit donc l'ordre des Cu(1) apparaître ainsi qu'un champ moléculaire dans les chaînes. Le fait que la transition n'ait lieu qu'à 40 K est dû à de la frustration qui existerait entre les moments dans ces couches.

I. 1. 3. Etat normal et pseudo gap

La physique de l'état normal ($T > T_c$) du régime sous-dopé semble aussi réserver des surprises : en effet les propriétés physiques ne peuvent être expliquées par un simple modèle de liquide de Fermi (LF). Plusieurs études révèlent :

- ✓ la présence de corrélations antiferromagnétiques dans l'état métallique, et la persistance de moments localisés au site du cuivre ;
- ✓ Il existe une bande interdite "pseudo gap" dans les excitations électroniques de spin d'origine antiferromagnétique qui se manifeste par des changements de régimes aussi bien dans la résistivité que dans la conductivité optique, la susceptibilité et la relaxation nucléaire. Quant au régime sur-dopé, le système retrouve un comportement plus métallique. Le magnétisme semble donc jouer un rôle important dans ces matériaux selon le dopage ;
- ✓ Existence d'un lien phénoménologique entre le pseudo gap et le gap supraconducteur

C'est donc là tout l'intérêt de l'étude de l'état normal, l'importance des fluctuations de spins dans l'origine de la supraconductivité reste controversée. Pour certains, c'est à l'origine de la supraconductivité. Pour d'autres, notamment ceux qui adoptent les "modèles classiques", elles sont en concurrence.

I. 1. 4. Modèles théoriques pour les SHTc

Une propriété commune à tous les supraconducteurs à “basse” (SBTc) et “haute” (SHTc) température critique est que les électrons (fermions) arrivent à vaincre d’une certaine façon la répulsion coulombienne pour former des “paires de Cooper”, qui se comportent comme des bosons et peuvent condenser en un seul état quantique en dessous de T_c . Dans les supraconducteurs à basse température, les paires d’électrons ont un moment orbital nul, elles sont donc dans un état de symétrie «s», l’interaction entre les électrons par l’intermédiaire des phonons étant responsable du couplage. Dans les SHTc, par contre, le moment angulaire étant différent de zéro, les paires sont dans un état de symétrie «d», ceci n’a pu être démontrée expérimentalement que récemment. Dans ce dernier cas on peut se demander si c’est toujours les phonons qui sont responsables du couplage entre les électrons, car ce concept, qui marche très bien dans le cadre de la théorie de BCS dans les SBTc, ne peut fonctionner dans le cas des SHTc à cause du fait que l’état normal ne peut être décrit par la théorie des liquides de Fermi où les corrélations électroniques entre les ‘quasiparticules’ sont modérées.

Alors la question se pose : quelle sorte de couplage s’applique à ces systèmes fortement corrélés ? fort heureusement ou malheureusement, il existe une multitude d’approches théoriques intéressantes mais qui ne font pas l’unanimité.

Nous essayerons donc de donner un bref aperçu sur les différents modèles proposés pour expliquer le phénomène de la supraconductivité à haute température critique, sans toutefois donner de détails, ceci n’étant pas l’objet principal de cette thèse.

➤ BCS et couplage fort

La description de l’état supraconducteur par la théorie BCS (J. Bardeen, L. Cooper et R. Schrieffer ;1957) est excellente pour les supraconducteurs conventionnels : les grandeurs physiques qui en découlent (gap : Δ , T_c , ...) sont vérifiées expérimentalement. Elle permet aussi de retrouver l’équation de London (par conséquent l’effet Meissner), ainsi que la théorie phénoménologique GL de Ginzburg et Landau. Dans la théorie BCS, La formule de la température critique ($T_c = 2 \theta_D \exp(-1/nV)$ où θ_D est la température de Debye des phonons, n la densité d’électrons et V l’intensité du couplage électrons-phonons) indique que celle-ci ne peut dépasser **25-30 K**. Cependant la découverte des SHTc avec une T_c dépassant le "mur" de l’azote liquide en 1986, remet en cause cette limitation et par conséquent la théorie.

En effet, le gap Δ qui représente la différence d’énergie entre l’état supraconducteur et l’état normal et qui relie la T_c avec la longueur de cohérence ξ_0 [$\xi_0 = \hbar v_f / \pi \Delta(0)$], est donné par la relation :

$$2\Delta(0)/k_B T_c = 3,5 \quad [\text{Ashcroft76}]$$

Pour les SHTc, ce rapport dépasse largement la valeur prédite par BCS. Les valeurs de ce dernier trouvées expérimentalement entre **6** et **8** vont dans le sens d’un couplage V fort, ceci a été exploité par certains groupes de théoriciens. Dans ce cas les phonons sont les acteurs, mais cette fois non plus dans un contexte de vibrations harmoniques, mais dans un contexte de forte interaction électron-réseau et de vibration excessivement anharmoniques.

Mais les théoriciens ne sont pas tous d’accord sur ce sujet, car certains considèrent que le couplage est de toute autre nature que les phonons, surtout au vu du comportement des

SHTc dans l'état normal, complètement différent de celui des supraconducteurs conventionnels. Nous résumons les propriétés physiques qui reflètent ce comportement pour les SHTc (*entre parenthèses ceux correspondants à un liquide de Fermi, pour comparaison*) :

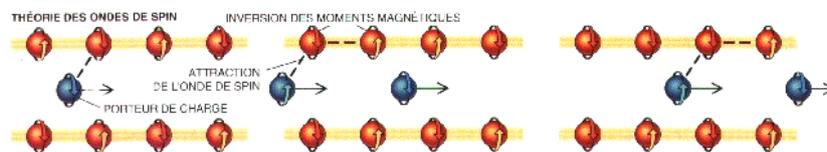
- ✓ Resistivité : $\rho \sim T$ et s'écarte de la linéarité à $T < T^*$... ($\rho \sim T^2$)
- ✓ Effet Hall : $\sim 1/T$... (*constant* : R_H)
- ✓ Susceptibilité électronique statique χ_0 des plans de cuivre : décroît en dessous d'une certaine température T^* ... (*constante pour un L.F* : *susceptibilité de Pauli*)
- ✓ RMN : le temps de relaxation spin-réseau $1/T_1T$ du cuivre des plans présente une courbure à T^* et diminue en dessous ... (*constant* : $1/T_1T \sim K^2$: *relation de Korringa*)
- ✓ Neutrons : corrélations antiferromagnétiques AF avec un changement de régime de $\chi''(Q_{AF}, \omega)$ en dessous de T^* ... (*pas de corrélations dans un L.F*)

Ces observations mettent en évidence l'existence d'un pseudo-gap dans les excitations de spin [Alloul89, Berthier96, Bobroff97]. Il s'ouvre à une température T^* bien au dessus de T_c par une chute progressive dans les excitations du système d'où l'appellation "pseudo-gap". Il dénote donc la présence de propriétés magnétiques anormales.

Par conséquent, et malgré la haute température critique pour les SHTc, il est toujours admis que les paires de Cooper sont à l'origine de la supraconductivité, la question soulevée cependant, concerne le mécanisme conduisant à ce couplage : les interactions sont-elles d'origine **électroniques, magnétiques**, les deux... ?

➤ Fluctuation de spin et Modèle 'RVB' : Holons et spinons

C'est le fait que la phase supraconductrice jouxte une phase antiferromagnétique dans le diagramme de phase qui supporte les modèles basés sur les corrélations antiferromagnétiques, et qu'au lieu de phonons, ça serait une attraction de type magnétique qui permettrait aux électrons de s'apparier. Dans le cadre de fortes corrélations, P. Anderson [Anderson 91, 95] propose un modèle dit '**RVB**' pour **Resonant Valence Bond**¹ où les degrés de liberté de spin et de charge des trous sont indépendants. Les spins forment un ensemble de fermions appelés **spinons**, et les charges un ensemble de bosons appelés **holons**. Les fluctuations de spin détruisent d'abord l'antiferromagnétisme laissant le champ libre à des configurations locales favorables à l'émergence de la supraconductivité.



Une description par un Hamiltonien de Hubbard permet de prendre en compte ces fortes corrélations. Ce dernier contient des termes d'énergie cinétique, de répulsion coulombienne U entre trous sur un même site, et de saut t entre sites proches voisins. Une première simplification consiste à réduire cet Hamiltonien à trois bandes à un problème à une bande [Zhang88]. Dans cette hypothèse, l'Hamiltonien effectif se réduit à un Hamiltonien de type t - J ($J=4t^2/U$) contenant un terme de couplage antiferromagnétique J de type Heisenberg entre spins proches voisins, et le terme de saut t . La dynamique des excitations de charge (holons)

¹ Le modèle RVB a d'abord été proposé pour décrire un réseau de spins antiferromagnétique où les fluctuations sont tellement fortes que l'ordre à grande distance est détruit. Le système résonne entre des états où différentes paires de spins forment un seul état avec un spin nul et par conséquent pas de direction spatiale fixe.

est régie par le terme t , alors que celle des excitations de spin (spinons) l'est par l'intégrale d'échange J .

Dans ce cas, le pseudogap vient de la condensation (appariement) des spinons, tandis que la supraconductivité qui apparaît dans le régime sous-dopé est due à la condensation de Bose-Einstein des holons.

La question qui se pose pour ce modèle est : comment un état RVB dopé ou sur-dopé se comporte-t-il ? car il est à noter que dans les cuprates surdopés le signal correspondant aux corrélations AF disparaît !

➤ Bipolarons, stripes (séparation de phase), symétries

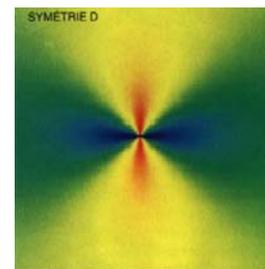
Plusieurs autres types de modèles existent : modèles bipolaroniques, "stripes" ou séparation de phase, et ceux tenant compte de la basse dimensionnalité des cuprates :

Pour les partisans d'un fort couplage électron-réseau, ce dernier peut provoquer une distorsion du réseau, qui prend le nom de polaron. Deux polarons peuvent former une paire supraconductrice. Dans ce concept, on mêle des effets dynamiques et "statiques", à une échelle de temps très courte du moins [Mott90; Alexandrov94].

Quant aux mécanismes de séparation de phase, et d'après les observations des inhomogénéités de distributions de charges, ils stipulent que dans certains cuprates, les trous (porteurs de charges) ont tendance à se localiser en certaines zones selon des lignes parallèles, nommées "stripes", par conséquent il y aurait des zones riches et des zones pauvres en trous, donc un compromis entre la répulsion des trous et le gain en énergie réalisé par l'ordre AF.



D'un autre côté, comme les SHTc sont fortement anisotropes, on propose alors une symétrie de type « d » de la fonction d'onde [Castellani97], ce qui a été confirmé expérimentalement.



Pour une revue générale sur les théories de la supraconductivité à haute température critique avec toute la chronologie ainsi que les différents résultats expérimentaux voir la référence de M. R. Norman et C. Pepin [Norman03].

Enfin la supraconductivité à haute température critique avec les mécanismes remarquables de ces oxydes reste un domaine très ouvert ; du côté théorique, il faudrait qu'en final on puisse expliquer le diagramme de phase complet. Il faudrait aussi que la théorie finale puisse expliquer et prédire les divers comportements de ces cuprates ; ceci risque de prendre encore des années ...

I. 2. TR123 entre magnétisme de la terre rare et supraconductivité

Dans les années qui suivirent la découverte de la supraconductivité dans Y123 avec $T_c \sim 92\text{K}$, de nombreuses études ont montré que la majorité des terres rares excepté Ce, Pr, Tb et La, peuvent être entièrement substitués à l'yttrium donnant le système TR123 avec une structure perovskite identique à celle de Y123 et sans changement notable de la température critique de transition supraconductrice T_c [Meulen88], la variation de T_c avec le dopage en oxygène étant la même que dans Y123. En ce qui concerne La123, il montre une T_c à environ 50 K, Tb et Ce ne forme pas la phase TR123, le seul qui malgré la même structure, n'est pas supraconducteur est Pr123.

En effet dans TR123, la supraconductivité n'est pas affectée par la présence d'ions magnétiques dans les plans intercalaires qui séparent deux plans CuO_2 , lieu présumé de la supraconductivité. En plus du paramagnétisme de la terre rare coexistant avec la supraconductivité et non affecté par elle [TOMY88], il y a établissement d'un ordre antiferromagnétique 2D des ions TR à des températures T_N de l'ordre du dixième de kelvin, variant de 0,17 K pour Ho, 0,52 ; 0,61 ; 0,95 ; 0,59 pour Nd, Sm, Dy, Er respectivement ; la plus élevée étant pour Gd : 2,25 K [Dunlap88, Meulen88, Lee88]. Les mesures faites sur ces systèmes TR123, à basse température, notamment celles de diffraction des neutrons révèlent des moments magnétiques des ions TR sensiblement inférieurs aux valeurs des ions libres. Cette réduction est attribuée aux effets du champ cristallin de la terre rare. En ce qui concerne l'ordre de grandeur de T_N , il peut être compatible avec une interaction dipolaire avec une énergie de l'ordre de μ^2/r^3 ce qui donnerait pour une distance RE-RE de l'ordre de 3,8 Å et un moment de $6\mu_B$ pour Dy par exemple une énergie de l'ordre de 0,7 K.

Par ailleurs, il est à noter que pour le cas des grosses terres rares tels : La, Pr, Nd, de nombreuses études ont montré qu'il y a un problème de substitution de ces dernières dans le site du baryum. La substitution $\text{TR}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ peut expliquer la diminution du nombre de porteurs de charge dans ces système ($T_c \sim 50\text{K}$ dans La123) ; mais ne peut être totalement responsable de la disparition de la supraconductivité dans Pr123 par exemple. De plus ce désordre semble entraîner un autre au niveau des chaînes de cuivre [Grévin00], ce détail est abordé au chapitre II. Pour Grévin et al, il semblerait qu'il y ait un mécanisme de séparation de phase et de formation de « clusters » dans Pr123 à cause de la substitution Pr/Ba, surtout dans les échantillons qui révèlent de la supraconductivité avec un faible taux d'expulsion du flux (effet Meissner).

Du côté du magnétisme de Cu(2) dans les TR123, ces derniers s'ordonnent AF à des températures $\sim 500\text{K}$ mais cet ordre disparaît dès que la supraconductivité apparaît dans les TR123 oxygénés comme dans Y123.

La question qui se pose à ce niveau est : quelle est la différence entre ces systèmes TR123 et Pr123 dans la présence et la disparition de la supraconductivité respectivement et quel rôle le praséodyme joue t'il dans ce système ?

Pour résumer dans TR123, il y a coexistence de la supraconductivité et l'ordre AF des ions TR^{3+} , mais la dépendance de cet ordre avec l'oxygène n'est pas la même que pour Pr123. De plus et comme pour Y123, l'ordre du cuivre et la supraconductivité s'éliminent mutuellement.

I. 3. Particularité du Pr123 (magnétisme persistant du cuivre)

Le système Pr123 a fait l'objet de plusieurs études depuis 1987, c'est le seul composé dans la famille TR123 qui, malgré les mêmes propriétés cristallographiques que Y123, n'est pas supraconducteur. Il possède aussi d'autres propriétés physiques assez étonnantes :

- La première étant un ordre persistant du Cu(2) avec une température $T_N(\text{Cu})$ de l'ordre de 300 K. Contrairement à Y123, le cuivre reste ordonné quelque soit le taux d'oxygène dans $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.
- Les ions Pr^{3+} présentent un ordre antiferromagnétique AF à des températures T_N élevées par rapport aux autres terres rares dans TR123. Ces dernières varient entre 9 et 11 K pour les composés désoxygénés et de 14 à 20 K pour les composés oxygénés.
- L'ordre AF des ions Pr^{3+} est tridimensionnel contrairement à l'ordre AF des ions TR^{3+} dans TR123 qui est 2D
- Les moments des ions Pr sont faibles par rapport à ceux de l'ion libre.
- La susceptibilité augmente de façon brutale en dessous de $T_N(\text{Pr})$ pratiquement dans la majorité des composés étudié par différents groupes.

Le système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui a aussi été largement étudié [pour une revue complète, voir Radousky92] révèle des propriétés qui restent plus ou moins inexplicables jusqu'à nos jours : la plus importante étant la diminution de la T_c avec la concentration de Pr : x .

Plusieurs scénarios ont été alors proposés pour expliquer la disparition de la supraconductivité dans Pr123 et $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et les propriétés de ces composés. Nous évoquerons les plus cités :

(i) il y a d'abord le modèle du « **pair-breaking** » **magnétique**, qui suppose la destruction de la supraconductivité par les moments Pr par le mécanisme classique d'Abrikosov-Gorkov [Abrikosov60] d'impuretés magnétique ; ce modèle qui a été adopté au début pour expliquer la diminution de la T_c avec x dans le système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par Kebede et al [Kebede98], et dans $\text{Pr}_x\text{TR}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Malik91], ne peut expliquer l'état isolant de Pr123 et l'antiferromagnétisme du cuivre.

(ii) **Remplissage de trous** : Ici, Pr est supposé avoir la valence 4+. Pour le système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ la substitution $\text{Pr}^{4+}/\text{Y}^{3+}$ détruit donc le réservoir de charge par remplissage de trous [Reyes90], [Neumeier90]. Ce modèle explique bien l'état isolant de Pr123, mais des mesures directes de spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES) montrent que Pr a la valence 3+ [Soderholm89]. Les mesures d'absorption d'énergie des électrons (EELS) qui sondent le nombre total des trous d'oxygènes, montrent quant à elles, que cette densité est la même pour toutes les valeurs de x [Fink90].

(iii) **Hybridation p-f** : Des mesures de neutrons inélastiques viennent enfin montrer qu'il y a une forte hybridation entre les orbitales 4f du praséodyme avec celle 2p des oxygènes voisins dans Pr123 [Jostarndt92]. Le modèle de l'hybridation [Fehrenbacher93] avec des trous localisés dans les orbitales Pr-O est le plus réaliste d'autant plus qu'il explique l'état isolant de Pr123 ainsi que la grande température d'ordre AF des ions Pr. Cependant quelques points restent non expliqués, entre autres l'ordre persistant des Cu(2), alors que les trous dans les bandes p-f devraient supprimer l'échange Cu-Cu.

Avec la multitude d'études durant la décennie qui suivit 1987, il était admis que Pr123 est macroscopiquement isolant, avec pour explication la plus admise la forte hybridation Pr-O conduisant à des trous détournés des bandes $Cu3d-O2p_{\sigma}$ vers les bandes $Pr4f-O2P_{\pi}$. Le débat était plus ou moins clos jusqu'à l'obtention d'échantillons Pr123 supraconducteurs, d'abord dans les couches minces [Blackstead96] (supraconductivité à une échelle plutôt locale) ensuite dans des cristaux obtenus par la méthode de fusion de zone (TSFZ : traveling-solvant floating zone) [Zou98] et cette fois avec une supraconductivité en volume et des T_c de l'ordre de 80 K. On évoque alors des problèmes de substitution Pr/Ba qui empêcherait Pr123 d'entrer dans l'état supraconducteur. La question de désordre qui semble être effective et qui a été montrée par plusieurs autres groupes n'a pas été prise en considération auparavant, notamment concernant les modèles proposés.

Il y a aussi les études faites sur les autres systèmes analogues à savoir : $PrBa_2Cu_4O_8$ (Pr124) ; $Pr_xTR_{1-x}123$; $Pr_xY_{1-x}123$; $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$; $Pr(Ba/La)Cu_3O_7$ qui soutiennent ou infirment les modèles proposés et rendent par conséquent le problème plus compliqué du fait que ça augmente le nombre de paramètres variables, cette partie sera abordée en détail dans le chapitre II.

Le débat est donc réouvert à l'échelle internationale et l'étude avec les nouvelles données du composé Pr123 et ces différentes substitutions est reprise de façon plus intense car on pense que la compréhension de l'apparition ou pas de la supraconductivité dans Pr123 pourrait lever le voile sur le phénomène de la supraconductivité à haute température critique.

La conclusion qu'on peut tirer de ce qui précède est que ces composés sont très sensibles au mode et aux conditions d'élaboration. Il faut donc faire attention aux interprétations et à la qualité des échantillons surtout si c'est pour vérifier les modèles théoriques.

I. 4. Supraconductivité dans Pr123

En fait les échantillons Pr123 ne sont pas tout à fait isolants et présentent plutôt un comportement semiconducteur à haute température. Ce problème est souvent rencontré dans les propriétés électriques des réseaux S/I/S : Y123/Pr123/Y123 où Pr123 n'est pas un bon isolant.

En effet, du côté des études faites sur les propriétés de transport de Pr123, on évoquait au début des mécanismes de saut à portée variable ou "variable range hopping : VRH" pour expliquer la conductivité de ce matériau [Lee96], mais cette propriété semble dépendre fortement de la qualité des échantillons.

D'autre part, des études montrent que les chaînes CuO dans Pr123 et les doubles chaînes dans Pr124 sont fortement dopées en trous. Elles présentent aussi un comportement semiconducteur et métallique respectivement [Radousky92, Peng89]. L'idée d'un Pr123 isolant semble pourtant être unanime car ce comportement est observé dans la plupart des échantillons que ce soit sur des poudres, des céramiques ou des cristaux.

Cependant on réussit à élaborer dans certaines conditions des échantillons Pr123 supraconducteurs, nous verrons par la suite que ce système comporte des désordres qui peuvent être à l'origine de certains comportements observés.

- **Howard A. Blackstead et al et les chaînes de cuivre**

Les premiers qui ont observé en 1996 la supraconductivité dans Pr123 furent Blackstead et al [Blackstead96] d'abord à partir de mesures de résistivité dans des couches minces Pr123 et ensuite des mesures de résonance de spins électroniques dans des poudres. Néanmoins la fraction de volume supraconducteur impliquée était inférieure à 7% ! Ces auteurs évoquent un grand désordre Pr/Ba dans Pr123 qui empêcherait ce système d'entrer dans l'état supraconducteur. Ils arguent qu'un Pr123 élaboré dans les bonnes conditions pour éviter le désordre est forcément supraconducteur. Leur principale idée est que Pr dans le bon site ne détruit pas la supraconductivité, par contre un Pr dans le site du baryum la détruit. Par conséquent, ils stipulent que le lieu de la supraconductivité n'est autre que les chaînes CuO plutôt que les plans CuO₂, idée qui est inconcevable par les théoriciens de la supraconductivité des SHTc. De plus, même si ce désordre est effectif, sa quantité ne peut expliquer à elle seule le caractère isolant du composé.

- **Zou et al et la substitution Ba/Pr**

Plus tard en 1997, Zou et al ont élaboré des échantillons Pr123 par la méthode de fusion de zone (TSFZ : traveling-solvant floating zone) [Zou97, Zou98]. Les mesures de résistivité et de susceptibilité montrent une supraconductivité macroscopique avec une T_c variant entre 25 et 80 K et une expulsion de flux de l'effet Meissner de ~ 15%. Coté cristallographie, la différence principale entre ces échantillons et ceux élaborés par la méthode conventionnelle est l'axe c : en effet il est plus grand pour les échantillons supraconducteurs : de l'ordre de 11,8 Å alors qu'il est de ~ 11,7 Å dans les Pr123 isolants (figure I.5).

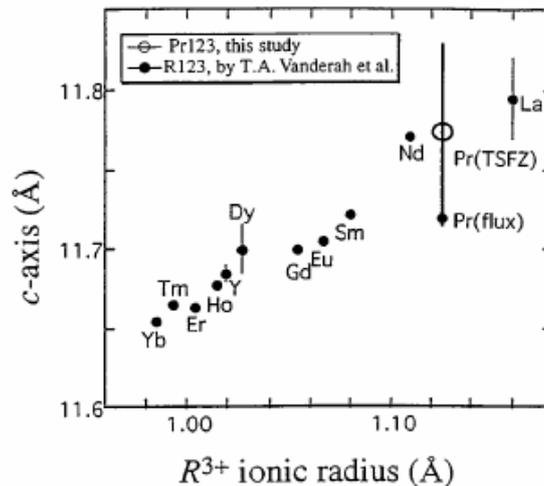


Figure I. 5 : Dépendance de l'axe c avec le rayon ionique de la terre rare TR³⁺ (Pr123 supraconducteur et isolant) [Zou98].

Cette elongation de l'axe c a été liée à celle de la distance Cu(2)-Cu(2) donnant une éventuelle explication à la restauration de la supraconductivité : celle de la diminution de l'hybridation des orbitales Pr-4f avec O-2p. D'un autre coté ces échantillons semblent comporter un grand désordre particulièrement une substitution des ions Ba²⁺ dans les sites de

Pr³⁺. La constante de Curie tirée des mesures de susceptibilité confirme bien cette substitution car $C_{\text{Pr123supra}} \cong 1/2 C_{\text{Pr123isolant}}$ [Zou99].

Par ailleurs, une autre observation par ces mêmes auteurs [Ye98] est une grande augmentation de T_c avec la pression de l'ordre de 3,5 K/GPa, ce qui rend la corrélation entre la supraconductivité et l'axe c assez obscur.

- **Supra en volume ? supra en surface ? Phénomènes de percolation ? Séparation de phase ?**

Au vue de ce qui est obtenu expérimentalement, on peut dire que Pr123 supraconducteur est rare à obtenir, et que les échantillons obtenus semblent être dans un état métastable car ils redeviennent des isolant après des périodes relativement courtes [Erb99]. Une question se pose alors sur la dimensionnalité du phénomène car c'est dans les couches minces que le problème de conductivité se pose généralement. Les études des propriétés de transport montrent que la résistivité dans le plan suit une loi de puissance : $\rho_{ab} \sim \exp[(T_0/T)^\nu]$, elle diverge à basse température, ceci est traité par un mécanisme de localisation 2D. Tandis que dans d'autres études faites par Lee et al [Lee96] sur des couches minces multi et monodomains, on montre que cette variation dépend de la nature des couches et de la présence ou non de défauts dans les échantillons, et on observe pour des couches minces de bonne qualité une résistance qui ne diverge pas à basse température mais qui sature.

- **Antitransfert des charges**

Une autre proposition est celle d'un antitransfert des trous des plans CuO₂ vers les chaînes, ce qui pourrait apporter une explication aux études sur la grande conductivité des chaînes dans Pr123 et Pr124. Mais des études récentes montrent que la densité des porteurs de charges dans les chaînes est la même dans les deux systèmes supraconducteur Y123 et isolant Pr123, et que par conséquent cette approche tout comme celle du 'hole filling' sont à exclure [voir Merz97, Wang94].

I. 5. Modèles théoriques

Au vue des résultats expérimentaux, il devient clair que l'hybridation des orbitales du Pr avec ceux de l'oxygène joue un rôle important sur les propriétés physiques des systèmes TR123 à base de praséodyme.

Les modèles proposés les plus réalistes sont donc basés sur cette idée. Nous les présentons ici brièvement. Pour de plus amples informations, nous citerons les références y afférant.

I. 5. 1. Hybridation Pr-O (Fehrenbacher and Rice) [Fehrenbacher93]

Il est généralement admis que dans les oxydes supraconducteurs SHTc : TR123, la supraconductivité se passe dans les bandes hybrides $\text{Cu } 3d\text{- O } 2p_\sigma$ (dans l'état Zhang-Rice -ZR-) au niveau des plans CuO_2 où des trous sont injectés à partir des chaînes CuO . Dans le modèle de Fehrenbacher et Rice (**F-R**), la situation est différente quand $\text{TR}=\text{Pr}$: il tient compte de l'hybridation Pr-O mais aussi d'un état de valence mixte du Pr : les trous dans le système Pr123 sont localisés dans les orbitales hybrides formées par Pr et les huit oxygènes premiers voisins : $\text{O } 2p_\pi\text{- Pr } 4f z(x^2-y^2)$ (figure I.6).

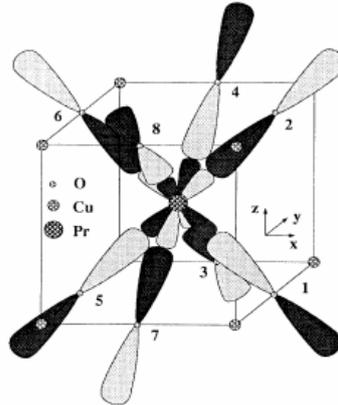


Figure I.6 : Hybridation des orbitales $\text{O } 2p_\pi\text{- Pr } 4f z(x^2-y^2)$ dans la structure Pr123 (modèle F-R) [Fehrenbacher93].

Ce modèle explique bien le fait que le nombre de trous des chaînes CuO dans Pr123 reste le même que dans Y123 et rend compte de l'apparente valence mixte du Pr. Aussi la diminution de T_c sous pression dans $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ est bien expliquée dans le contexte d'une hybridation Pr-O progressive. Cependant il reste quelques observations qui ne peuvent être expliquées dans ce modèle :

- la diminution **progressive** de T_c dans $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ car dans ce modèle, il existe deux situations stables l'une considérant la densité des trous dans les plans CuO_2 différente de zéro et celle des plans TR123 nulle : c'est le cas des supraconducteurs TR123 ; et l'autre celui de Pr123 où $n_{\text{plan}} = 0$ et $N_{\text{TR-O}} \neq 0$.

- dans le système $\text{Pr}_x\text{TR}_{1-x}\text{123}$, plusieurs études expérimentales [Yang91], [Malik91], [Xu92] ont montré que la diminution de la T_c est plus rapide pour les terres rares légères à gros rayon ionique tels que Nd et La où la disparition de la supraconductivité survient à $x = 0,3$ pour Nd (figure I.7). Pourtant le modèle F-R laisse supposer la diminution de l'hybridation Pr-O lorsque les plans CuO_2 sont séparés par une grosse terre rare.

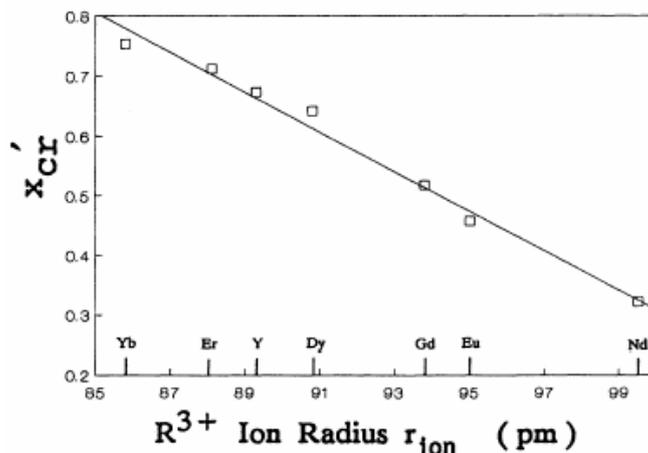


Figure I. 7 : Diminution de la concentration critique en fonction du rayon ionique de TR³⁺ dans le système Pr_xTR_{1-x}123 [Xu92].

I. 5. 2. Calcul de bandes (Modèle de Liechtenstein et Mazin) [Liechtenstein95]

Par rapport à ce dernier point, un calcul de bandes fait par Liechtenstein et Mazin (L-M) [Liechtenstein95] montre, en accord avec le modèle F-R, qu'il y a effectivement un croisement des bandes hybrides Pr-O avec le niveau de Fermi ce qui entraîne une diminution du nombre des porteurs de charge dans les bandes $pd\sigma$. Par ailleurs ce modèle explique que dans le système Pr_xTR_{1-x}123, la position de ces bandes dépend du numéro atomique de la terre rare, ceci à travers la position la bande f de cette dernière. Il rend donc compte non seulement de la plus grande dépression de T_c pour un plus petit numéro atomique mais aussi la diminution de la T_c avec la pression dans ces composés substitués (qui est contraire à l'effet de la pression chimique c'est-à-dire la substitution de la terre rare par une autre de plus petit rayon ionique).

Le problème qui se pose avec ce modèle est qu'il n'explique pas l'état isolant de PrBa₂Cu₃O₇ mais laisse supposer un état plutôt métallique [Mazin98, 99].

Pour conclure nous devons souligner que pour les deux modèles : F-R et L-M, un grand nombre d'études expérimentales, notamment celles d'absorption de RX, semble confirmer l'hybridation Pr-O et le transfert des trous dans les états F-R [Merz97, 99], [Yu99] ; ajoutons que la supraconductivité obtenue dans les échantillons de Zou et al [Zou98] a été expliquée par l'introduction de trous supplémentaires par une substitution Ba²⁺/Pr³⁺ comme pour le composé Pr_{0,5}Ca_{0,5}Ba₂Cu₃O₇, en plus d'un retour des trous vers l'état Z-R (l'état F-R étant en dessous du niveau de Fermi dans ce cas) [Merz99].

Références

- [Abrikosov60] A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov, Teor. Fiz **39**, 1781 (1960), Sov. Phys. JETP **12**, 1234 (1961).
- [Alloul89] H. Alloul, T. Ohno, P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989).
- [Anderson 91, 95] P. W. Anderson, physica C **185-189** (1991).
P. W. Anderson, Phys. Rep. **250-329** (1995).
- [Ashcroft76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", International Edition, Saunders College Publishing (1976).
- [Berthier96] C. Berthier, M-H. Julien, M. Horvatic, Y. Berthier, J. Phys. I France **6**, 2205 (1996).
- [Blackstead 96] H. A. Blackstead, Phys. Rev. B **54**, 6122 (1996).
- [Bobroff97] J. Bobroff, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, (1997).
- [Brewer88] J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, J. F. Carolan, A. C. D. Chakladar, W. N. Hardy, D. R. Harshman, M. E. Hayden, M. Ishikawa, N. Kaplan, R. Keitel, J. Kempton, R. F. Kielf, W. J. Kossler, S. R. Kretzman, A. Kulpa, Y. Kuno, G. M. Luke, H. Miyatake, K. Nagamine, Y. Nakazawa, N. Nishida, K. Nishiyama, S. Ohkuma, T. M. Riseman, G. Roehmer, P. Schleger, D. Shimida, C. E. Stronach, T. Takabatake, Y. J. Uemura, Y. Watanabe, D. L. Williams, T. Yamazaki, and B. Yang, phys. Rev. Lett. **60**, 1073 (1988).
- [Castellani97] C. Castellani, C. Di Castro, M. Grilli, Z. Phys. **130**, 107 (1997).
- [Chen03] J. M. Chen, S. J. Liu, C. F. Chang, J.-Y. Lin, Y. S. Gou, and H. D. Yang, Phys. Rev. B **67**, 14502 (2003).
- [Dunlap88] B. D. Dunlap, M. Slaski, D. G. Hinks, L. Soderholm, M. Beno, K. Zhang, C. Segre, G. W. Cratree, W. K. Kwok, S. K. Malik, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen, and Z. Sungaila, J. M. M. M. **68**, L139-L144 (1987).
- [Fehrenbacher93] R. Fehrenbacher and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **70**, 3471 (1993).
- [Fink90] J. Fink, N. Nucker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier, and J. W. Allen, Phys. Rev. B **42**, 4823 (1990).
- [Grévin00] B. Grévin, Y. Berthier, P. Mendels, and G. Collin, Physical Review B **61**, 4334 (2000).
- [Jostarndt92] H.-D. Jostarndt, U. Walter, J. Harnischmacher, J. Kalenborn, A. Severing, and E. Holland-Moritz, Phys. Rev. B **46**, 14872 (1992).
- [Kadowaki88] H. Kadowaki, M. Nishi, M. Yamada, H. Takeya, H. Takei, S. M. Shapiro, and G. Shirane, Physical Review B **37**, 7932 (1988).

- [Kebede89] A. Kebede, C.S Jee, J. Schwelger, J.E. Crow, T. Mihalisin, G.H. Myer, R.E. Salomon, Schlottmann, M.V. Kuric, S.H. Bloom, R.P. Guertin, *Phys.Rev.B* **40**, 4453 (1989).
- [Lee88] B. W. Lee, J. M. Ferreira, Y. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **37**, 2368 (1988).
- [Lee96] M. Lee, T. M. Rice, P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 462 (1973).
- [Liechtenstein95] A. I. Liechtenstein and I. I. Mazin, *Phys. Rev. Letters* **74**, 1000 (1995).
- [Malik91] S. K. Malik, C. V. Tomy, and P. Bhargava, *Phys. Rev. B* **44**, 7042 (1991).
- [Maple98] M. B. Maple, *J. M. M. M.* **177-181**, 18 (1998).
- [Mazin98] I. I. Mazin and A. I. Liechtenstein, *Phys. Rev. B* **57**, 150 (1998).
- [Mazin99] I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **60**, 92 (1999).
- [Merz97] M. Merz, N. Nucker, E. Pellegrin, P. Schweiss, S. Schuppler, M. Kielwein, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, C. T. Chen, V. Chakarian, Y. U. Idzerda, and A. Erb, *Phys. Rev. B* **55**, 9160 (1997).
- [Merz99] M. Merz, S. Gerhold, N. Nucker, C. A. Kuntscher, B. Burbulla, P. Schweiss, S. Schuppler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Klaser, G. Muller-Vogt, and T. Wolf, *Phys. Rev. B* **60**, 9317 (1999).
- [Meulen88] H. P. Van. Der. Meulen, J. J. M. Franse, Z. Tarnawski, K. Kadowaki, J. C. P. Klaasse, and A. A. Menovsky, *physica C* **152**, 65 (1988).
- [Norman03] M. R. Norman and C. Pepin, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1547-1610 (2003).
- [Peng89] J. L. Peng, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn, L. Bernardez, *Phys. Rev. B* **40**, 4517 (1989).
- [Radousky92] H. B. Radousky, *J. Mater. Res.* **7**, 1917 (1992).
- [Reyes90] A. P. Reyes, D. E. MacLaughlin, M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, J. D. Thompson, J. E. Crow, A. Kebede, T. Mihalisin, and J. Schwegler, *Phys. Rev B* **42**, 2688 (1990).
- [Rossat-Mignod88] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, M. J. G. M. Jurgens, J. Y. Henry, and C. Vettier, *Physica C* **152**, 19 (1988).
- [Soderholm89] L. Soderholm and G. L. Goodman, *J. Solid State Chem.* **81**, 121 (1989).
- [Tomy88] C. V. Tomy, R. Prasad, N. C. Soni, and S. K. Malik, *physica C* **153-155**, 174 (1988).

[Tranquada88] J. M. Tranquada, D. E. Cox, W. Kunnmann, H. Moudden, G. Shirane, M. Suenaga, P. Zolliker, D. Vaknin, S. K. Sinha, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, and D. C. Johnston, *phys. Rev. Lett.* **60**, 156 (1988).

[Wang94] Y. Wang, H. Rushan, and Z. B. Su, *Phys. Rev. B* **50**, 10350 (1994).

[Xu92] Y. Xu and W. Guan, *Phys. Rev. B* **45**, 3176 (1992).

[Yang91] H. D. Yang, P. F. Chen, C. R. Hsu, C. W. Lee, C. L. Li, and C. C. Peng, *Phys. Rev. B* **43**, 10568 (1991).

[Ye98] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara, and T. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **58**, 619 (1998).

[Zhang88] F. C. Zhang, T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988)

[Zou97] Z. Zou, K. Oka, T. Ito, and Y. Nishihara, *Japanese Journal of Applied Physics* **36**, L18 (1997).

[Zou98] Z. Zou, Jinhua Ye, K. Oka, and Y. Nishihara, *Physical Review letters* **80**, 1074-1077 (1998).

[Zou99] Z. Zou and Y. Nishihara, *Phys. Rev. Letters* **82**, 462 (1999).

Chapitre II

Particularité du système Pr123 : Rappels sur la phase TR123 et systèmes analogues

*"Le commencement de toutes les sciences c'est
l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont."
Aristote*

Non seulement l'absence de la supraconductivité mais aussi les propriétés magnétiques remarquables rendent le composé $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ un système très sollicité. Il était admis à un certain moment que ce composé est intrinsèquement isolant à cause de l'hybridation des orbitales 4f du Pr (modèle de Fehrenbacher et Rice) [Fehrenbacher93], mais il y a eu un regain d'intérêt avec l'obtention d'une supraconductivité en volume par plusieurs groupes (Zou, Oka, Zhou, Erb,...). Nous résumons dans ce chapitre les propriétés principales de ce système ainsi que l'ensemble des résultats obtenus de la multitude d'études qui existent. Nous remarquerons aussi qu'il se prête à des controverses parmi les différents raisonnements apportés par certains groupes. Bien sûr notre but étant d'avoir une vue générale et complète sur le sujet afin de se rapprocher d'une seule et unique "théorie" qui mettrait tout le monde d'accord et qui ne serait pas en contradiction avec telle ou telle observation.

II. 1. Propriétés cristallographiques

II. 1. 1. Structure cristallographique de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Pr123)

Un point important dans la compréhension des phénomènes physiques est la structure cristallographique et l'influence des paramètres de maille ainsi que les distances interatomiques et l'importance de ces derniers sur les liaisons et interactions qui régissent le comportement du matériau. Il est bien établi que la structure de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Pr123) est identique à celle de la famille R123 (donc du composé Y123) : dans ces composés non stoechiométriques, elle varie avec la teneur en oxygène comme pour Y123 d'orthorhombique de groupe d'espace Pmmm (figure II-1) à tétragonale P4/mmm passant par une concentration critique ortho-tétra $y \sim 6,6$ relativement supérieure à la concentration critique pour Y123 qui est de $y \sim 6,4$, ceci a été attribué à la faible orthorhombicité de Pr123, relaté par le rapport $(b-a)/(b+a)$, par rapport à Y123 [Lopez-Morales90]. Ce passage ortho-tétra est accompagné avec le passage de l'état normal à l'état supraconducteur pour les composés TR123, alors que Pr123 reste à l'état isolant ou semiconducteur, il semble donc que cette transition est plutôt un passage ordre-désordre de l'oxygène introduit dans les chaînes CuO et n'est pas l'effet du changement électronique dans ces composés.

Il y a cependant, certains aspects à soulever dans la structure de Pr123 par rapport aux autres TR123 et qui peuvent être à l'origine de la différence des propriétés physiques :

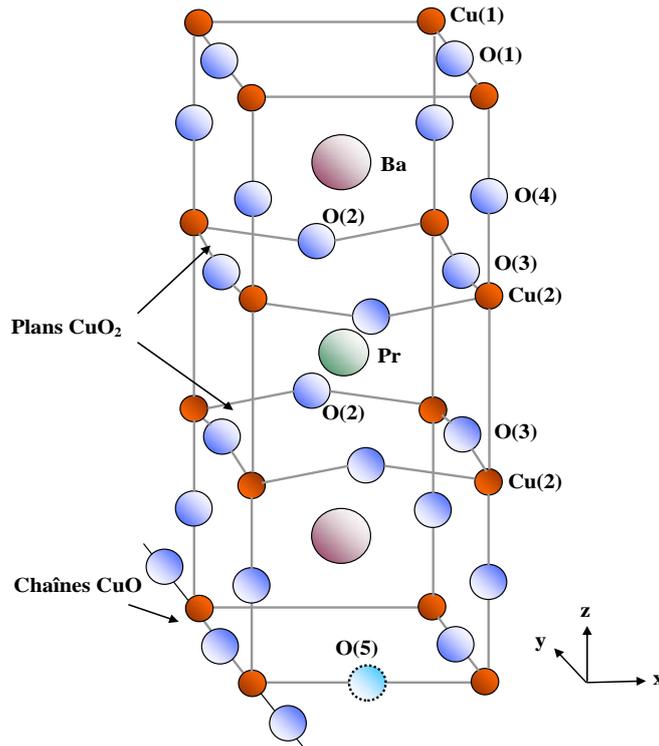


Figure II-1 : Structure orthorhombique de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

II. 1. 2. Valence et environnement local de l'ion Pr :

L'ion de terre rare TR dans la structure TR123 porte une valence 3+, par contre il y a eu une grande controverse sur la valence exacte de l'ion Pr dans le système Pr123, on a du lui attribuer une valence 4+ ou une valence mixte pour expliquer certaines propriétés, comme la disparition de la supraconductivité par remplissage de trous avec la substitution $\text{Y}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ dans le système $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{-123}$, ou la faible distance Pr-O dans Pr123 par rapport à la distance RE-O dans TR123 [Neumeier90] ou encore le faible moment magnétique obtenu à partir d'un ajustement à la loi Curie-Weiss des mesures de susceptibilité avec une valeur (2,5-2,8 μ_B) beaucoup plus proche de la valeur du moment de l'ion libre de Pr^{4+} (2,54 μ_B) que de celui de Pr^{3+} (3,58 μ_B) [Kebede89], mais ce dernier résultat ne tient pas compte de l'effet de réduction du moment magnétique par le champ cristallin [Soderholm89]. En ce qui concerne les distances interatomiques, plusieurs études structurales montrant la variation des distances Cu(2)-Cu(2) (figure II-2 b) ou le volume cellulaire en fonction du rayon ionique de l'ion de terre rare dans le système TR123-O₇, exemple [Lopez-Morales90, Kebede89] respectivement, révèlent clairement la tendance Pr^{3+} . Ceci est confirmé par d'autres études comme la spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES : X-ray absorption near-edge structure) qui est une méthode directe [Soderholm89] (Figure II-3), ou encore la diffraction de neutrons et neutrons inélastiques [Hilscher94, Jostarndt92].

En ce qui concerne la distance TR-O qui est quant à elle relativement faible avec une distorsion dans l'environnement local du Pr qu'on peut voir sur la figure II-2 (a), une valence mixte ou intermédiaire est plus appropriée [Collin90, Guillaume94], pour Collin et al, la valence du Pr de l'ordre de +3-3,2 dépend des conditions de préparation. On parle aussi de fluctuation de valence avec le dopage [Staub00], en effet cette dernière étude montre que la valence du Pr n'est pas affecté par le dopage en oxygène dans le régime sous dopé mais que par contre elle augmente avec le dopage dans les matériaux Pr123 riches en oxygène, avec une valence maximale +3,1 pour un taux de 7 pour l'oxygène, donc il semble clair qu'il y a

plutôt présence de Pr^{3+} dans le système en même temps qu'une hybridation entre les orbitales 4f du praséodyme et celle des 2p de l'oxygène.

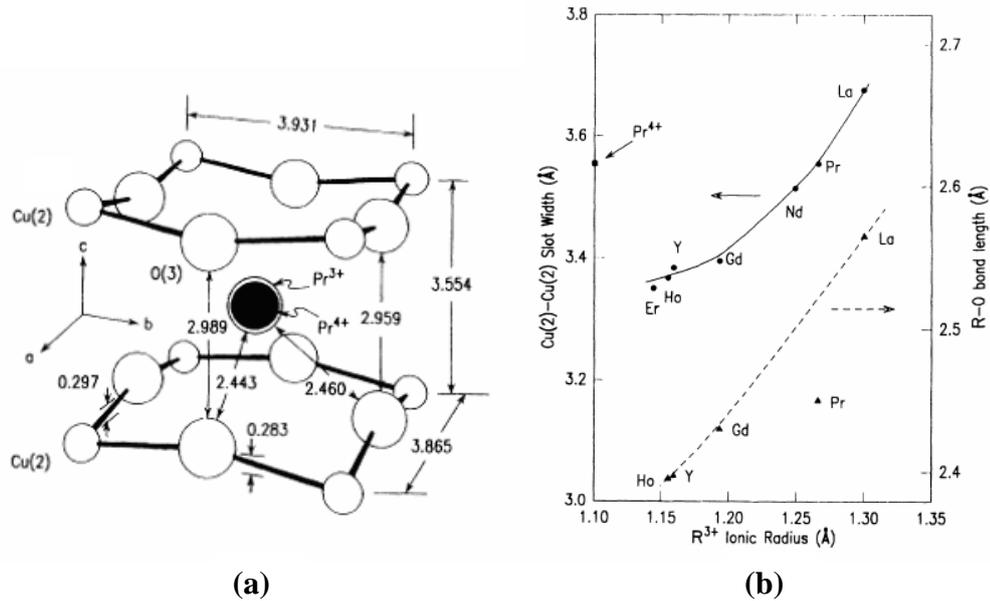


Figure II-2 : (a) Portion centrale de la maille élémentaire de Pr123 déterminée par diffraction de neutron. La figure montre l'environnement direct de l'ion Pr entre les deux plans CuO₂, les distances Pr-O où on peut voir la déviation à la planéité. Les distances sont exprimées en Å. les diamètres des ions Pr, Cu et O sont proportionnels à leur rayons ioniques selon la coordination appropriée avec une échelle de 1/3 par rapport à l'échelle de la figure. (b) Variation des distances Cu(2)-Cu(2) et RE-O en fonction du rayon de l'ion RE³⁺, la distance entre les plans CuO₂ est montrée pour l'ion Pr⁴⁺, montrant clairement la tendance RE³⁺ pour l'ensemble des terres rares [Lopez-Morales90].

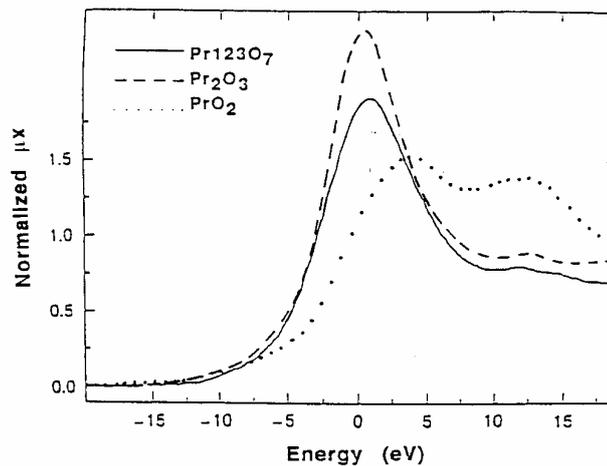


Figure II-3 : Comparaison des pics d'absorption L_{III} (XANES) de PrBCO avec ceux de Pr³⁺ (Pr₂O₃) et Pr⁴⁺ (PrO₂). La grande similarité avec le Pr₂O₃ montre que Pr est essentiellement trivalent dans Pr123 [Soderholm et Goodman 89].

II. 1. 3. Teneur en oxygène :

Comme pour Y123, l'insertion de l'oxygène dans Pr123 se fait dans les chaînes CuO entre les plans de baryum très exactement sur le site O(1)[♦]. Dans l'étude faite par Lopez-Morales [90] la variation des paramètres de maille a été obtenue en fonction du taux d'oxygène (figure II-4), on peut constater le passage ortho-tetra vers 6,6. L'augmentation de l'axe c avec le sous dopage est identique à celle de Y123, elle est reliée à l'augmentation de la distance Cu(2)-O(4) et non à la valence supérieure du Pr. Il est à noter que sous les conditions normales d'élaboration (monté à ~900°C et descente **lente** au four), Pr123 a tendance à cristalliser dans la phase tétragonale même avec une oxygénation optimale, ceci est dû au fait qu'il y a différentes sortes de désordre microstructural qui sont principalement la substitution de Pr dans Ba, il y a aussi la substitution Ba dans Pr ainsi que les lacunes de cuivre avec une formule générale $\text{Pr}(\text{Ba}_{2-x}\text{Pr}_x)(\text{Cu}_{3-y}\square_y)\text{O}_{7\pm z}$. Collin et al [Collin90] arguent qu'il ne peut y avoir de Pr123 stœchiométrique et qu'il faut suivre certaines conditions d'élaboration afin d'éviter ou du moins diminuer au maximum ce désordre. Ceci est décrit dans le détail dans le paragraphe suivant. De plus, la substitution Pr/Ba fait introduire de l'oxygène sur le site O(5) selon l'axe a (figure II-1) [Luo00], [Kramer97], [Neumeier90] comme c'est le cas pour La123, où une étude de diffraction de neutrons montre qu'avec 13% de La dans le site de Ba, 70% des oxygènes se trouvent sur le site (0,1/2,0): O(1) et 30% dans le site (1/2,0,0): O(5) [Sequeira88]; ce qui entraîne **une distribution inhomogène de l'oxygène** dans le système affectant ainsi les propriétés physiques en général, notamment électroniques et magnétiques.

Par ailleurs, le paramètre c peut être une bonne indication sur le taux de désordre existant dans ce composé. En effet l'exemple le plus frappant est le celui des échantillons supraconducteurs synthétisés par la méthode de fusion de zone (ou traveling solvant floating zone : TSFZ) [Zou98] où le paramètre c varie entre 11,77 Å et 11,88 Å. Ce dernier est lié à l'élongation de la distance Cu(2)-Cu(2) qui semble venir d'une quantité non négligeable de substitution Ba/Pr.

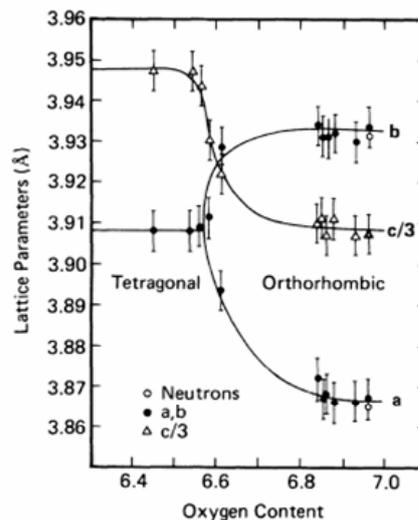


Figure II-4 : Variation des paramètres de maille de Pr123 en fonction de l'oxygène (7-y), déterminé à partir de la diffraction des R-X et la diffraction de neutrons. Le passage tétra-ortho est à environ 6,6 [Lopez-Morales 90].

[♦] Nous utilisons dans ce travail la norme européenne pour dénoter O(1) comme l'oxygène des chaînes et O(4) pour l'oxygène apical, contrairement à la norme américaine où c'est inversé (figure II-1).

II. 1. 4. Substitution Pr/Ba et décomposition spinodale dans TRL123 (TRL : terre rare légère)

Dans le système TRL123 où TRL représente une terre rare légère (exp: La, Pr, Nd..), il y a formation de la solution solide $TR_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ lors de la synthèse, contrairement à Y123 qui a une stœchiométrie exacte. Dans ces composés la terre rare occupe aisément le site du baryum à cause de son grand rayon ionique qui approche celui du baryum. Dans Nd123, des régions riches en Nd ont été observées au MET, elles sont finement distribuées dans la matrice et agissent comme des centre de piégeage (pinning center) dans le composé supraconducteur. Il est aussi reporté par plusieurs études que la valeur de x peut être diminuée en abaissant l'atmosphère en oxygène (pression partielle) lors de la synthèse. D'après Collin [Collin90] la substitution se produit surtout lors de la synthèse de monocristaux et en présence de l'oxygène au cours du refroidissement lent et qu'on peut la diminuer en augmentant la température de préparation.

De plus l'excès de la terre rare dans le site du Ba (substitution Pr/Ba), il y a la substitution dans le sens inverse (substitution Ba/Pr : Ba dans le site du Pr). Ce type de désordre semble aussi se produire durant le refroidissement. Bien que la stœchiométrie totale reste inchangée, une variation de type $RE_{1-x}Ba_x(Ba_{1-x/2}RE_{x/2})_2Cu_3O_{7-\delta}$ se produit localement. La figure II-5 illustre cette décomposition qu'on appelle "spinodal decomposition" en anglais, il est impossible de la détecter aux rayons-X. Afin d'éviter cette décomposition, et comme on peut le remarquer sur la figure ci-dessous, on procède à un recuit à haute température suivi d'une trempe à la température ambiante ceci évite le désordre des atomes métalliques qui se crée lors du lent refroidissement. Dans les travaux de Erb [Erb99] la substitution est évitée dans Nd123 avec un recuit à 700°C suivi d'une trempe à l'ambiante, quant à la Tc elle est restituée avec une oxygénation à basse température, à 100 bar de O₂.

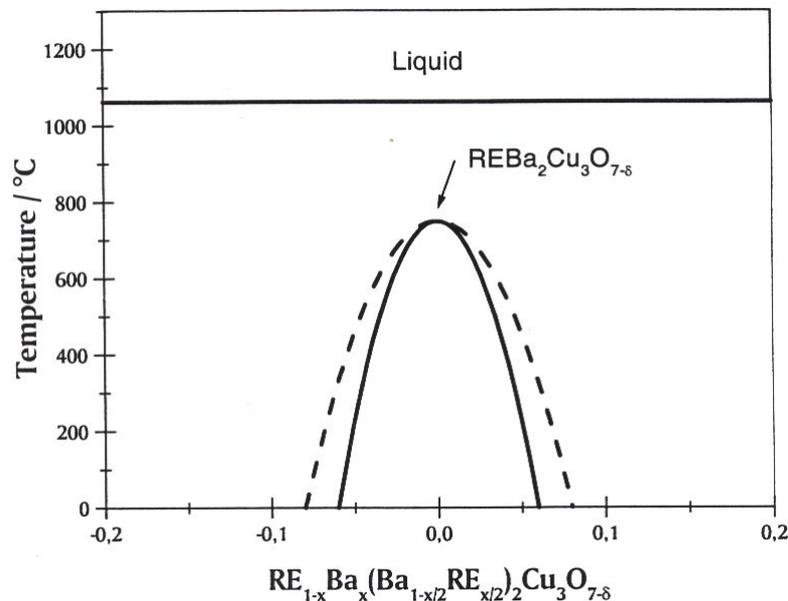


Figure II-5 : Décomposition Spinodale de la terre rare légère dans TR123, d'après Erb [Erb99]

Aussi, ils ont pu obtenir des cristaux de Pr123 sans désordre : avec une synthèse initialement sous atmosphère appauvrie en oxygène et d'une trempe à l'ambiante, puis l'oxygénation s'est faite à 100 bar de O₂ à 330 °C. Ces cristaux ont montré une supraconductivité mais elle a disparu au bout de deux mois ce qui veut dire que cet état n'est pas stable et que le Pr123 désordonné est plus stable.

Notons qu'en plus des substitutions Pr/Ba et Ba/Pr, il a été observé par Collin et al [Collin90] des lacunes de cuivre sur le site Cu(1) (cuivre des chaînes). Le désordre dans ce composé semble être inévitable ce qui doit être pris en considération dans les interprétations des différents comportements électroniques et magnétiques.

II. 2. Phases secondaires et diagramme de phases des TR123 (TR: terre rares légère)

Comme on vient d'expliquer dans le paragraphe précédent, pour les terres rares légères et à cause de la substitution TRL/Ba, il en résulte une solution solide $TR_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ et la phase 123 est donc représentée par une ligne au lieu d'un point comme pour Y123 ou les terres rares lourdes (figure II-6). Dans certaines conditions d'élaboration, des phases secondaires sont obtenues : d'abord la $BaCuO_2$ qui est fréquente (voir diagramme de phase ci-dessous), présente un ordre antiferromagnétique en dessous de 13 K [Fischer00], en effet il est difficile de ne pas l'avoir, pour l'éliminer il faut passer par plusieurs cycles thermiques dans la méthode conventionnelle [Lopez-Morales90].

Il y a aussi des phases magnétiques telles que $PrBaO_3$: obtenue à basses pression d'oxygène et généralement dans les cristaux [Erb97,99], cette phase présente un ordre antiferromagnétique avec une réorientation de spin des ions Pr en dessous de $T_N = 11,7$ K qui fait apparaître une composante ferromagnétique [Felner92], une étude de diffraction de neutrons faite par Rosov et al [Rosov92] sur cette phase montre que l'environnement local de l'ion Pr est le même que celui dans Pr123 et que les ions Pr s'ordonnent antiferromagnétiquement avec un alignement des spins en dessous de T_N selon les axes c [001] et [110] mais avec un faible moment du Pr de $0,35 \mu_B$.

Nous citerons aussi les phases : $BaCu_2O_2$, Pr_2CuO_4 , $PrBa_2O_7$, Pr_2BaCuO_5 (phase verte qui n'est pas aussi fréquente que celle de Y123 : Y_2BaCuO_5), $PrBaO_2$.

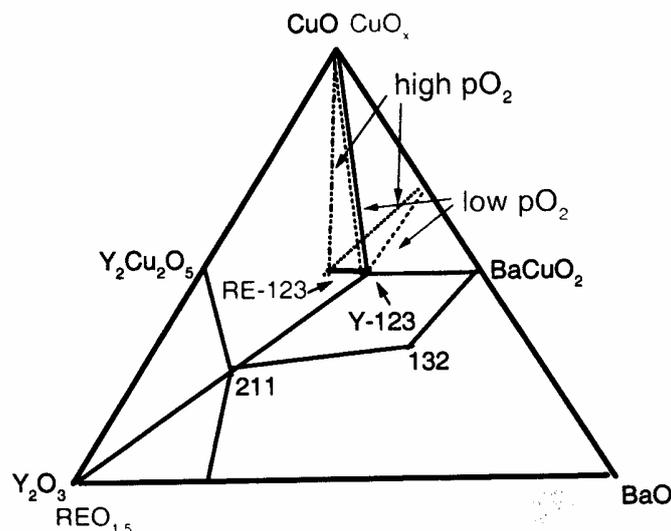


Figure II-6 : Schémas du diagramme de phase des TR123 avec TR : terre rare légère d'après Erb [Erb99].

II. 2. 1. Particularité des oxydes de praséodyme

Il y a trois sortes d'oxydes de praséodyme: PrO_2 (Pr^{4+}); Pr_2O_3 (Pr^{3+}) et le Pr_6O_{11} ($\text{Pr}^{3.7+}$) qu'on utilise dans notre élaboration. Dans ces oxydes, l'environnement local du praséodyme est semblable à celui dans Pr123. L'oxyde PrO_2 est paramagnétique avec un ordre antiferromagnétique des ions de praséodyme en dessous de 14 K [Kern84] et un moment de $0,61 \mu_B$.

Ces oxydes s'ordonnent à haute température avec un faible moment contrairement aux autres oxydes de terres rares où les moments sont grands et les T_N très faibles [Landolt-Bornstein70].

II. 3. Effets des substitutions Pr/Y, Pr/Ba et Pr/TR et importance de la méthode d'élaboration

- **Système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$**

C'est le système qui a suscité le plus d'intérêt au début des années 90 [Radousky92, Kebede89, Jayaram94, Collin90, Felner89, Cooke90, Fink90,...] ceci par le fait que la compréhension de la diminution de la T_C avec x puisse enfin lever le voile sur le mécanisme de la supraconductivité dans les oxydes. En effet, contrairement aux autres terres rares substituées à Y dans Y123, le praséodyme est le seul à détruire la supraconductivité à un taux $x > 0,55$. Il est aussi important de noter, du point de vue du magnétisme, que les sous réseaux magnétiques du cuivre et du praséodyme semblent être très liés, si on voit que dans le système pur Pr123 :

- l'ordre du cuivre (2) persiste même dans les échantillons oxygénés alors que dans Y123 la température d'ordre diminue avec l'oxygène jusqu'à disparaître pour les échantillons supraconducteurs.
- la haute température d'ordre antiferromagnétique du Praséodyme (entre 10 et 20 K), à comparer avec celle des autres RE123 ou les ions de terre rare s'ordonne (AF) à très basse température, la plus haute étant celle du Gd : 2,2 K. De plus dans le diagramme de phase du système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$, $T_N(\text{Cu2})$ et $T_N(\text{Pr})$ diminuent quand x diminue, ce qui indique une étroite relation entre le magnétisme du cuivre et celui du praséodyme.

- **Système $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$**

Dès lors que les problèmes de substitution Pr/Ba se sont avérés réels dans le système Pr123, plusieurs études sur le système substitué $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ [Malik92,96, Luo00, Pieper00, Staub00, Grévin00] ont été effectués et montrent :

- d'abord le système passe de la structure orthorhombique O(I) Pmmm à la structure tétragonale P4/mmm quand x augmente de 0 à 0,4, puis vers une autre structure orthorhombique O(II) pour $x > 0,65$.
- lorsque x augmente, il y a un excès d'oxygène dans le système, avec l'occupation du site O(5) dans les chaînes par effet de balance des charges. Les oxygènes extra dans les chaînes font que les plans (Ba/Pr)O et CuO_2 sont attirés par les chaînes CuO. De ce fait, la distance Pr-O-Pr augmente.
- du côté des propriétés électriques, la substitution Pr/Ba diminue le nombre de trous et augmente ainsi le caractère isolant du composé, toutefois cet effet est semblable à celui observé lors de la substitution TR/Ba dans TR123.

- En ce qui concerne l'ordre antiferromagnétique du praséodyme, $T_N(\text{Pr})$ diminue avec l'excès de Pr : x , sans que la structure magnétique soit altérée.

- **Système $(\text{Pr}_x\text{TR}_{1-x})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$**

Dans ce système, les études montrent que pour une valeur de x donnée, T_c diminue avec le rayon ionique de TR^{3+} , la valeur critique x_{crit} de la disparition de la supraconductivité est d'environ 0,3 pour $\text{TR} = \text{Nd}$ (le plus grand rayon ionique de la série des terres rares) [Xu92]. Les mesures d'absorption de rayons X (XANES) montrent que la concentration des trous dans les plans diminue avec le rayon ionique. Ils expliquent qu'il y a augmentation de l'hybridation Pr-O par le fait que lorsque le rayon de TR^{3+} augmente, l'axe c augmente entraînant une diminution de la distance Pr-O-Pr.

Par ailleurs, une étude combinée de mesures de diffraction de neutrons et magnétiques sur le système $\text{TR}(\text{Ba}_{1-z}\text{TR}_z)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ ($\text{TR} = \text{Pr}, \text{Nd}$) [Kramer97] montrent que le comportement de Pr dans le site du baryum bivalent est exactement identique au comportement des autres terres rares dans ce même site et concluent que la suppression de la supraconductivité est plutôt due à deux phénomènes indépendants : Pr dans le site TR et la localisation qui vient de la présence de Pr dans Ba.

- **Systèmes $\text{Pr}(\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x)\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{BaCaCu}_3\text{O}_7$**

Comme pour le système Pr/Ba123, le système $\text{Pr}(\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x)\text{Cu}_3\text{O}_7$ passe de la structure orthorhombique à la structure tétragonale quand x augmente. De même pour les propriétés magnétiques, la $T_N(\text{Pr})$ diminue avec x [Ku00]. Les auteurs relient cet abaissement de T_N à l'augmentation de la distance Pr-O et arguent que l'ordre du Pr est lié au recouvrement des fonctions d'ondes des orbitales 4f du Pr avec celles de l'oxygène 2p dans les doubles plans CuO_2 [Luo01]. Quant à $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{BaCaCu}_3\text{O}_7$ on suppose que le calcium a pour effet de diminuer l'hybridation et pour preuve la supraconductivité ne disparaît qu'à $x_{crit} \approx 0,7$ alors qu'elle a une valeur de $x_{crit} \approx 0,3$ pour le système $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Awana97].

Cependant il faut noter que dans la multitude d'études qui existe sur ces différents systèmes, on rencontre souvent des controverses dans les résultats qui sont dues d'une part à la différente méthode d'élaboration utilisée, d'une autre part à la forme des échantillons à savoir poudres ou polycristaux, film ou couches minces ou monocristaux.

Références

- [Awana97] V. P. S. Awana, Rajvir Singh, Landinez Tellez, J.M. Ferreira, J. Albino Agular, S.Uma, E. Gmelin, and A. V. Narlikar, *Modern Physics Letters B* **11**, 323-331 (1997).
- [Boothroyd97] A. T. Boothroyd, A. Longmore, N. H. Andersen, E. Brecht, and T. Wolf, *Physical Review Letters* **78**, 130 (1997).
- [Chen03] J. M. Chen, S. J. Liu, C. F. Chang, J.-Y. Lin, Y. S. Gou, and H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **67**, 14502 (2003).
- [Collin90] G. Collin, P. A. Albouy, P. Monod, and M. Ribault, *J. Phys. France* **51**, 1163 (1990).
- [Erb97] A. Erb, E. Walker, and R. Flukiger, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **58**, (1997) 1109.
- [Erb99] A. Erb, Habilitation "The impact of crystal growth, oxygenation and microstructure on the physics of the rare earth (123) superconductors", Université de Genève (1999).
- [Fehrenbacher93] R. Fehrenbacher and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3471 (1993).
- [Felner92] I. Felner, Y. Yeshurun, G. Hilscher, T. Holubar, G. Schaudy, U. Yaron, O. Cohen, Y. Wolfus, E. R. Yacoby, L. Klein, F. H. Potter, C. S. Rastomjee, and R. G. Egdell, *Phys. Rev. B* **46**, 9132 (1992).
- [Fischer00] R. A. Fischer, D. A. Wright, J. P. Emerson, B. F. Woodfield, N. E. Phillips, Z. R. Wang, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **61**, 538 (2000).
- [Grévin00] B. Grévin, Y. Berthier, P. Mendels, and G. Collin, *Physical Review B* **61**, 4334 (2000).
- [Hill00] J. P. Hill, D. F. McMorrow, A. T. Boothroyd, A. Stunault, C. Vettier, L. E. Berman, M. V. Zimmermann, and T. Wolf, *Physical Review B* **61**, 1251 (2000).
- [Hilscher94] G. Hilscher, E. Holland-Moritz, T. Holubar, H.-D. Jostarndt, V. Nekvasil, G. Schaudy, U. Walter, and G. Fillion, *Phys. Rev. B* **49**, 535 (1994).
- [Jostarndt92] H.-D. Jostarndt, U. Walter, J. Harnischmacher, J. Kalenborn, A. Severing, and E. Holland-Moritz, *Phys. Rev. B* **46**, 14872 (1992).
- [Kebede89] A. Kebede, C. S. Jee, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. H. Myer, M. V. Kuric, S. H. Bloom, and R. P. Guertin, *Physical Review B* **40**, 4453 (1989).
- [Kern84] S. Kern, C.-K. Loong, J. Faber, Jr and G. H. Lander, *Solid Stat. Comm.* **49**, 295 (1984).
- [Kramer97] M. J. Kramer, K. W. Dennis, D. Falzgraf, R. W. McCallum, S. K. Malik, and W. B. Yelon, *Physical Review B* **56**, 5512 (1997).

- [Ku00] H. C. Ku, H. M. Luo, Y. P. Chi, B. N. Lin, Y. Y. Hsu, C. H. Lin, and H.-C. I. Kao, *Physica B* **281&282**, 892-893 (2000).
- [Landolt-Bornstein70] Magnetic oxides and related compounds, Landolt-Bornstein III/(4a) (1970).
- [Lopez-Morales90] M. E. Lopez-Morales, D. Rios-Jara, J. Taguena, R. Escudero, S. L. Placa, A. Bezingue, V. Y. Lee, E. M. Engler, and P. M. Grant, *Physical Review B* **41**, 6655 (1990).
- [Luo00] H. M. Luo, B.N. Lin, Y.H. Lin, H.C. Chiang, Y.Y. Hsu, T.I. Hsu, T.J. Lee, H.C. Ku, C.H. Lin, H. C.I. Kao, J.B. Shi, J.C. Ho, C.H. Chang, S.R. Hwang, and W.-H. Li, *Phys. Rev. B* **61**, 14825 (2000).
- [Luo01] H. M. Luo, S. Y. Ding, G. X. Lu, B. N. Lin, H. C. Ku, C. H. Lin, H.-C. I. Kao, and J. C. Ho, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 320 (2001).
- [Malik92] S. K. Malik, S. M. Patalwar, C. V. Tomy, R. Prasad, N. C. Soni, and K. Adhikary, *Phys. Rev. B* **46**, 524-527 (1992).
- [Malik96] S. K. Malik, R. Prasad, N. C. Soni, K. Adhikary, and W. B. Yelon, *Physica B* **1996**, 562 (1996).
- [Neumeier90] J. J. Neumeier, PhD Thesis University of California (1990).
- [Pieper00] M. W. Pieper, F. Wiekhorst, and T. Wolf, *Physical Review B* **62**, 1392 (2000).
- [Rosov92] N. Rosov, J. W. Lynn, Q. Lin, G. Cao, J. W. O'Reilly, P. Pernambuco-Wise, and J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **45**, 982 (1992).
- [Sequeira88] A. Sequeira, H. Rajagopal, L. Ganapathi, C. N. R. Rao, *journal of solid state chemistry*, vol76, issue1, 235 (1988).
- [Soderholm89] L. Soderholm and G. L. Goodman, *J. Solid State Chem.* **81**, 121 (1989)
- [Staub00] U. Staub, L. Soderholm, S. R. Wasserman, A. G. O. Conner, M. J. Kramer, B. D. Patterson, M. Shi, and M. Knapp, *Phys. Rev. B* **61**, 1578 (2000).
- [Xu92] Y. Xu and W. Guan, *Phys. Rev. B* **45**, 3176 (1992).
- [Zou98] Z. Zou, Jinhua Ye, K. Oka, and Y. Nishihara, *Physical Review letters* **80**, 1074-1077 (1998).

Chapitre III

Synthèses, traitements thermiques et méthodes expérimentales utilisés

*"Le fait suggère l'idée, l'idée dirige l'expérience, l'expérience juge l'idée."
Claude Bernard*

Introduction et présentation générale des échantillons

Ce travail consiste à étudier essentiellement sur le rôle de l'oxygène du praséodyme et des différentes substitutions dans le comportement du système Pr123, en essayant de comprendre la différence avec les autres TR123 du point de vue supraconductivité et magnétisme. Dans ces systèmes SHTc le cuivre joue un rôle important (plans CuO_2 : lieu de la supraconductivité, chaînes CuO : réservoir de charge), cette idée est quelque peu bouleversée avec l'énigmatique Pr123 qui est principalement isolant et qui présente un ordre du cuivre (2) quelque soit le taux d'oxygène. Afin de préciser le rôle du praséodyme et comparer avec d'autres terres rares, nous avons été amené à étudier le système substitué Pr/Y123 ainsi que d'autres TR123 dans leurs deux états d'oxydations (supraconducteur et isolant).

L'ensemble des échantillons fait donc partie de la famille Y123 et sont résumés en trois groupes :

- A** Composés purs $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Pr123) avec $x \approx 1$ et $x \approx 0,5$
- B** Composés substitués $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 7}$ ($0 \leq x \leq 1$)
- C** Composés purs $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (TR = Dy, Ho et Y) avec $\delta \approx 0$ et $\delta \approx 1$

Devant le grand nombre de résultats controversés sur les composés Pr123, Pr/Y123 et Pr/TR123 dans la littérature, il est important de noter que les analyses sont souvent incomplètes. En effet la majorité des études ne tiennent pas compte des différences dans la microstructure en particulier les problèmes de décomposition spinodale qui sont engendrés par la méthode d'élaboration. Par conséquent la détermination de la composition exacte des échantillons est essentielle avant toutes autres mesures magnétiques et pour une interprétation correcte des résultats.

III. 1. Composés étudiés

A) $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Pr123)

Pour les échantillons Pr123, on dispose de 3 lots différents appelés :

- 1- Pr123-Hj
- 2- Pr123-Col
- 3- Pr123-LEP et Pr123-AE

(1) le premier échantillon **Pr123-Hj** est un polycristal synthétisé par le chimiste J. Hejtmánek (Institut of physics, ASCR de Prague). Il a été divisé en deux parties l'une d'elles subissant des cycles d'oxygénation en ATG, de ce fait on a pu obtenir deux échantillons dans deux états d'oxydations à savoir $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ (**PrO_{6,9}-Hj**) et $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,4}$ (**PrO_{6,4}-Hj**): état

initial de l'échantillon [A. Harat98]. De cette façon, on peut garantir la même proportion des atomes Pr, Ba, Cu et donc étudier uniquement le rôle de l'oxygène sur les propriétés physiques de ce système. Quant aux proportions exactes des autres atomes, elles ont été déterminées à partir des analyses MEB et la microsonde de Castaing qui révèlent un excès de praséodyme avec comme composition la plus probable $\text{Pr}_{1,13}\text{Ba}_{1,92}\text{Cu}_{2,95}$. Le taux d'oxygène déduit à partir de la perte de masse de l'ATG est confirmé par l'analyse de la microsonde ainsi qu'une analyse chimique effectuée sur une petite quantité de 39 mg isolée de l'échantillon $\text{PrO}_{6,9}$ -Hj.

(2) Le deuxième échantillon **Pr123-Col**, qui est initialement sous forme de poudre très dense avec de gros grains bien cristallisés a été synthétisé par G. Collin dans des conditions choisies afin d'éviter le plus possible la substitution Pr/Ba et obtenir une oxygénation optimale du composé : ceci consiste en une trempe à l'air après les cycles de chauffage, ainsi la substitution Pr/Ba qui se produit lors du refroidissement, est évitée [Grévin89]. L'analyse MEB et microsonde que nous avons effectué nous confirment la formule chimique $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Par ailleurs, une partie de cette poudre a été pastillée et frittée (afin de pouvoir mesurer la chaleur spécifique), tout en prenant des précautions pour éviter la substitution Pr/Ba lors du frittage. La moitié de la pastille a ensuite subi un cycle de désoxygénation sous flux d'argon (tableau II-1, cycle 3), la perte de masse est de 1,16 %, ce qui correspond à une perte en oxygène $\delta = 0,52$ obtenant ainsi la formule $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,48}$. La procédure de désoxygénation a été déterminée après des essais en ATG sur un échantillon $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et l'échantillon $\text{PrO}_{6,9}$ -Hj, le détail de ces cycles thermiques est donné dans la partie ATG et préparation ci-dessous.

(3) Le troisième lot Pr123 (AE + LEP) a été obtenu soit par retraitement d'une poudre $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ d'origine commerciale (Alfa-Aesar 035872) par deux voies : **Pr123AE-N** (voie normale : descente lente au four) et **Pr123AE-T** (trempe) ; soit dans les mêmes conditions que les substitués décrits ci-dessous pour **Pr123-LEP**.

B) $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$)

Nous avons synthétisé les composés substitués ainsi que les systèmes purs Y123 et Pr123 dans un four sous atmosphère (ADAMEL, programmeur CERBERE) du laboratoire LEPES (figure III-1) avec l'aide de J. Marcus. Les échantillons sous forme de poudres ont été préparés à partir du mélange des poudres (Alfa-Aesar et Aldrich) : Pr_6O_{11} (99,9%), Y_2O_3 (99,99%), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99,95%) et CuO (99,7%) en proportions stoechiométriques et pour les valeurs ($x = 0 / 0,2 / 0,3 / 0,5 / 0,7 / 0,8 / 1$). Le mélange subit plusieurs cycles thermiques de calcination sous air (durée totale d'environ une semaine) avec des broyages intermédiaires assez longs afin de garantir une homogénéisation maximale. Le dernier cycle sert à l'oxygénation des composés (figure III-2).



Figure III-1 : Four de calcination et de traitement sous atmosphère (Laboratoire LEPES-CNRS-Grenoble)

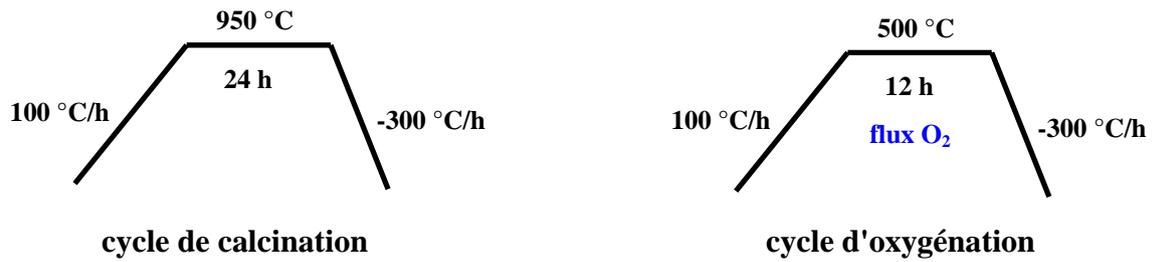


Figure III-2 : cycles thermiques (élaboration par voie normale :VN)

C) REBa₂Cu₃O_{7- δ} (RE = Dy, Ho et Y) avec $\delta \approx 0$ et $\delta \approx 1$

Les échantillons Y123, Dy123 et Ho123 ($\delta \approx 0$) sont des polycristaux élaborés par J. Hejtmánek (ASCR de Prague), ils sont sous forme de cylindre (pour les mesures magnétiques) ou de pastille (pour les mesures de chaleur spécifique). Ils sont initialement supraconducteurs avec une T_c de 90 K pour Y123 et 89,5 K pour les deux autres, déduites de nos mesures de susceptibilité [Harat98]. L'expulsion du flux de l'effet Meissner est de 57%, 85% et 70 % respectivement pour des champs entre 4-10 Oe. Afin d'étudier les composés isolants correspondants, ils ont été désoxygénés sous flux d'argon (tableau III-1, cycle 3). La perte de masse est de 2,3% pour le cylindre et 2,1% pour la pastille de Y123 ce qui correspond à une perte en oxygène de $\delta=0,95$ et 0,90 respectivement. Pour Dy123 la perte est de 2,16 % donnant $\delta \approx 1$, quant à Ho123, la perte est d'environ 3 % ce qui veut dire qu'il a perdu autre chose que l'oxygène, probablement de la vapeur d'eau accumulée durant les périodes de stockage ou des solvants de nettoyage après la découpe à la scie à fil. Les échantillons obtenus sont bien des isolants (ceci a été confirmé par les mesures de susceptibilité ainsi que les RX), nous les noterons pour ce qui suit ainsi : Y123-O₆, Dy123-O₆ et Ho123-O₆.

III. 2. Analyse thermogravimétrique et cycles thermiques

III. 2. 1. ATG

Afin de déterminer la procédure exacte de désoxygénation, nous avons procédé à des essais par ATG sur les échantillons PrO_{6,9}-Hj et Y123-Hj. Notre choix s'est porté d'abord sur PrO_{6,9}-Hj pour deux raisons :

- nous voulions d'abord essayer d'avoir un autre état d'oxydation afin d'étudier le changement de la T_N en fonction de l'oxygène.
- savoir si PrO_{6,9} reviendrait à son état initial c'est-à-dire PrO_{6,4}, ou y aurait-il un autre état d'équilibre pour Pr123 ?

PrO_{6,9}-Hj a d'abord subi un cycle d'oxygénation afin de voir s'il peut encore prendre de l'oxygène (dans le cas où il en aurait perdu durant la période de stockage depuis sa fabrication). Le cycle programmé sous flux d'oxygène est montré sur la figure III-3. Nous remarquons que l'échantillon commence à perdre à la montée à partir de 300°C, mais qu'il reprend un peu à la descente vers 360°C puis sa masse se stabilise relativement. Au regard de la perte de masse observée il est probable que l'échantillon a évaporé autre chose que l'oxygène surtout qu'il a subi un polissage avant cette ATG, pour l'analyse MEB et a donc été en contact avec des solvants de nettoyage de pâte diamantée et du dissolvant de résine

d'encapsulation (acétone) qui peuvent être retenus dans les pores de l'échantillon (porosité ~ 17,5%, voir plus loin l'étude du MEB : III.3.2).

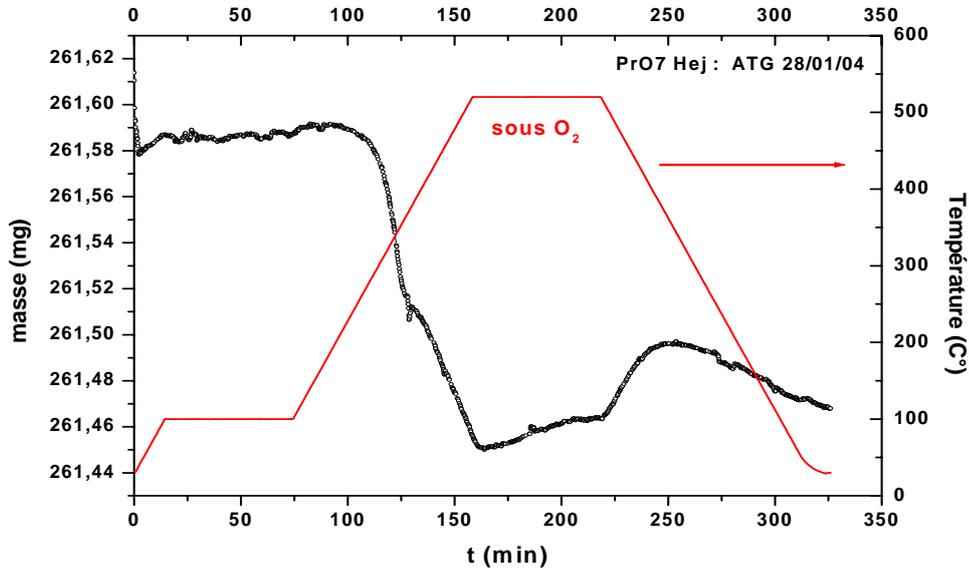


Figure III-3 : Cycle d'oxygénation de l'échantillon $\text{PrO}_{6,9}\text{-Hj}$

Un autre cycle d'oxygénation a été effectué mais cette fois la masse n'a pas bougé. A partir de cet état de l'échantillon, il subit un premier cycle de désoxygénation (run#1) sous flux d'argon avec une vitesse de montée assez lente (environ $1^\circ\text{C}/\text{min}$) pour permettre une désoxygénation maximale lors du chauffage (figure III-4). La perte commence vers 400°C et continue même au pallier de 600°C mais elle est plus lente, on remarque aussi une légère reprise à la descente. Dans un deuxième cycle (run#2) et cette fois ci avec une montée lente à 900°C , on remarque une perte plus prononcée qui commence vers 500°C et continue jusqu'à 900°C , mais toujours avec une petite reprise à la descente qui est difficile à expliquer surtout avec le flux d'argon.

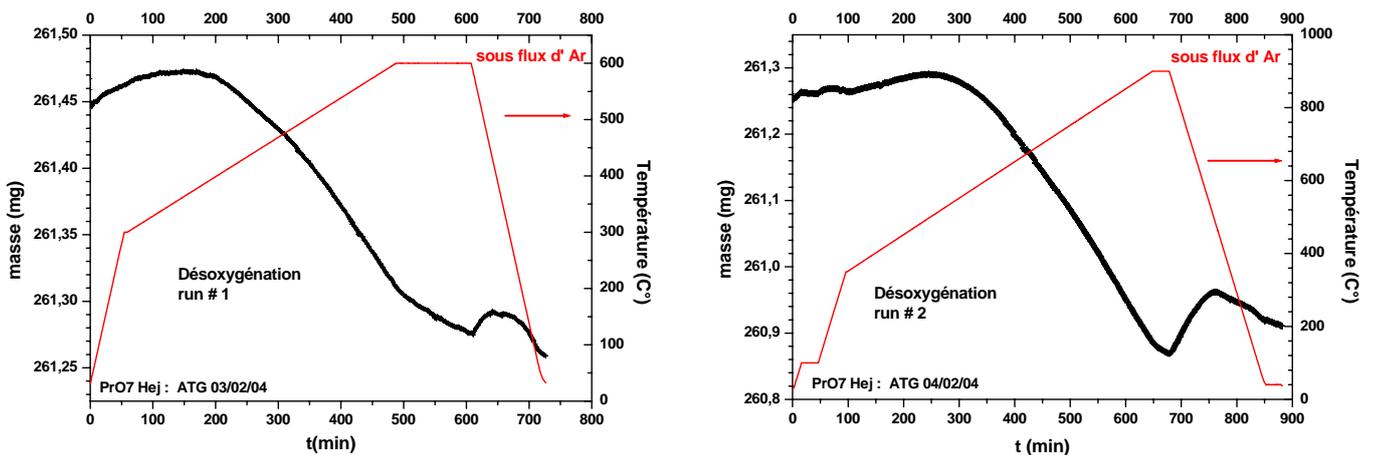


Figure III-4 : Cycles de désoxygénation (run#1 et run#2) de l'échantillon $\text{PrO}_{6,9}\text{-Hj}$

La perte totale de la masse entre les deux cycles est de $0,19+0,35=0,54$ mg ce qui représente **1%** de perte de sa masse initiale (51,65 mg), donc un taux de perte en oxygène $\delta = 0,47$. Ceci

montre que notre échantillon est bien revenu à son état initial : $\text{Pr-O}_{6,4}$, ce qui est confirmé par la mesure de la susceptibilité qui redonne la même température d'ordre AF du Pr : T_N à 9,5 K.

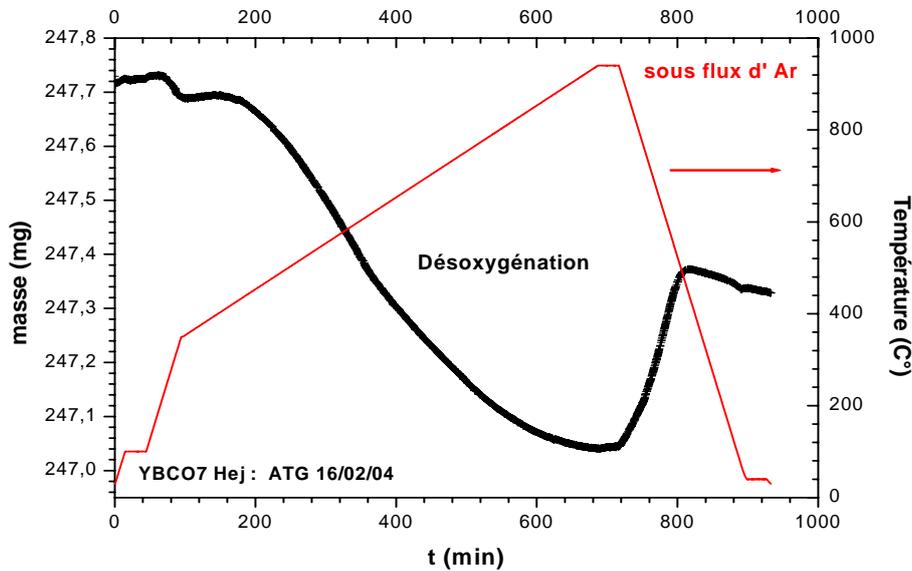


Figure III-5 : Cycle de désoxygénation de l'échantillon $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{-Hj}$

Un cycle de désoxygénation (run#2) a aussi été testé sur Y123-Hj (figure III-4) afin de comparer la cinétique de sortie de l'oxygène dans ce composé avec celle dans Pr123. On remarque que la perte commence vers 450°C et qu'elle continue jusqu'à 900°C, mais qu'il y a aussi une reprise à la descente. La perte de masse pour cet échantillon est de 0,39mg de sa masse initiale 37,86mg ce qui représente 1% et le taux de perte en oxygène est donc $\delta = 0,428$.

Nous pouvons donc constater que la cinétique de sortie de l'oxygène dans les deux composés est relativement semblable, ce qui est en accord avec l'étude faite par Lopez-Morales et al [Lopez-Morales90].

Nous constatons par ailleurs que la quantité d'oxygène perdue n'est pas totale ($\delta \neq 1$) et que pour éviter la reprise à la descente, il faut effectuer une trempe à partir de la haute température, toujours sous flux d'argon.

III. 2. 2. Cycles thermiques (désoxygénation et oxygénation)

Pour la **désoxygénation** des échantillons plus massifs, nous utiliserons pour la suite le four décrit précédemment et pour connaître le taux de perte en oxygène δ , nous avons utilisé la perte de masse calculée à partir de la différence entre la masse initiale et la masse finale après désoxygénation. Toutefois, il est à noter que dans les TRL123 où TRL est une terre rare légère, il y a deux problèmes :

- la substitution de la terre rare dans le site du baryum qui est favorisée d'une part, par la présence de l'oxygène lors de la synthèse, de l'autre au cours du refroidissement au four à partir de la haute température
- la décomposition spinodale qui se fait pendant le refroidissement lent [Erb99], lors de la synthèse (voir chapitre II.1.4); c'est le cas des terres rares légères La, Nd et Pr.

Il est donc important d'éviter cette substitution dans nos cycles surtout concernant l'échantillon Pr123-Col qui est stoechiométrique. Pour la désoxygénation des échantillons,

nous avons donc programmé une montée lente à 900°C sous flux d'argon, suivie d'une trempe toujours sous Ar (tableauII-1, cycle3) à la température ambiante; ceci a pu être effectué en déplaçant le four à l'autre extrémité du tube en quartz (figure III-1).

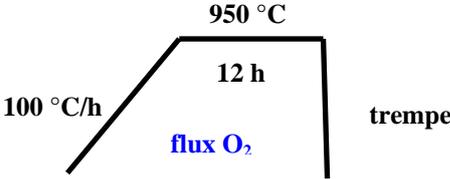
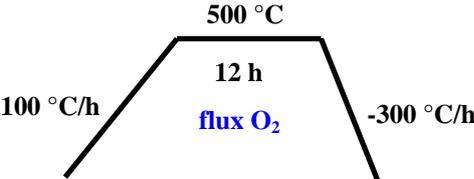
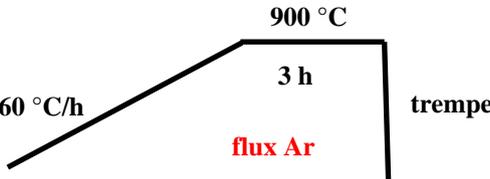
N°	Cycles thermiques	Echantillons
-1-	Frittage sous flux d'oxygène 	Pr-Col (pastille)
-2-	Oxygénation 	Pr-Col (pastille)
-3-	Désoxygénation 	Pr-Col (demi pastille) Y123-Hj Dy123-Hj Ho123-Hj

Tableau III-1 : Ensemble des cycles thermiques réalisés dans le four sous atmosphère.

Quant à l'**oxygénation**, et pour l'échantillon Pr-Col, comme nous l'avons mentionné auparavant, une partie de l'échantillon brut a été pastillée (pour les mesures de chaleur spécifique) et frittée sous flux d'oxygène afin de garder la même quantité d'oxygène qu'au départ, le cycle de frittage avec la trempe est décrit ci-dessus (tableauII-1, cycle1), suivie d'un autre cycle d'oxygénation (cycle2).

Un autre point important concerne l'élaboration des substitués : on a d'abord procédé à une élaboration sous flux d'argon afin de diminuer la pression partielle en oxygène qui favorise la substitution sur le site du baryum, mais ces échantillon ont présenté deux phases celle du substitué et Y123 (ceci est confirmé par les mesures de χ_{FC} qui ont montré deux températures critiques de transition supraconductrice). Ce qui nous a conduit à revenir à l'élaboration sous air, même si nous savons qu'il y aura dans ce cas le problème de la solution solide Pr/Ba dont nous devons tenir compte dans nos interprétations.

Par ailleurs nous avons envisagé l'élaboration de monocristaux mais d'après la littérature cela demande de grandes précautions car les problèmes de contamination et de substitutions du praséodyme sont difficiles à éviter. Pour une étude systématique (surtout sur le système Pr/Y123) il est donc préférable d'avoir des poudres avec le minimum d'impuretés, mais il est vrai que pour l'étude des effets de champ cristallin, il serait mieux de disposer d'un bon cristal notamment pour étudier l'anisotropie magnétique. D'ailleurs la fabrication de tels cristaux est si délicate que l'on est pas sûr d'obtenir des cristaux de bonne qualité avec un taux d'oxygène homogène dans tout l'échantillon et sans phase parasites. Les quelques études disponibles dans la littérature montrent des résultats assez différents de ceux obtenus sur les poudres [Uma98, Erb99,..]. Nous avons pu récemment nous procurer des cristaux de $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, élaborés par B. V. Mill à Moscou et nous avons commencé à les étudier en

collaboration avec Z. Kazei (Institut of Physics, Moscow state University). Nous y reviendrons dans la discussion des résultats au chapitre V.

III. 2. 3. Récapitulatif des échantillons étudiés :

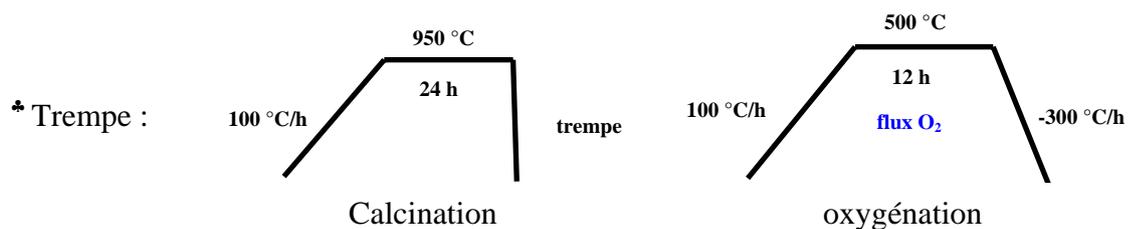
Pour résumer l'ensemble des échantillons étudiés dans ce travail, les tableaux ci dessous récapitulent les caractéristiques de chaque échantillon avec leur état d'oxydation ainsi que la méthode de traitement thermique et la méthode d'élaboration utilisée.

Echantillons →	Pr-Hj	Pr-Col	Y-Hj	Dy-Hj et Ho-Hj
Brut:forme/état d'oxydation	Céramique/ $O_{6,4}$ (a)	Poudre-gros grains-/ O_7 (a)	Céramique / O_7 (a)	Céramique / O_7 (a)
Traitements thermiques ↓				
Pastillage + frittage	-	Four, cycle 1	-	-
Oxygénation	ATG → Pr- $O_{6,9}$ (b)	Pastille, cycle 2 (b)	-	-
Désoxygénation	ATG → Pr- $O_{6,4}$ (c)	Four, cycle 3 Pr- $O_{6,48}$ (c)	ATG → Y- $O_{6,5}$ (b) Four,cy3 → Y- O_6 (c)	Four, cy3 → Dy- O_6 Four, cy3 → Ho- O_6 (b)
Réoxygénation	Four, cycle 1 Pr- $O_{6,64}$ (d)	-	-	-

Tableau III- 2 : Récapitulatif des traitements thermiques pour chaque échantillon TR123

Echantillons →	Pr123-Lep	Pr123-AE	$Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$ ($0 \leq x \leq 1$)
Brut:forme/état d'oxydation → Méthode d'élaboration ↓	Poudre / O_7	Poudre / O_7	Poudre / O_7
VN : voie normale (fig.II.2)	×	PrAE-N	×
Trempe* :		PrAE-T	

Tableau III- 3 : Récapitulatif des échantillon élaborés



III. 3. Résultats des caractérisations structurales et morphologiques

III. 3. 1. Rayons X

Les clichés de diffraction de rayons X des échantillons ont été collectés sur deux goniomètres verticaux différents : Philips PW1050/80 du laboratoire Louis Néel (LLN) et Siemens D5000 du laboratoire de cristallographie (LdC) du CNRS (raie K_α du cuivre, angle 2θ entre 10 et 90°). Les paramètres du réseau sont déterminés par le programme d'affinement CELREF développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de l'INPG de Grenoble et basé sur une méthode d'affinement des moindres carrés.

Les résultats des affinements sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

Composés purs Pr123

Echantillon	b/a	Structure	Paramètres cristallins			Tc (K)*	T _N (K) [†]
			a	b	c		
PrO _{6,4} -Hj	1,0096	Tétra	3,883	3,921	11,703	-	9,5
PrO _{6,9} -Hj		Ortho				-	14,5
PrO _{6,98} -Col	1,017	Ortho (a)	3,860	3,928	11,700	-	19,0
PrO _{6,48} -Col		tétra (c)	3,915	3,915	11,823	-	12,0
Pr-LEP	1,0056	ortho	3,898	3,920	11,730	-	14,0
PrAE-N	1,015	ortho	3,877	3,937	11,730	-	17,0
PrAE-T	1,017	ortho	3,870	3,936	11,728	-	18,0
Y123-Hj	1,024	Ortho (a)	3,821	3,913	11,678	90	-
		Ortho (O _{6,5}) (b)	3,823	3,877	11,715	52	-
		Tétra (O ₆) (c)	3,859	3,859	11,841	-	-

Tableau III- 4 : Paramètres cristallins et caractéristiques des échantillons Pr123 étudiés

Substitués Pr_xY_{1-x}Ba₂Cu₃O₇ (0 ≤ x ≤ 1)

Echantillon	b/a	Structure	Paramètres cristallins			Tc (K)*	T _N (K) [†]
			a	b	c		
Y123	1,024	ortho	3,821	3,913	11,678	91	-
Pr0.2	1,019	-	3,831	3,905	11,690	75	-
Pr0.3	1,019	-	3,834	3,907	11,693	60	-
Pr0.5	1,020	-	3,843	3,920	11,705	-	0
Pr0.7	1,012	-	3,863	3,911	11,707	-	8,5
Pr0.8	1,014	-	3,860	3,915	11,719	-	12,0
Pr123-LEP	1,0056	ortho	3,898	3,920	11,730	-	14,0

Tableau III- 5 : Paramètres cristallins et caractéristiques des échantillons Pr_xY_{1-x}123 étudiés

* : Température de début de transition supraconductrice (régime F.C)

† : Température d'ordre AF des ions Pr (tirée des mesures de susceptibilité $\chi(T)$)

Echantillons Pr123-O~7

Tous les échantillons Pr123-O~7 sont monophasiques et présentent les pics caractéristiques de la phase orthorhombique Pmmm (D_{2h}^1). Les paramètres cristallins sont rassemblés dans le tableau III-4 où est également reporté le taux d'orthorhombicité (rapport b/a). On peut remarquer que ce dernier est plus grand pour les échantillons Pr-Col et PrAE-T qui présentent la même allure des spectres, ceci peut être lié au faible taux de substitution Pr/Ba dans ces échantillons (évité par la trempe). De plus on peut aussi remarquer que la température d'ordre AF des ions Pr dans ces composés est élevée par rapport aux autres échantillons ce qui confirme l'hypothèse étant donné que T_N diminue avec x dans le système $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7+y}$ (voir chapitre II). Outre la phase 123, il y a apparition de trois pics de faible intensité aux angles $29,12^\circ/28,21^\circ/29,86^\circ$ qui sont attribués à la phase secondaire $BaCuO_2$. Cette phase est difficile à éviter dans Pr123, mais peut être diminuée après plusieurs cycles thermiques, néanmoins on peut constater que ses pics sont plus intenses dans Pr-Col et PrAE-T, ce qui laisse croire que c'est la trempe qui a favorisé la formation et la frustration de cette phase.

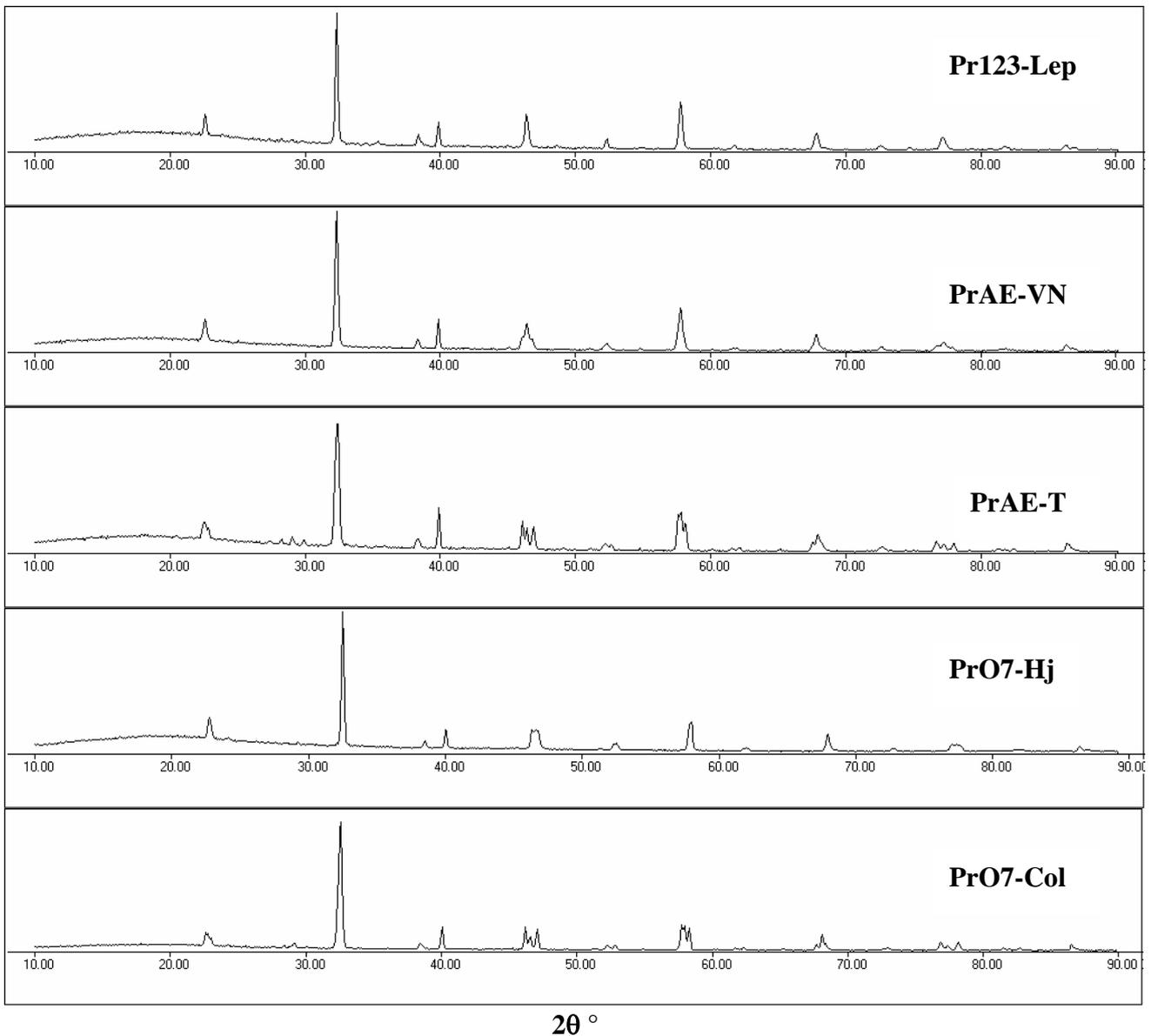


Figure III. 6 : Spectres des RX des échantillons Pr123-O~7

Echantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$)

Les échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123-O}\sim 7$ présentent les pics caractéristiques de la phase orthorhombique et ont des paramètres cristallins qui augmentent sensiblement avec x (figure II-8). Ils sont compatibles avec ceux de Neumer et Kebede et al [Kebede89, Neumer90].

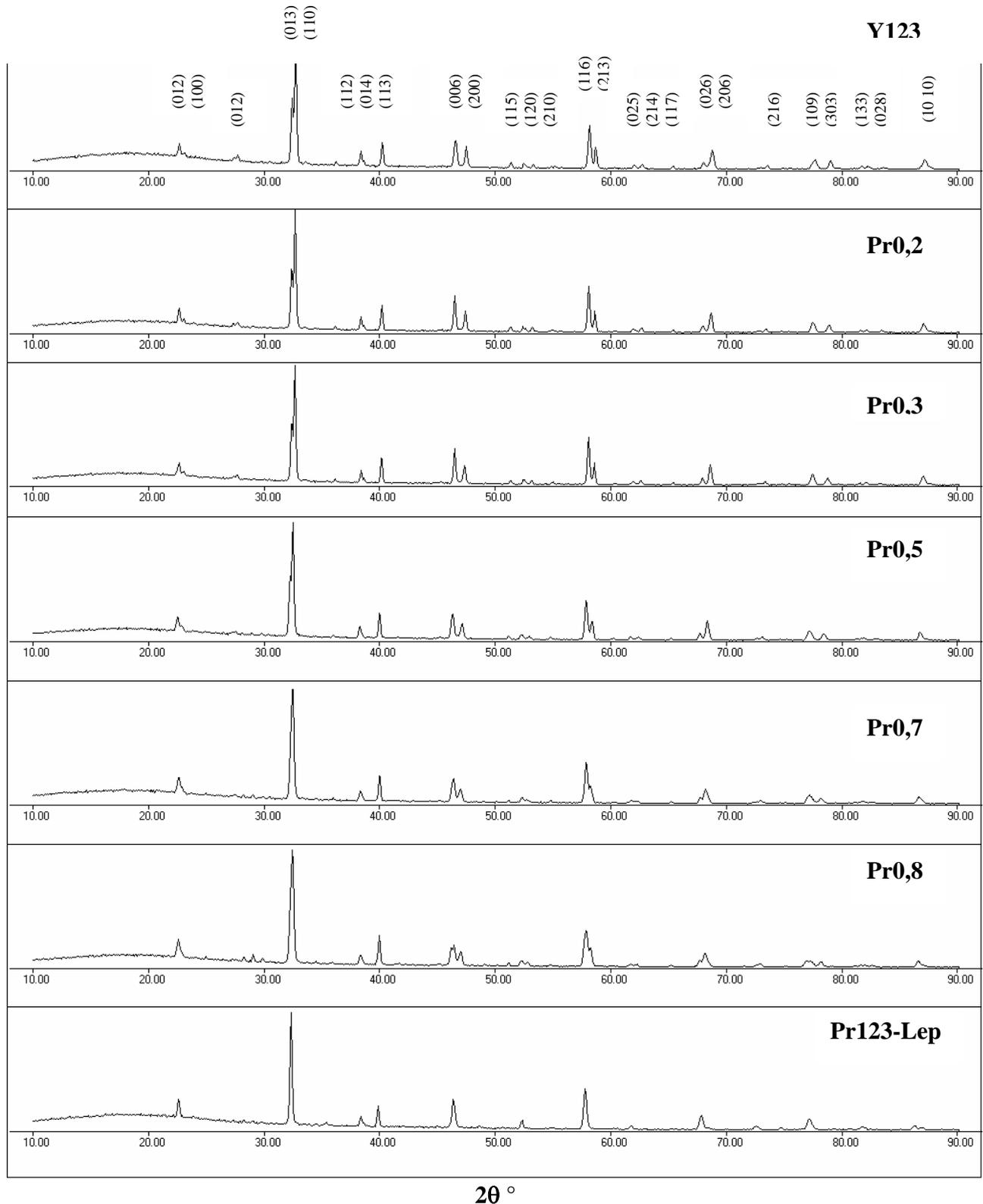


Figure III. 7 : Spectres des RX des échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ ($0 \leq x \leq 1$)

En ce qui concerne l'orthorhombicité et à partir des valeurs obtenues dans le tableau III-5, il est difficile de corréliser son augmentation directement avec x . Toutefois il est clair que Pr123 présente une orthorhombicité plus faible que Y123 comme a été observé par les études précédentes. D'ailleurs au début des années 1990, quelques groupes ont attribué le phénomène de disparition de la supraconductivité à la tendance de Pr123 à cristalliser dans la phase tétragonale. Toutefois il est maintenant relativement clair que le passage tetra-ortho n'est pas directement lié au passage isolant-supra, même dans Y123. En ce qui concerne les phases parasites, nous pouvons remarquer que les trois pics relatifs à la phase BaCuO₂ semblent augmenter en intensité avec x (particulièrement dans Pr0,8). Cela montre que cette phase secondaire est beaucoup plus présente dans Pr123 que dans Y123.

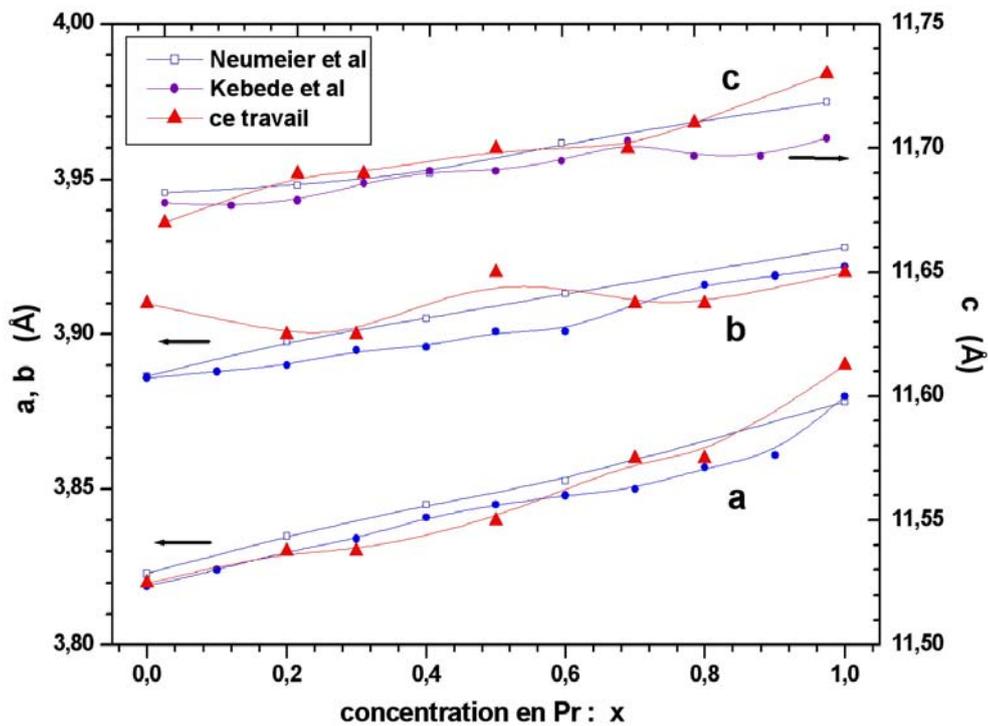


Figure III. 8 : Variation des paramètres de maille avec x dans $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123-O}_{\sim 7}$

Echantillons Pr123 et Y123 (influence du taux d'oxygène)

Sur la figure III. 9, et III.10 sont représentés les spectres des échantillons Y123-Hj et Pr-Col dans différents états d'oxydation. Les échantillons YO6-Hj et PrO6,48-Col ont la structure tétragonale. Pour les échantillons oxygénés, on constate que l'orthorhombicité du Y123 reste plus élevée que celle de PrO7-Col (l'échantillon avec le plus grand taux d'orthorhombicité parmi tous les Pr123). Ceci est peut être lié à plusieurs facteurs :

- d'abord dans les Pr123 élaborés avec la méthode traditionnelle, on sait qu'il y a un problème de substitution Pr/Ba qui entraîne l'introduction d'oxygènes dans les chaînes CuO et ceci mène progressivement au système tétragonal ($a=b\approx c/3$). En effet dans le système $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$, la structure passe du système orthorhombique Pmmm au système tétragonal P4/mmm lorsque x augmente [Luo2000].

- si on écarte le problème de substitution et la décomposition spinodale Pr/Ba et Ba/Pr comme pour les échantillons Pr-Col, certains auteurs [Narlikar99] évoquent une déplétion des oxygènes de leurs site O(2) et O(3) des plans CuO₂ vers les sites O(1) et le site O(5) des chaînes lorsque x augmente dans le système Pr_xY_{1-x}123. Ceci peut expliquer le fait que l'axe a augmente et se rapproche de l'axe b lorsque la concentration du Pr augmente. En effet cette étude montre clairement sur des images de microscopie à effet tunnel sur des monocristaux des rangées de lacunes d'oxygène dans les plans CuO₂ dont le nombre augmente au fur et mesure que la concentration du Pr augmente. Le nombre de ces lacunes dans Pr123 est 20 fois plus grand que celui dans Y123. Les images montrent aussi une occupation du site O(5) au niveau des chaînes CuO dans Pr123.

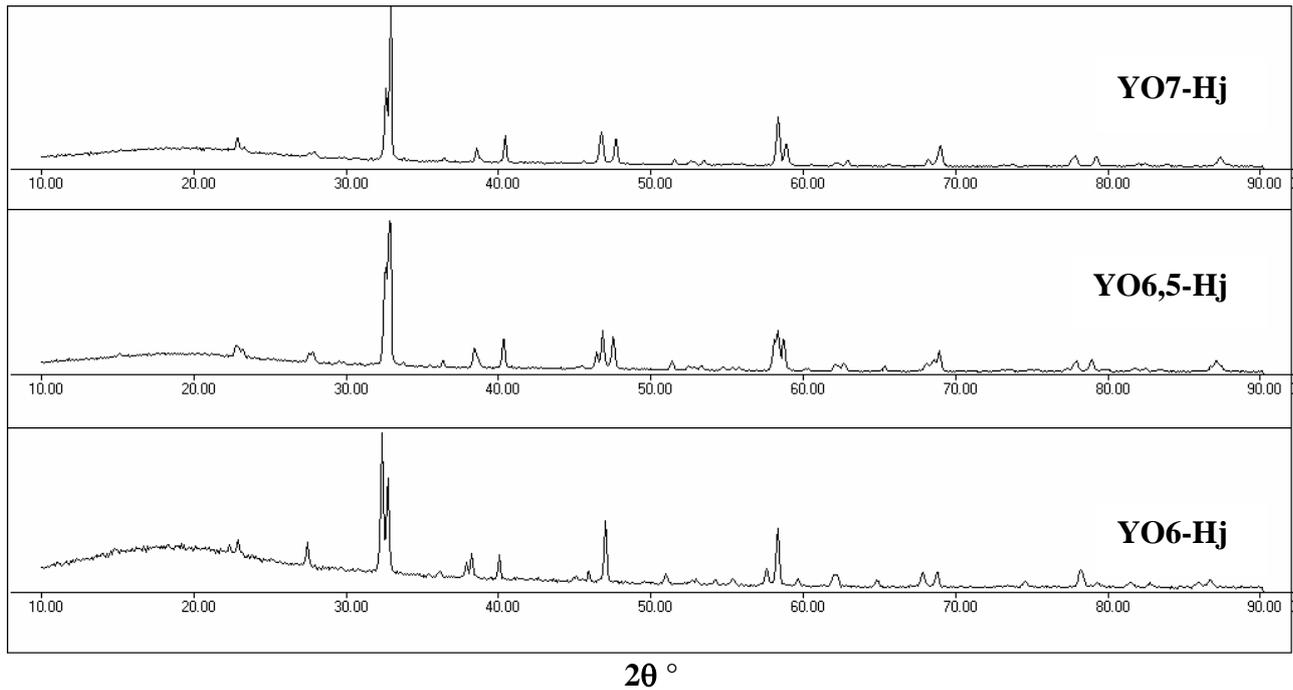


Figure III. 9 : Spectres des RX des échantillons Y123-O_y ($y = 6 ; 6,5 ; 7$)

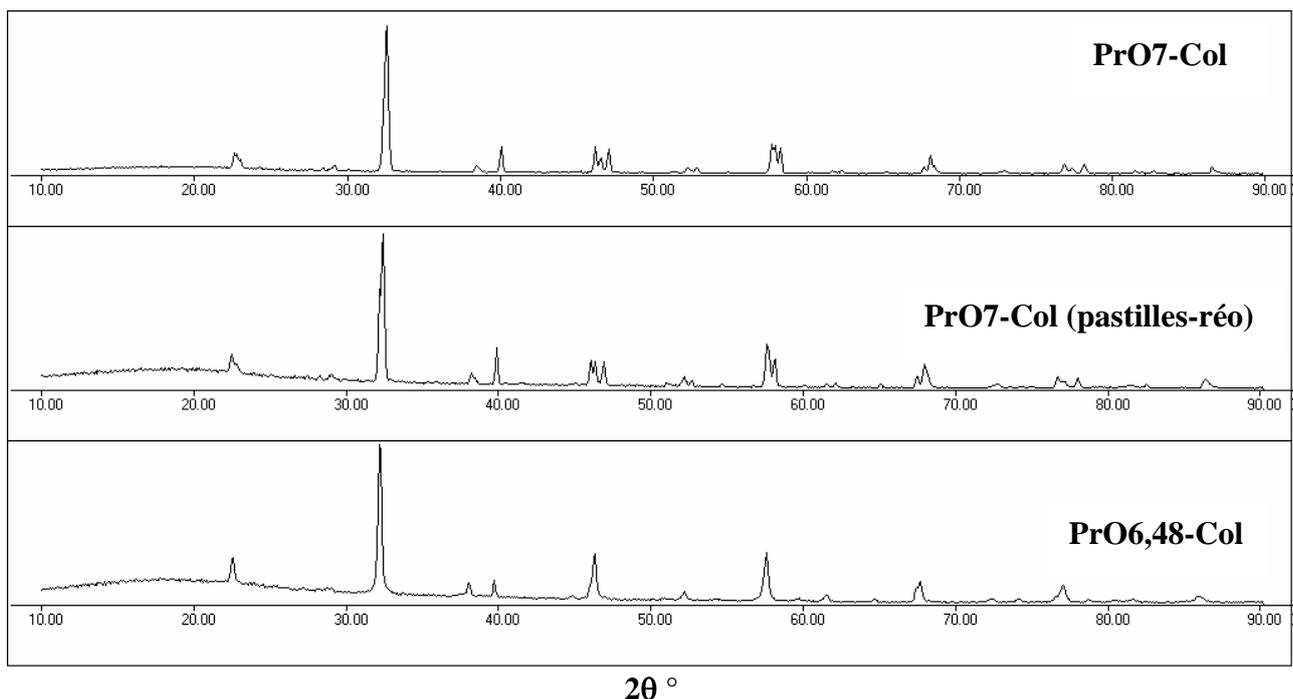


Figure III. 10 : Spectres des RX des échantillons Pr123-Col

III. 3. 2. MEB et microanalyse (EPMA)

Nous avons pu effectuer une analyse morphologique et quantitative sur un certain nombre de nos échantillons afin de vérifier non seulement la topographie mais aussi les problèmes de substitutions et les proportions de chaque atome constituant dans la phase et par conséquent la stoechiométrie exacte de nos échantillons. Une seule méthode d'analyse est habituellement insuffisante pour caractériser complètement un matériau, on a eu donc recours à trois méthodes :

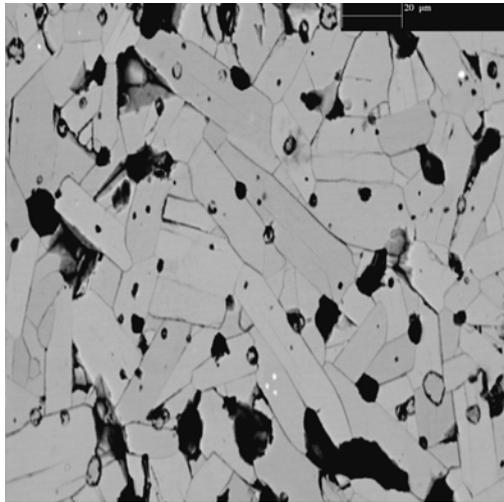
- La microscopie électronique à balayage (MEB) faite avec l'assistance de A. Lienard au laboratoire de cristallographie du CNRS de Grenoble.
- La microanalyse de Castaing ou microsonde EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) faite au service commun CMTC de l'INPG de Grenoble par Mme F. Robaut.
- Nous avons aussi effectué l'analyse chimique au service central d'analyse du CNRS sur trois échantillons afin de pouvoir comparer avec les analyses précédentes.

Echantillons PrO_{6,9}-Hj et PrO_{6,4}-Hj

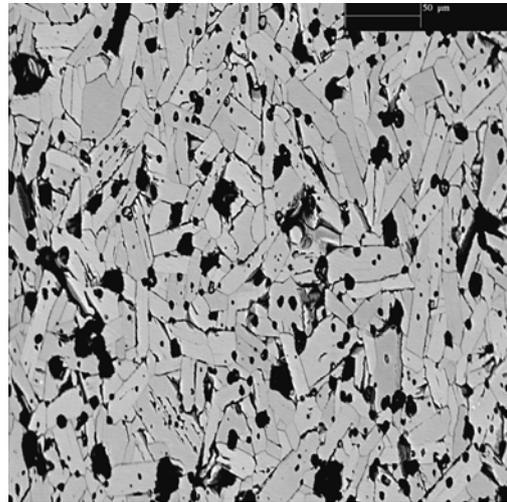
L'étude morphologique de l'échantillon Pr123-Hj dans les deux états d'oxydation, **PrO_{6,9}-Hj** (figure III-5: a1 et a2) et **PrO_{6,4}-Hj** (figure III-5: b1 et b2) a été reprise après un polissage plus soigné. Elle nous montre sur la figure III-11 avec deux agrandissements le caractère poreux de ces céramiques (les pores sont les parties noires).

On peut remarquer que la porosité est supérieure dans PrO_{6,9}-Hj (effectivement le calcul à partir de la densité expérimentale a donné : 17,54% de porosité pour PrO_{6,9}-Hj contre 12,02 % pour PrO_{6,4}-Hj). Cela veut dire que des pores ont été introduits lors de l'oxygénation en ATG. Les grains dont la taille varie entre 5-50µm sont bien apparents surtout dans le composé oxygéné qui présente la structure orthorhombique où la différence entre les axes a et b dans le plan fait apparaître des macles par suite des différentes orientations des cristallites, ceci peut expliquer le fait que les joints de grains sont bien visibles dans PrO_{6,9}-Hj.

Les images ont été prises en électrons rétrodiffusés (BSE : Background Scanning Electrons), ces derniers, contrairement aux électrons secondaires, traversent une épaisseur importante de la matière, la quantité capturée par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées, ce qui permet d'avoir un contraste chimique de composition. Par contre la légère différence de couleur des grains observée surtout dans l'échantillon PrO_{6,4}-Hj est due aux différentes orientations des cristallites plutôt qu'à la présence d'autres phases. Ceci a été confirmé par l'analyse chimique quantitative. Néanmoins cette dernière nous a permis de constater quelques traces de phases secondaires à savoir BaCuO₂ (gris très foncé) dans PrO_{6,4}-Hj et PrBaO₃ en quantité infimes dans PrO_{6,9}-Hj.

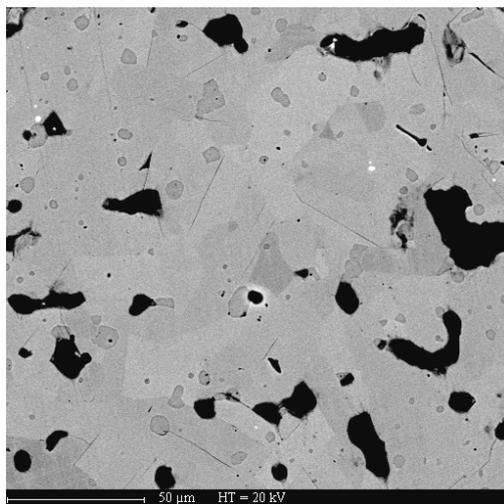


(a-1)



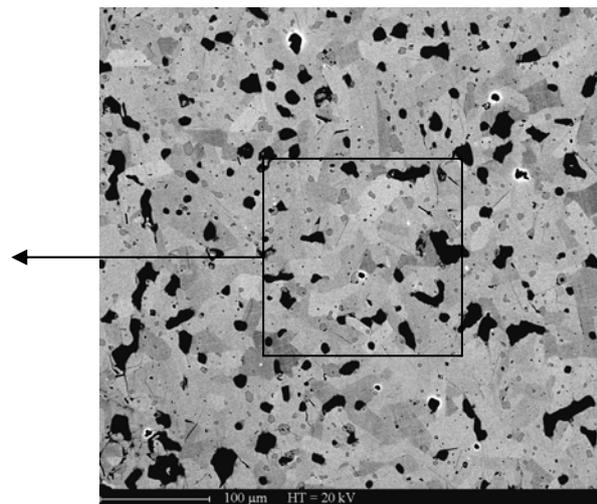
(a-2)

μ-sonde PrO_{6,9}Hj : (b)



(b-1)

(BSE × 500)



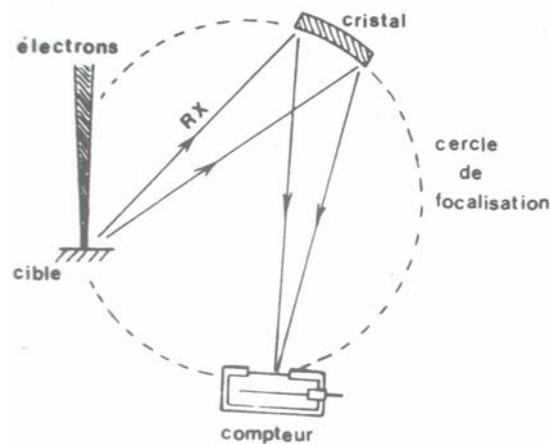
(b-2)

(BSE × 200)

MEB PrO_{6,4}Hj : (a)

Figure III-11 : Images MEB et microsonde des échantillons polycristallins Pr123-Hj orthorhombique et tétragonal respectivement.

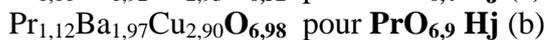
Afin de vérifier le quantité de chaque atome dans notre composé $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, y compris celui de l'oxygène qui est impossible à doser au MEB, nous avons passé les échantillons à la microsonde de Castaing qui est basée sur le principe de la spectrométrie de dispersion en longueur d'onde (**WDS**: Wavelength Dispersive Spectrometry) ou dispersion d'énergie : **EDS**). Le faisceau d'électrons assez énergétiques (10-40keV) provoque l'émission de rayons X caractéristiques du composé, le spectromètre dans WDS est composé d'un cristal courbé et un détecteur à remplissage gazeux positionnés sur un même cercle de focalisation (figure ci-dessous). On utilise alors la relation de Bragg : il y a interférence constructive de deux faisceaux de rayons X si leur différence de marche est un nombre entier de longueurs d'onde : $2d \sin\theta = n\lambda$, avec d fixé à tout θ est associé une λ et en balayant en angle, on balaie successivement l'ensemble des longueurs d'ondes. On utilise donc en fait un jeu de plusieurs cristaux afin d'avoir le meilleur compromis en fonction du domaine de λ à étudier. La caractéristique essentielle de ce spectromètre est sa résolution, c. à. d. la possibilité de séparer deux raies très proches [Maurice78].



Principe de mesure de la longueur d'onde des photons X émis par l'échantillon.

Pour revenir à nos échantillons, on a remarqué d'après les résultats de l'analyse et après calcul à partir des pourcentages massiques moyens des différents atomes que la proportion des atomes métalliques qui est la même pour les deux échantillons (puisque'ils proviennent d'un seul échantillon au départ) la formule : **$\text{Pr}_{1,13}\text{Ba}_{1,92}\text{Cu}_{2,95}$** . On a donc un excès de praséodyme, en plus d'un léger déficit en cuivre.

Si on somme sur tous les atomes y compris l'oxygène on trouve les formules:



On voit bien que l'oxygène est légèrement surestimé par rapport aux résultats de l'ATG mais il reflète bien l'écart d'environ une demi mole entre les deux états d'oxydation.

En ce qui concerne les phases secondaires, pour le composé désoxygéné on trouve la présence de BaCuO_2 qui est difficile à éviter dans la phase 123 (chapitre II-2). Dans le composé oxygéné on trouve des traces de la phase magnétique PrBaO_3 . Ceci peut se comprendre ainsi : en milieu oxydant le praséodyme a tendance à se mettre en Pr^{4+} en formant la phase ($\text{Pr}^{4+}\text{Ba}^{2+}\text{O}_3^{2-}$). Par contre on ne trouve plus de BaCuO_2 .

Echantillon Pr123-Col

En ce qui concerne l'échantillon Pr123-Col qui est sous forme de poudre très dense avec de gros grains bien cristallisés, on peut voir sur la figure ci-dessous effectivement des plaquettes d'environ 50 μm de longueur. L'analyse quantitative donne la formule $\text{Pr}_{1,06}\text{Ba}_{1,97}\text{Cu}_{2,97}\text{O}_{6,89}$ contrairement à Pr123-Hj cet échantillon présente peu d'excès de Pr et peu de déficit en cuivre. D'infimes traces de PrBaO_3 et CuO ont été trouvés entre les grains comme dans $\text{PrO}_{6,9}$ -Hj.

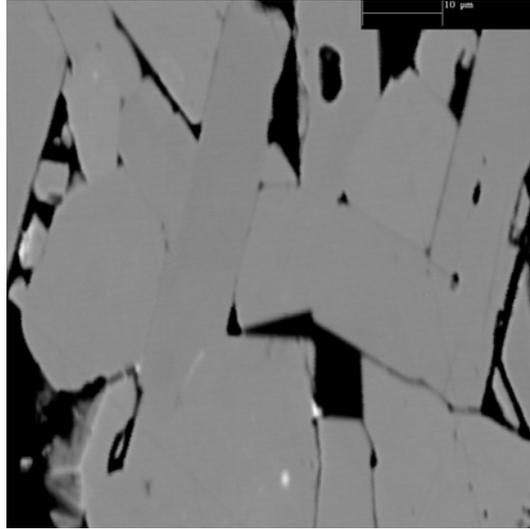


Figure III-12 : μ -sonde Pr123-Col (a)

Analyse chimique

L'analyse chimique effectuée sur les échantillons Pr123-Hj ($\text{Pr-O}_{6,9}$), Y123-Hj, Pr123-Col, confirme les taux globaux nécessaires à fabriquer la phase 123.

PrO7-Col

Atome	Pr	Ba	Cu	O
W%	19,020	36,200	25,010	15,590
A%	0,0764	0,1492	0,2228	0,5516
a_i	1,0224	1,9966	2,9810	

PrO7-Hj

Atome	Pr	Ba	Cu	O
W%	19,340	36,580	25,120	15,380
A%	0,0780	0,1513	0,2246	0,5461
a_i	1,0308	2,0005	2,9688	

YO7-Hj

Atome	Y	Ba	Cu	O
W%	13,710	38,010	25,650	16,410
A%	0,0829	0,1488	0,2170	0,5513
a_i	1,1086	1,9897	2,9017	

III. 4. Méthodes expérimentales

III. 4. 1. Mesures d'aimantation

Cinq appareils du Laboratoire de magnétisme Louis Néel : LLN (CNRS, Grenoble) ont été utilisés pour les mesures de susceptibilité et d'aimantation :

- **les magnétomètres à extraction axiale : BS1 (7T), BS2 (11T) et BS3 (16T)**

Ces magnétomètres. Leur mise en service et maintenance est faite par une équipe de chercheurs du LLN : P. Lethuillier, J. P. Rebouillat, A. Barlet, E. Eyraud, D. Maillard, D. Dufeu, B. Zawilski, J. Voiron,

Le principe de mesure est qu'un échantillon, de volume V_0 et de moment magnétique σ , est déplacé du centre d'une bobine de mesure au centre d'une deuxième. La variation du flux dû au déplacement de l'échantillon va engendrer une force électromotrice, qui après intégration, sera proportionnelle à l'aimantation. On intègre la tension induite dans les bobinages avec un voltmètre intégrateur. Cette tension est donnée par la relation :

$$\delta\phi = \iiint (B/I) \cdot \mathbf{J} \cdot d\mathbf{v} / \mu_0$$

$$\sigma = \mathbf{J} \cdot V_0 / \mu_0 \quad / \quad \mathbf{J} : \text{aimantation par unité de volume}$$

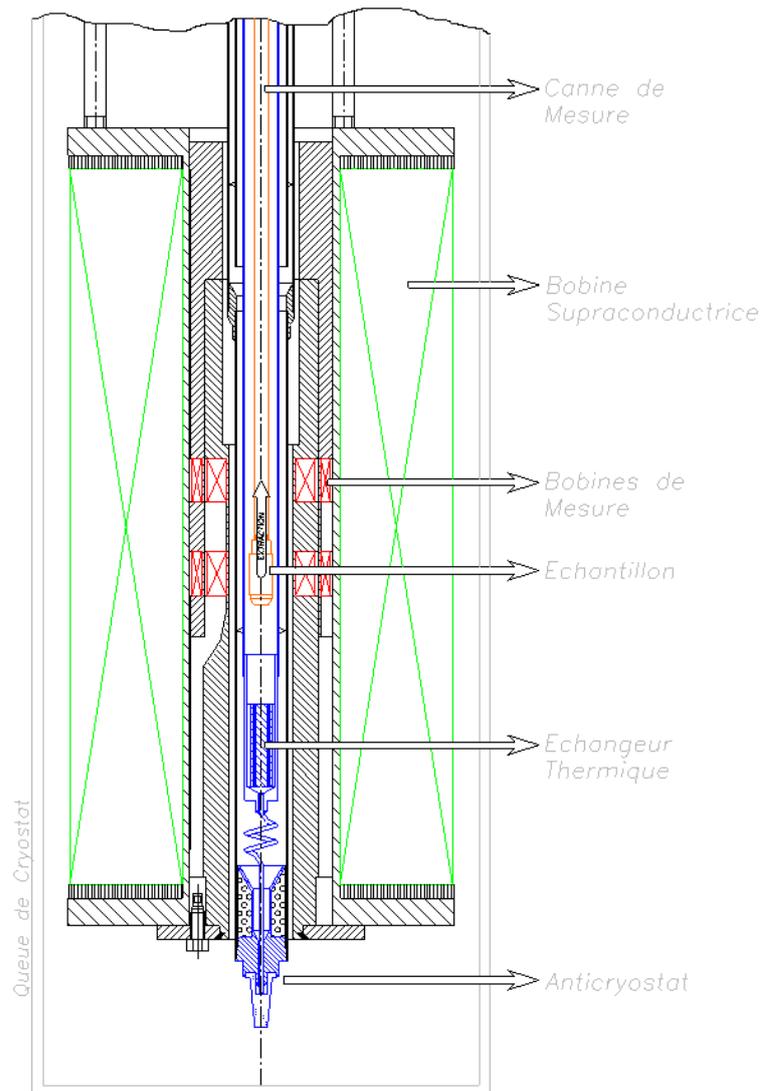


Figure III-13 : Schémas des magnétomètres BS1 (7T) et BS2 (11T) et BS3 (16T)

Pour de plus amples détails concernant chaque partie : ensemble cryogénique, les bobines supraconductrices de production de champ magnétique ainsi que le bobinage de mesure (figure III-7), voir la ref. [Harat98]. Nous citerons en bref les spécificités de chaque appareil avec ces performances et son domaine d'utilisation approprié :

- Le magnétomètre **BS1** permet de réaliser des mesures d'aimantation à basses (1,5 à 300K) et hautes températures (300 à 900K) la gamme de champ est de ± 7 teslas, il permet aussi l'étude de l'anisotropie en mesurant les 3 composantes de l'aimantation. Dans notre cas, il a été utilisé pour les mesures à hautes températures jusqu'à 500 K pour les TR123.

- Le magnétomètre **BS2** permet de réaliser des mesures d'aimantation à basses températures (1,5 à 300K) pour une gamme de ± 11 teslas). La caractérisation magnétique de tous les échantillons a été effectuée avec cet appareil.

- Le magnétomètre **BS3** permet de réaliser des mesures d'aimantation à basses températures (1,5 à 300K) et à très basses (100 mK à 4 K) pour une gamme de ± 16 tesla). Il a été utilisé pour les mesures en champ fort.

Les performances des trois appareils sont :

Résolution maximale: 10^{-4} uem ou 10^{-7}Am^2 ; souvent en pratique 10^{-3} uem, car elle dépend des conditions de corrections de porte échantillon.

Incrément minimum:

10 Oersted (BS2); 100 Oe (BS1) ; 10 Oe (BS 16T)

Dimension échantillon : $\varnothing 6$ mm, h = 6 mm.

Leur fonctionnement est automatique



- **Magnétomètre à échantillon vibrant VSM 2T :**

Ce magnétomètre de haute sensibilité a été développé au LLN par Lethuillier et D. Duffeu. Spécialisé en champs faibles, il est destiné principalement aux mesures d'aimantation d'échantillons petits et en couches minces. Son fonctionnement repose sur le principe qu'un échantillon d'aimantation σ vibrant à une fréquence f_0 avec une amplitude x_0 , dans un bobinage de mesure de type gradiomètre induit aux bornes de celui-ci une tension alternative $V = C^{te} \cdot \sigma \cdot x_0 \cdot f_0$.

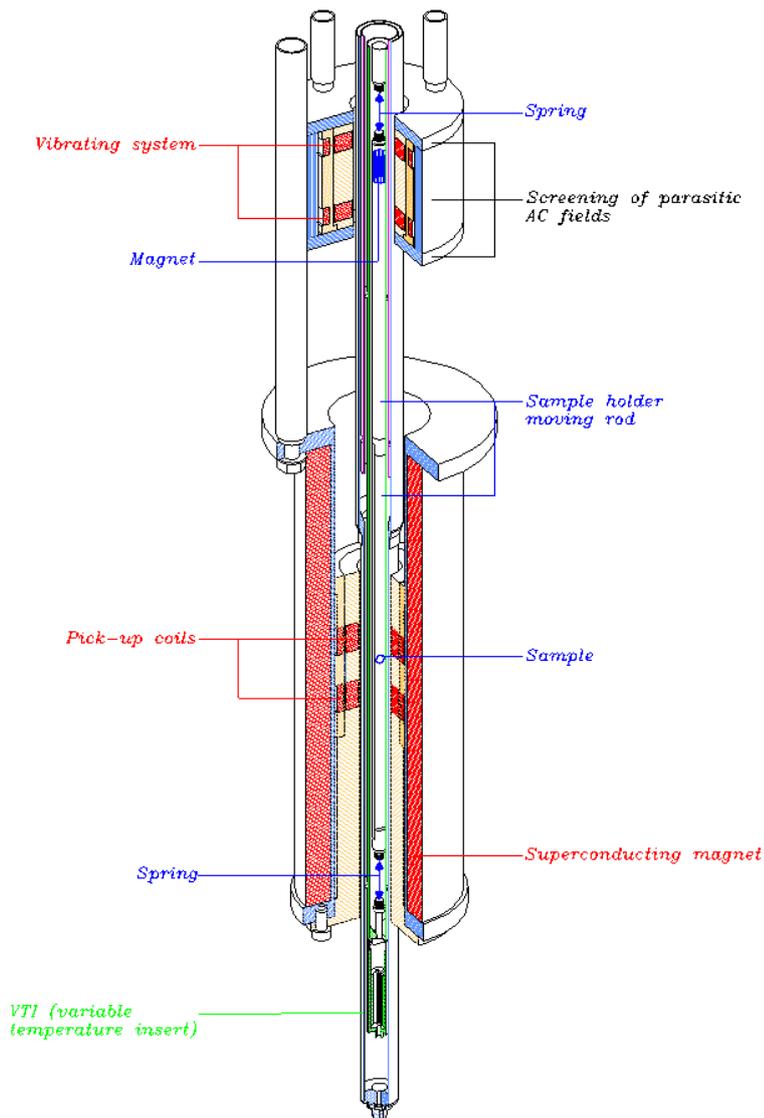


Figure III-14 : Schémas du VSM (2T)

Il comporte donc un **vibreur** qui est constitué de 2 petites bobines supraconductrices reliées en série-opposition et alimentées par un courant alternatif de fréquence f_0 , exerçant une force alternative sur un aimant (SmCo5) solidaire d'un **équipement mobile** non magnétique très léger (18gr) auquel est attaché un **échantillon** (taille max.: h=8 mm, L=6 mm, e=2 mm). L'écranage des flux parasites est réalisé par une double cage Niobium-Cuivre. Mais l'**originalité** du dispositif réside dans le fait que l'**équipement mobile** est suspendu entre **2 ressorts**, permettant d'assurer un meilleur centrage et un meilleur mouvement vertical sans

frottement. De plus, les **bobinages de mesure** sont constituées de 4 bobines reliées en série-opposition, permettant une meilleure compensation axiale et radiale des flux parasites extérieurs [Dufeu99]. **La source de champ magnétique** est une bobine supraconductrice NbTi $\pm 2,1$ Tesla avec un champ rémanent pouvant être rendu inférieur à 0,2 Oe. Un **anticryostat** muni d'une variation de température à flux d'hélium gazeux, réglée numériquement en 2 points de part et d'autre de l'échantillon avec une précision $dT \sim 0,2+3.10^{-3}T$ (K) et une stabilité de régulation $\sim 0,01$ Kelvin.

Caractéristiques et performances :

Résolution : 3.10^{-7} uem.

Température : 1,5 à 300 Kelvin.

Champ magnétique : $\pm 2,1$ Tesla. Précision : relative 5.10^{-4} absolue 1%.

Mesures // ou \perp au champ magnétique.

Mesures insensibles à la forme de l'échantillon, pas de centrage. Fonctionnement automatique. Mesures rapides en balayage de champ ou en point par point.

- **Magnétomètre à SQUID : « QUANTUM DESIGN MPMS »**

Les détecteurs à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) sont de véritables fluxmètres qui utilisent une boucle supraconductrice munie d'une ou plusieurs jonctions Josephson. Ils sont parmi les dispositifs les plus sensibles pour la mesure des champs magnétiques, même aussi faible que ceux générés par le corps humain (10^{-13} T). Ils peuvent également être utilisés pour mesurer les champs produits par de très faible aimantations soit que l'échantillon aimanté soit placé a proximité soit qu'ils lui soient couplés par un transformateur de flux supraconducteur.

Le **Multi Purpose Measuring System (MPMS)** de 'Quantum Design' est un appareil commercial intégré, principalement constitué pour les mesures d'aimantation de : i) un **détecteur SQUID** couplé a un système de bobines entourant l'échantillon; ii) un système de **contrôle de la température** permettant de réaliser des expériences entre 2K et 400K ; iii) un **aimant supraconducteur** avec son alimentation permettant de générer des champs magnétiques entre 0 et 5 teslas ; iv) un **ensemble mécanique et informatique** gérant le positionnement et de centrage des échantillons ainsi que toutes les fonctions de base de manière automatisée et programmable [brochure MPMS].

La sensibilité maximale est de 10^{-8} uem, toujours réduite en pratique par les problèmes de corrections de porte-échantillon.



SQUID (MPMS)

III. 4. 2. Mesures de dilatation thermique

Le dilatomètre utilisé a été réalisé au sein du centre de recherche sur les très basses températures (CRTBT) du CNRS de Grenoble par A. de Visser, A. Lacerda et P. Haen. Les mesures ont été faites avec l'assistance de P. Haen, G. Fillion et H. Bioud.

Il comporte trois parties principales : un cryostat, une canne de mesure et à son bout un calorimètre qui comporte le porte-échantillon.

Son principe est celui d'un dilatomètre capacitif, c'est à dire une variation de longueur entraînant une variation de capacité. Il permet de mesurer dans une gamme de température très large [1,5-300 K] tout allongement que peut subir un échantillon avec des résolutions correspondant à des variations de longueur pouvant atteindre 10^{-2} Å à très basse température ($T < 1$ K) et inférieur à 10^{-1} Å à 4,2 K.

La cellule capacitive (figure III. 15), qui est la partie la plus importante du dilatomètre et dont en repose le principe, a été réalisée par A. de Visser et A. Lacerda [de Visser86, Lacerda90] avec du cuivre très pur. Sa géométrie a été optimisée pour mesurer des échantillons de 5 mm de longueur. Son principe est donc de mesurer la capacité entre une plaquette fixe (1) et une plaquette mobile (2), qui bouge dès qu'il y a un quelconque changement de longueur affectant l'échantillon (3). La capacité mesurée est donnée directement par l'écart entre les deux plaquettes suivant la relation : $C = \epsilon \cdot A / d$; où d est la distance entre celles-ci et $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ la constante diélectrique du milieu entre les plaquettes et A leur surface.

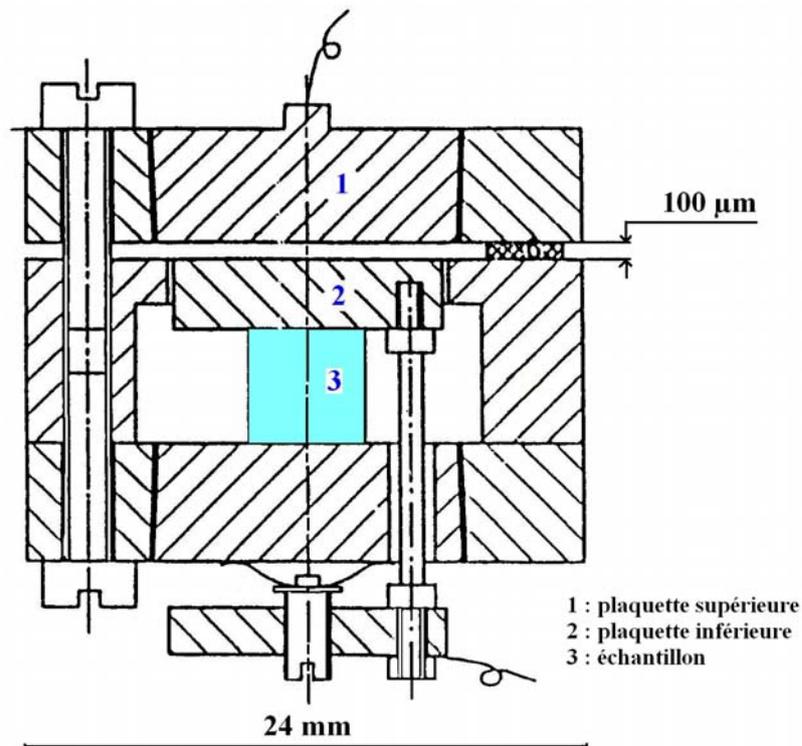


Figure III. 15 : Schémas de la cellule capacitive (CRTBT)

III. 4. 3. Mesures de chaleur spécifique

Dans ce travail, les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées à l'aide de deux appareils utilisant les deux techniques principales de mesure à savoir :

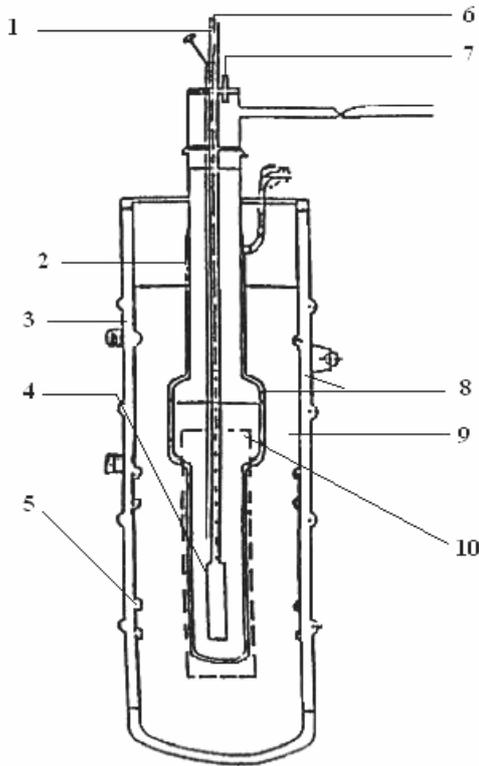
A) **La technique adiabatique** : méthode par chauffage pulsé ou continu :

Pour la technique à chauffage continu, la méthode consiste à fournir une puissance P constante à un corps (fournie par effet Joule en passant un courant constant I_{chauf}) et enregistrer sa vitesse de montée en température $dT/dt = \dot{T}$: ainsi la chaleur spécifique se déduit à partir de la relation $C_p = P / (m \times \dot{T})$, m : la masse de l'échantillon.

L'appareil utilisé exploitant cette technique est celui du service **LCP** (Laboratoire de CryoPhysique) du CEA de Grenoble (technique : A) (figure II.16) : les mesures ont été réalisés dans toute la gamme de température (**2-300 K**) avec l'assistance de Mme M. J. Blanchard. Les échantillons concernés sont : **PrO_{6,4}-Hj** et **PrO_{6,9}-Hj / PrCol (O6,48 et O7) / Y123-Hj (O6 et O7) / Dy123-Hj (O6 et O7) / Ho123-Hj (O6 et O7)**.

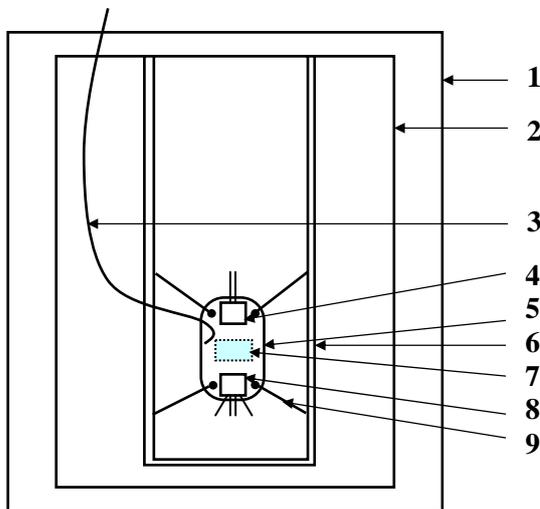
Dispositif expérimental

Après pesée l'échantillon est collé sur un support en saphir suspendu par 4 fils en polyester à l'intérieur d'un calorimètre (figure III.16). le porte échantillon est équipé de 2 résistances montées en série, l'une de platine et l'autre de carbone, elles servent à mesurer la température et à chauffer l'échantillon respectivement. Un thermocouple chromel-constantan permet de réguler une différence de température nulle entre le porte échantillon et le premier écran. Un deuxième thermocouple mesure la différence de température entre l'écran interne et l'écran externe et permet de maintenir ce dernier à une température légèrement inférieure. Les mesures sont effectuées lors de la montée en température. Des paliers sont régulièrement réalisés pour mesurer les puissances parasites et adapter le courant de chauffage à la vitesse de remontée en température désirée.



Cryostat

- 1- canne de mesure
- 2- vase d'hélium
- 3- vase d'azote
- 4- calorimètre
- 5- charbon actif
- 6- pompage du calorimètre
- 7- orifice de siphonage
- 8- vide d'isolement
- 9- azote liquide
- 10- hélium liquide



Porte échantillon

- 1- écran extérieur
- 2- écran intérieur
- 3- thermocouple de régulation T
- 4- résistance de platine
- 5- porte échantillon en saphir
- 6- poteaux support
- 7- échantillon
- 8- résistance de carbone
- 9- fil en polyester

Figure III.16 : Schémas des parties du dispositif de mesure de chaleur spécifique du CEA

B) La technique semi-adiabatique : méthode alternative (A.C calorimetry) ou par relaxation :

La méthode de mesure alternative est celle du chauffage de l'échantillon par un courant alternatif, la chaleur spécifique de l'échantillon est proportionnelle à l'inverse de l'ondulation de température résultante : $\Delta T = P_{\text{eff}} / C\omega$ où ω est la pulsation du courant de chauffage, P_{eff} la puissance efficace fournie.

Appareil du Laboratoire Louis Néel (technique : B) : les mesures ont été réalisés avec l'assistance de D. Schmitt et M. Bouvier et concernent les échantillons $\text{PrO}_{6,4}\text{-Hj}$ et $\text{PrO}_{6,9}\text{-Hj}$ dans la gamme de température : (2-40 K).

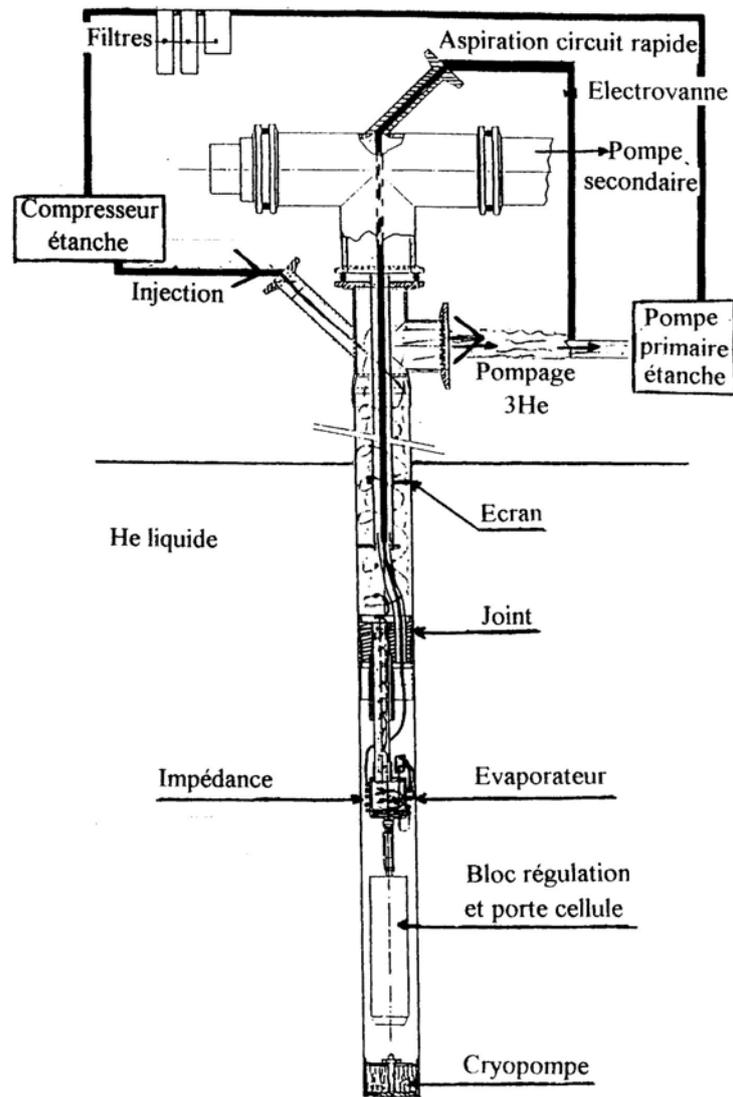


Figure III. 17 : Schémas du dispositif de mesure de chaleur spécifique du LLN

Références

- [Brochure MPMS]
- [Dufeu99] D. Dufeu and P. Lethuillier, Review of Scientific Instruments Volume 70, 3035 (1999).
- [Erb99] Thèse d'habilitation "The impact of crystal growth, oxygenation and microstructure on the physics of the rare earth (123) superconductors", Université de Genève, (1999).
- [Grévin] Thèse de Doctorat "Etude par RMN de la dynamique de charge et de la localisation des porteurs dans les cuprates $TRBa_2Cu_3O_7$ (TR=Pr, Y) : influence des milieux intercalaires" Université Joseph Fourier Grenoble I, (1998).
- [Grévin98] B. Grévin, Y. Berthier, G. Collin, and P. Mendels, Phys. Rev. Letters **80**, 2405 (1998).
- [Harat98] Thèse de Magister "Contribution à l'étude expérimentale (aimantation, susceptibilité, dilatation thermique, chaleur spécifique) des propriétés magnétiques de quelques cuprates de terres rares $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE = Dy et Pr) et d'yttrium $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", Université Badji Mokhtar-Annaba, (1998).
- [Kebede89] A. Kebede, C.S Jee, J. Schwelger, J.E. Crow, T. Mihalisin, G.H. Myer, R.E. Salomon, Schlottmann, M.V. Kuric, S.H. Bloom, R.P. Guertin, Phys.Rev.B **40**, 4453 (1989).
- [Lacerda90] A. Lacerda, thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1990.
- [Lopez-Morales90] M. E. Lopez-Morales, D. Rios-Jara, J. Taguena, R. Escudero, S. L. Placa, A. Bezingue, V. Y. Lee, E. M. Engler, and P. M. Grant, Physical Review B **41**, 6655 (1990).
- [Luo2000] H. M. Luo, B. N. Lin, Y. H. Lin, H. C. Chiang, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu, T. J. Lee, H. C. Ku, C. H. Lin, H.-C. I. Kao, J. B. Shi, J. C. Ho, C. H. Chang, S. R. Hwang, and W.-H. Li, Phys. Rev B **61**, 14825 (2000).
- [Maurice78] "Microanalyse, microscopie électronique à balayage", F. Maurice, L. Meny, R. Tixier, les Editions de Physique 1978.
- [Narlikar99] A. V. Narlikar, A. Gupta, S. B. Samanta, C. Chen, Y. Hu, F. Wondre, B.M.Wanklyn, and J. W. Hodby, Phil. Mag. B **79**, 717 (1999).
- [Neumeier90] J. J. Neumeier, PhD Thesis University of California (1990).
- [Visser86] A. de Visser, Thèse Ph. D., Université d'Amsterdam (1986).

Chapitre IV

Rôle du taux d'oxygène, du praséodyme et l'effet de la substitution Pr/Ba et Pr/Y dans Pr123

*"Nothing exists except atoms and empty space, everything else is opinion."
Diogenes Laertius*

Le système Pr123 pose toujours problème et reste plus ou moins incompréhensible, surtout après l'obtention d'échantillons supraconducteurs par certains groupes (Blackstead 96, Zou 98, ...). Cependant, l'intérêt porté à ce système revient en force sur la scène scientifique internationale car il est considéré comme l'élément énigmatique de la famille des SHTc qui pourrait lever le voile sur le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique. Pour résumer la situation d'après les chapitres I et II, nous évoquons quelques unes des questions qui restent en suspens :

- ✓ Pourquoi le Cu(2) reste-t-il toujours ordonné dans Pr123-O_y (∀y) et quelle est sa relation avec la disparition de la supraconductivité ?
- ✓ Pourquoi la T_N(Pr) ~20 K est-elle aussi élevée et le moment du Pr ~ 0,8 μ_B aussi faible ?
- ✓ Quel est le rôle de l'oxygène dans les propriétés magnétiques ?
- ✓ Quelle est l'origine de la remontée de la susceptibilité magnétique en dessous de T_N(Pr) ?
- ✓ Quelle est la contribution du cuivre des chaînes Cu(1) dans le magnétisme du système ?
- ✓ Quel rôle la substitution et le désordre (Pr/Ba, Ba/Pr) jouent-ils dans l'apparition de la supraconductivité de certains échantillons ? et quelle est l'influence de la méthode d'élaboration ?
- ✓ Quel est le rôle exact du praséodyme dans le système Pr_x/Y_{1-x}123-O_{~7} sur la disparition de la supraconductivité ?

Dans ce chapitre nous essaierons de mieux comprendre les propriétés physiques du système Pr_x/Y_{1-x}123 et en particulier de voir ce que la simple étude des propriétés magnétiques, peut apporter aux interrogations précédentes.

D'abord, pour le composé pur avec l'échantillon **Pr123-Hj** dans ses deux états d'oxydation, nous pouvons écarter la différence de stoechiométrie des atomes Pr, Ba et Cu et donc étudier uniquement l'influence de l'oxygène. Nous comparerons ce dernier avec l'échantillon **Pr123-CoI** qui n'a pas de substitution Pr/Ba également dans ces deux états d'oxydation. L'impact de la méthode d'élaboration sera abordé par comparaison avec un échantillon d'origine commerciale **Pr123-AE** et un échantillon issu de nos propres synthèses : **Pr123-Lep**. Enfin, l'influence du Pr et du champ cristallin sur les propriétés magnétiques ainsi que l'interprétation des chaleurs spécifiques sera abordée avec l'étude du système substitué Pr_x/Y_{1-x}123-O_{~7}.

IV. 1. Magnétisme de Pr123

IV. 1. 1. Influence du taux d'oxygène (Pr123-Hj)

↳ Susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité des échantillons étudiés ont été effectuées dans différents appareils à savoir **BS2** (sur toute la gamme de température : 2-300 K) et VSM 2T pour plus de sensibilité à basse température (chapitre III). Ces mesures ont été complétées par des mesures sur le SQUID MPMS-QD pour les échantillons de masses faibles, ainsi que pour vérifier l'hystérésis aux points de transitions. La susceptibilité $\chi = M/H$ a été mesurée pour différentes valeurs de champs appliqués H , le plus souvent en refroidissement sous champ (field cooling ou **FC**) mais également en réchauffement sous champ après refroidissement en champ nul (**ZFC** ou zero field cooling), notamment sur le SQUID.

Dans nos premières études [Haen00], la susceptibilité de l'échantillon Pr123-Hj dans ses deux états d'oxydation : Pr-O_{6,4} et Pr-O_{6,9} a été mesurée sur le VSM 2T dans un champ de $H = 10$ mT, après un refroidissement en champ nul ($< 0,1$ mT). Comme on peut voir sur la figure IV.1, la susceptibilité $\chi(T)$ augmente continuellement en descendant en température. L'ordre antiferromagnétique **AF** des ions Pr se manifeste par un faible coude aussi bien dans $\chi(T)$ que dans son inverse $\chi^{-1}(T)$ (figure IV.2). La détermination des températures d'ordre de Néel T_N ne peut se faire de façon précise qu'à partir des points d'inflexion obtenus à partir de la dérivée $d\chi/dT$ qui conduit à $T_N = 9,5$ K et 14,5 K respectivement. Ces valeurs correspondent aux mêmes températures que celles déterminées à partir des mesures de $C_p(T)$ et $\alpha(T)$ [Haen00, et références citées].

Les mesures faites sur le SQUID en régime ZFC et FC (montée et descente) à 500 Oe, ne révèlent aucune hystérésis à T_N .

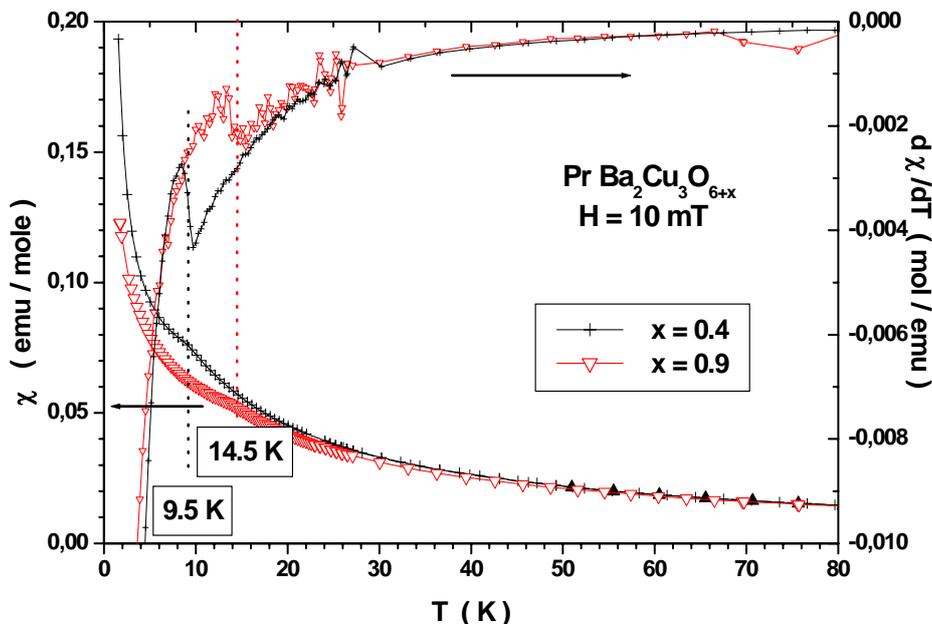


Figure IV-1: Variation de la susceptibilité, sa dérivée avec la température pour les composés Pr123-Hj polycristallins Pr-O_{6,4} (a) et Pr-O_{6,9} (b).

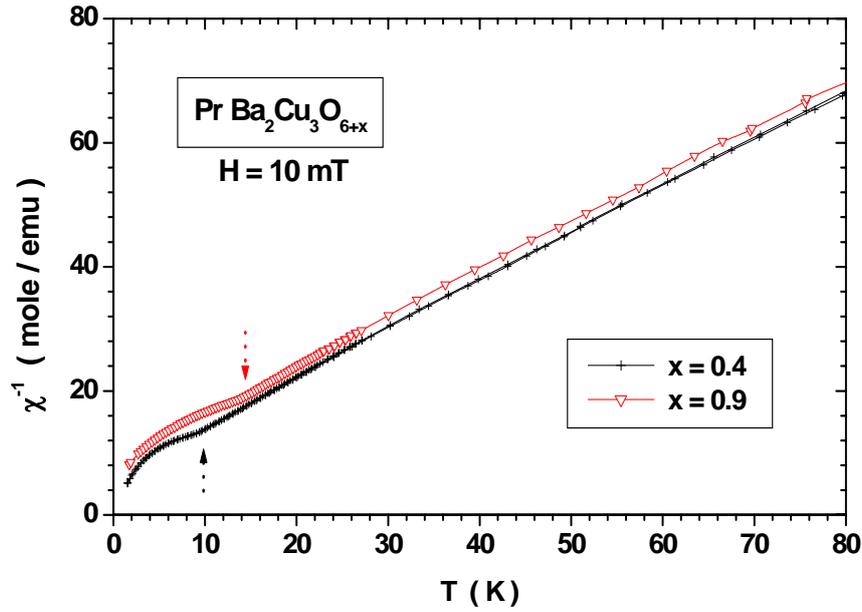


Figure IV.2 : Inverse de la susceptibilité des composés Pr123-Hj : Pr-O_{6,4} (a) et Pr-O_{6,9} (b).

Il est maintenant bien établi d'après les mesures de diffraction de neutrons [Li89, Guillaume93, Boothroyd97] que les T_N sont attribuées à l'ordre AF des ions Pr bien qu'il n'y ait pas diminution de χ en dessous de T_N comme on s'y attend pour un matériau antiferromagnétique conventionnel. Au dessus de T_N et plus exactement pour $T > 40$ K, $\chi(T)$ suit une loi de Curie-Weiss (C-W) à condition de tenir compte d'une susceptibilité constante χ_0 :

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\text{eq. 1})$$

Où :

- θ_p : est la température paramagnétique qui représente généralement la somme algébrique de toutes les interactions d'échange.
- C : est la constante de Curie ; proportionnelle au carré du moment effectif : $\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}$ [De Lacheiserie00]

$$C = \frac{N \cdot \mu_B^2 \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B} \quad (\text{eq. 2})$$

- χ_0 : est un terme indépendant de la température : il peut contenir plusieurs contributions, entre autres dans notre cas :

$$\chi_0 = \chi_{\text{dia}}(\text{core}) + \chi_{\text{Pauli}}(\text{cond.el.}) + \chi_{\text{AF}}(\text{Cu2}) + \chi_{\text{AF}}(\text{Cu1}) + \chi_0(\text{Pr})_{\text{CF}} + \dots \quad (\text{eq. 3})$$

- $\chi_{\text{dia}}(\text{core})$: la susceptibilité diamagnétique des électrons de cœur des atomes
- $\chi_{\text{Pauli}}(\text{cond.el.})$: la susceptibilité éventuelle des électrons de conduction
- $\chi_{\text{AF}}(\text{Cu2}) + \chi_{\text{AF}}(\text{Cu1})$: les différentes contributions antiferromagnétique des ions cuivres
- $\chi_0(\text{Pr})_{\text{CF}}$: une éventuelle contribution du champ cristallin

Les résultats des ajustements à l'équation (1) sont résumés dans le tableau IV.1. Pour les deux états d'oxydation, on obtient le même terme constant χ_0 et la même constante de Curie (donc le même moment effectif), par contre on remarque que T_N et θ_p augmentent dans des proportions comparables. Ceci semble indiquer que l'oxygénation joue plutôt un rôle sur les interactions.

Echantillons polycristallins Pr123-O _{6+x}	T _N	χ_0 (uem/mole)	C (uem.K/mole)	μ_{eff} (μ_B)	θ_p (K)
x = 0,4	9,5	0,0015 (1)	1,15 (1)	3,1	-6.0 (2)
x = 0,9	14,5				-8.0 (2)

Tableau IV. 1 : Températures d'ordre AF des ions Pr et constantes d'ajustement de $\chi(T)$ à l'équation de la loi C-W modifiée pour $T > 40$ K dans les Pr123-Hj.

Si on soustrait à $\chi(T)$ la loi de C-W ajustée précédemment, la courbe obtenue pour Pr-O_{6,4} (figure IV.3) montre d'abord une déviation à χ_0 vers 40 K puis une anomalie à $T^* = 13,25$ K. Cette température se manifeste dans les deux régimes FC et ZFC. Un minimum apparaît vers 5 K, pour l'instant nous ne parlerons pas de transition car le calcul de la dérivée de cette soustraction présente un minimum à cette même température. Celui-ci est présent dans les deux états d'oxydation et apparaît aussi sur la courbe : $\chi \cdot (T - \theta_p)$ vs T (figure IV.4). De telles anomalies ont été observées par plusieurs autres groupes :

D'abord une anomalie vers 13 K a été observée dans des polycristaux [Levy00] et des monocristaux [Uma98, Boothroyd 97] de Pr-O₇.

Par ailleurs une anomalie vers 5 K a été observée dans des polycristaux [Kebede89], des monocristaux [Browning96] de Pr-O₇ et même dans le système Pr124 [Yang97] vers ~4K.

Les anomalies observées en dessous de $T_N(\text{Pr})$, et qui semblent être indépendante du taux d'oxygène, laisse penser à un couplage bien particulier avec les sous réseaux de cuivre, surtout que les mesures de diffraction de neutrons de Boothroyd et al [Boothroyd97] ont révélé un ordre AFIII non colinéaire des Cu(2) en dessous de $T_N(\text{Pr})$ et ceci sur des monocristaux PrBa₂Cu₃O_{6+x} (x = 0,35 et 0,92). Cette réorientation des spins du Cu(2) ferait donc apparaître une faible contribution ferromagnétique ce qui expliquerait la remontée du χ .

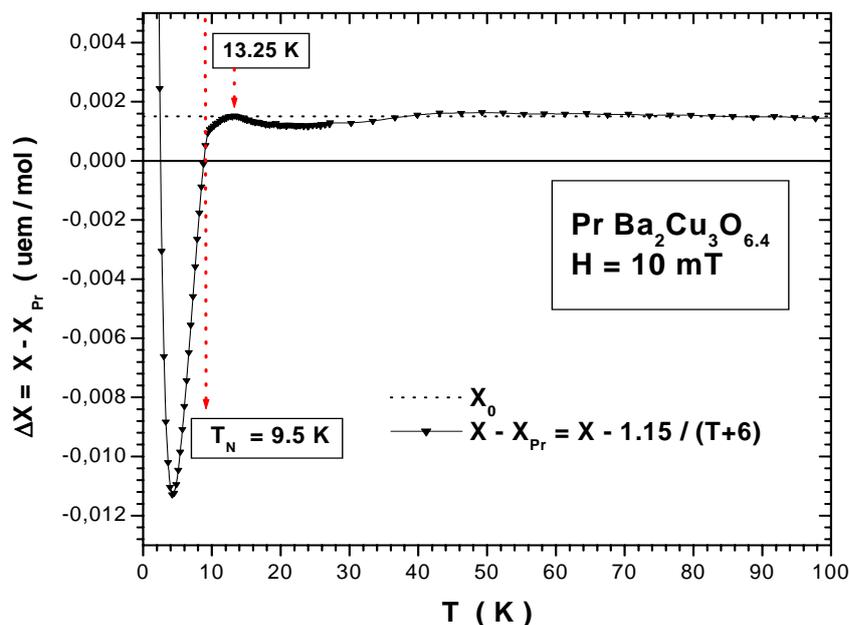


Figure IV.3 : Courbe de différence $\Delta\chi$ dans Pr-O_{6,4} en fonction de la température.

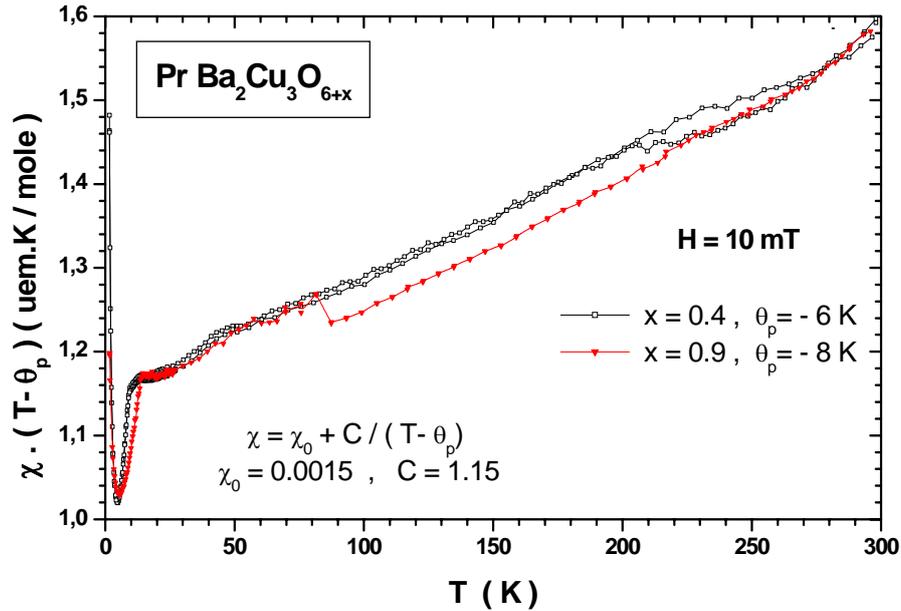


Figure IV. 4 : Produit de $\chi \cdot (T - \theta_p)$ en fonction de la température.

Sur la courbe de χ^{-1} ainsi que celle de $\chi \cdot (T - \theta_p)$ en fonction de T (fig.IV.4), il y a un changement de pente à $T = 87$ K pour l'échantillon Pr-O_{6,9}, température en dessous de laquelle apparaît la supraconductivité dans les autres échantillons de la famille RE123 de même élaboration. Ceci soulève la question d'une petite partie supraconductrice de l'échantillon étant donné qu'il a été montré que la supraconductivité en volume pouvait exister dans Pr123 [Zou 98], sous certaines conditions d'élaboration.

Par ailleurs, la grande remontée de χ en dessous de T_N suit également une loi C-W avec une grande précision (figure IV. 5), mais cette fois les paramètres dépendent du degré d'oxydation ainsi que du temps de vieillissement à l'air libre de l'échantillon oxygéné :

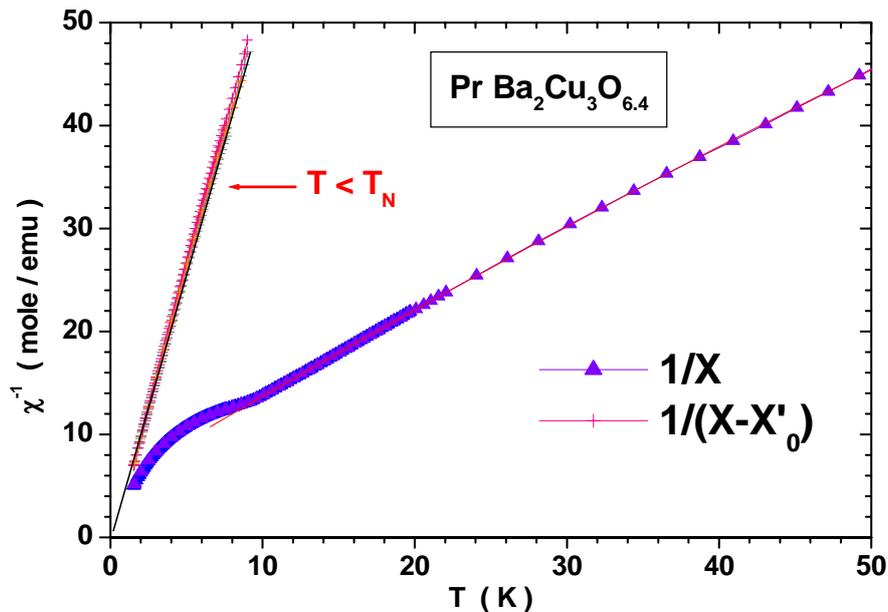


Figure IV. 5 : Ajustement de $\chi(\text{PrO}_{6,4}\text{-H}_j)$ à la loi de C-W pour $T < T_N$ ($H = 10$ mT)

Les résultats de l'ajustement à l'équation (1) pour $T < T_N$ sont donnés dans le tableau IV. 2 :

Pr123-O _{6+x}	χ'_0 (uem/mole)	C' (uem.K/mole)	θ'_p (K)
x = 0,4	0,055	0,180	+0,25
x = 0,4 après 18 mois	0,055	0,180	+0,25
x = 0,9	0,0345	0,315	-2,00
x = 0,9 après 9 mois	0,040	0,155	-1,40

Tableau IV.2 : Résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W : $\chi'_0 + C'/(T-\theta'_p)$ pour $T < T_N$.

Les valeurs obtenues pour la constante de Curie C' montrent, qu'en dessous de T_N , il subsiste un nombre important de centres paramagnétiques. L'augmentation du taux d'oxygène x provoque un accroissement immédiat et important de C' et par conséquent une augmentation soit du nombre de ces centres paramagnétiques soit de leurs moments effectifs. Plusieurs hypothèses peuvent être faites quant à l'identification de ces centres paramagnétiques [Harat04].

- La première est de dire que ce sont des ions Pr sur les sites du Ba (Pr/Ba) : en effet les ions Pr en site Pr (Pr/Pr) ordonnés en dessous de T_N et ne fournissent qu'une contribution plus ou moins constante ou en diminution en dessous de T_N et qui est incorporée dans la valeur plus forte de χ'_0 . Dans le cas d'un excès de Pr ou d'une décomposition spinodale importante, la quantité de Pr/Ba pourrait atteindre les 18% qui sont nécessaires pour justifier la valeur de départ $C' = 0,18$ uem.K/mole. Mais alors l'explication du passage à une valeur aussi élevée que 0,315 uem.K/mole lors de l'oxygénation ne peut se faire que par une augmentation importante du moment Pr/Ba. Nous verrons que cela est peu probable, d'après les études sur des composés volontairement surdopés en Pr : le système Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O₇ [Ku99]. De plus, l'effet de l'oxygène sur le moment Pr/Ba ne peut être qu'indirecte car les sites Ba et les sites de remplissage de l'oxygène sont éloignés dans la maille.
- La deuxième hypothèse la plus plausible consiste à affecter ces centres paramagnétiques à des ions Cu(1) des chaînes qui deviendraient porteurs de moments magnétiques lors du remplissage des sites O(1) adjacents, passant d'un état Cu¹⁺ non magnétique à Cu²⁺ magnétique.

Ceci est en accord avec les études qui relatent un désordre et une frustration dans les chaînes avec l'augmentation du taux d'oxygène [Browning96].

De plus, les mesures de $\chi(T)$ ayant été refaites sur les échantillons après une période de 18 et 9 mois pour $x=0,4$ et $0,9$ respectivement, nous montrent que pour l'échantillon oxygéné, les valeurs des trois constantes varient avec le temps de vieillissement de l'échantillon, elles se rapprochent de celles du désoxygéné, ce qui suggère que l'échantillon aurait tendance à perdre son oxygène avec le temps et qu'il passerait ainsi vers un état plus stable.

Concernant l'ordre du cuivre Cu(2) des plans CuO₂, il est à noter qu'aucune anomalie n'apparaît dans les mesures de susceptibilité à haute température. Pourtant cet ordre est souvent mis en évidence par les mesures de diffraction de neutrons [Boothroyd97], résonance de spin et de RMN, il se situe vers 285 K pour Pr-O7 [Cooke90, Reyes90] et vers 350 pour Pr-O6 [Felner89]. Il semble que la mise en ordre du cuivre ne soit pas aussi nette que pour un AF standard comme c'est le cas pour l'oxyde de cuivre CuO et la présence d'une forte contribution de la terre rare puisse masquer le phénomène et le rendre pratiquement inobservable. Pour ceci il serait intéressant de vérifier sur Y123-O6, ce que nous verrons plus tard dans le chapitre V.

Ces propriétés telles la remontée de $\chi(T)$ doivent être systématiquement vérifiées et le comportement sous champ pourrait apporter davantage d'informations sur les propriétés de ces matériaux.

↳ Aimantation

Les mesures d'aimantations en fonction du champ à plusieurs températures constantes ont été effectuées sur BS2 dans la gamme (0-10T) et VSM dans la gamme (0-2,1T) à différentes température allant de 1,5 à 300 K, ainsi que des mesures sur BS3 (0 à 16 T).

Les courbes de $M(H)$ (figures IV.6, 7, 8) des deux échantillons passent toutes par l'origine et présentent une évolution linéaire avec le champ magnétique à haute température ($T > 50$ K), mais présentent une courbure à basse température. On note aussi que l'aimantation n'atteint pas la saturation ni à 2 T (mesures VSM) ni à 10 T (mesures BS2) ni même à 16 T.

Au-delà d'environ 2T les courbes deviennent linéaires avec une pente constante. En soustrayant cette pente à haut champ, on obtient des courbes qui présentent une saturation pour une valeur que nous appellerons M_s et qui dépend de la température (figure IV.9). Si on trace cette variation $M_s(T)$ (figure IV.10) on voit que M_s n'apparaît nettement qu'en dessous de 30-40 K et est rigoureusement nulle au dessus de 50 K.

Le point le plus important à noter c'est que pour le composé $x = 0,4$, M_s n'est pas affectée par la mise en ordre du Pr à $T_N = 9,5$ K (voir agrandissement sur la figure IV.11) et par conséquent il est peu probable que ce phénomène soit lié au Pr.

La pente à haut champ peut comprendre la contribution quasi linéaire de la susceptibilité AF des Pr et une éventuelle contribution de type paramagnétique, au passage de T_N , la partie paramagnétique change de loi de C-W et donc si la saturation était un effet de saturation de cette partie paramagnétique, alors il y aurait un grand saut dans la pente à haut champ et dans $M_s(T)$ au passage de T_N , ce qui n'est pas le cas. Ceci nous suggère de chercher ailleurs l'origine de cette contribution quasi-ferromagnétique. Les moments des ions Cu(1) des chaînes sont les bons candidats pour ça.

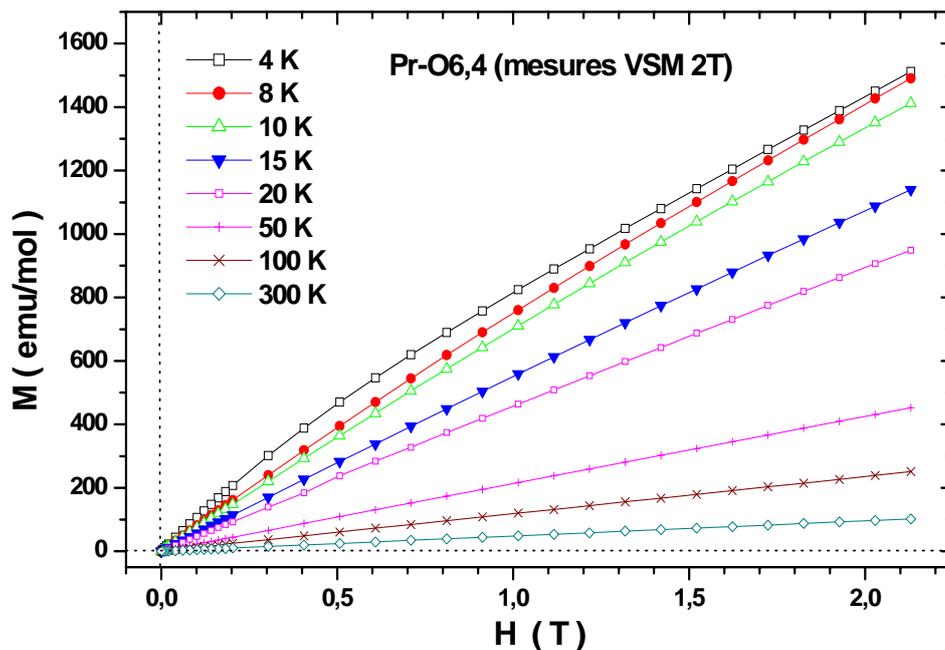


Figure IV. 6 : Aimantation en fonction du champ de $\text{PrO}_{6,4}\text{-H}_j$ (mesures VSM 2T).

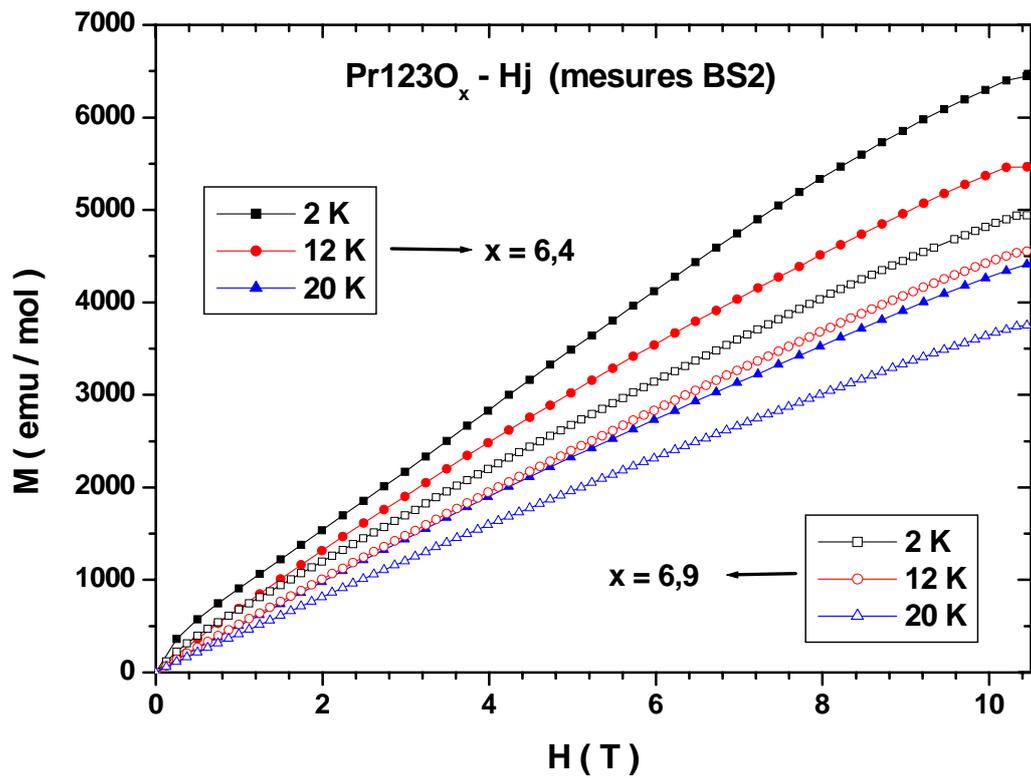


Figure IV. 7 : Aimantation en fonction du champ de Pr123O_x-Hj (x = 6,4 et 6,9 - mesures BS2).

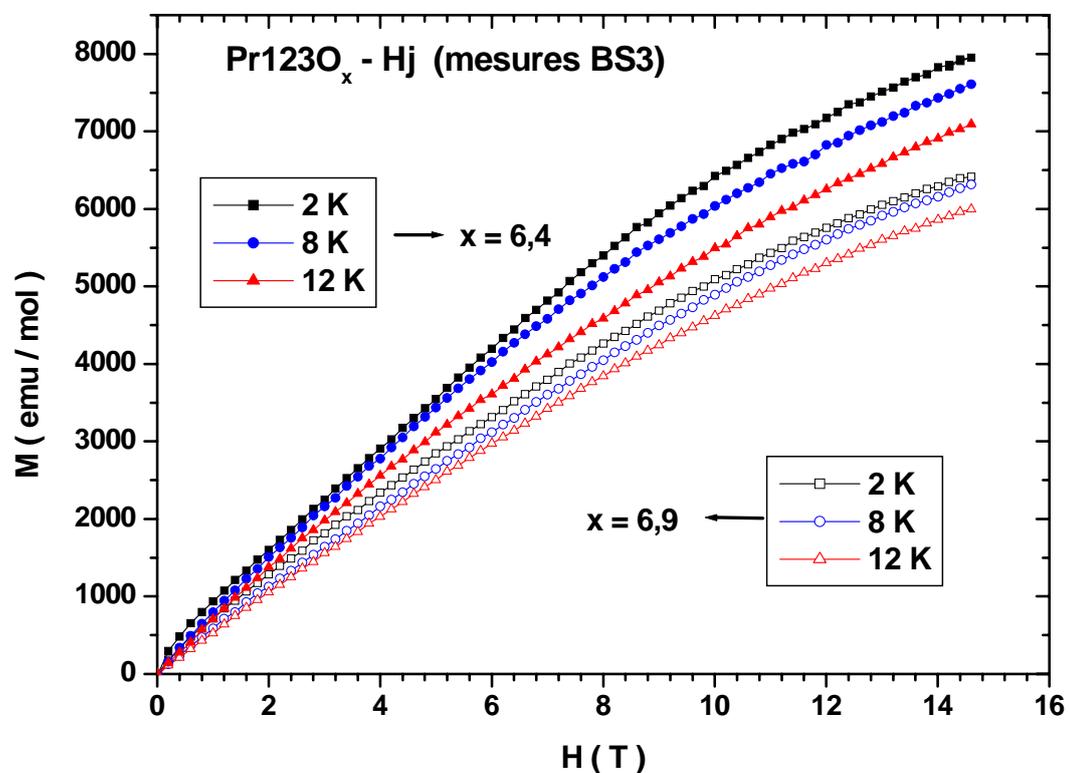


Figure IV. 8 : Aimantation en fonction du champ de Pr123O_x-Hj (x = 6,4 et 6,9 - mesures BS3).

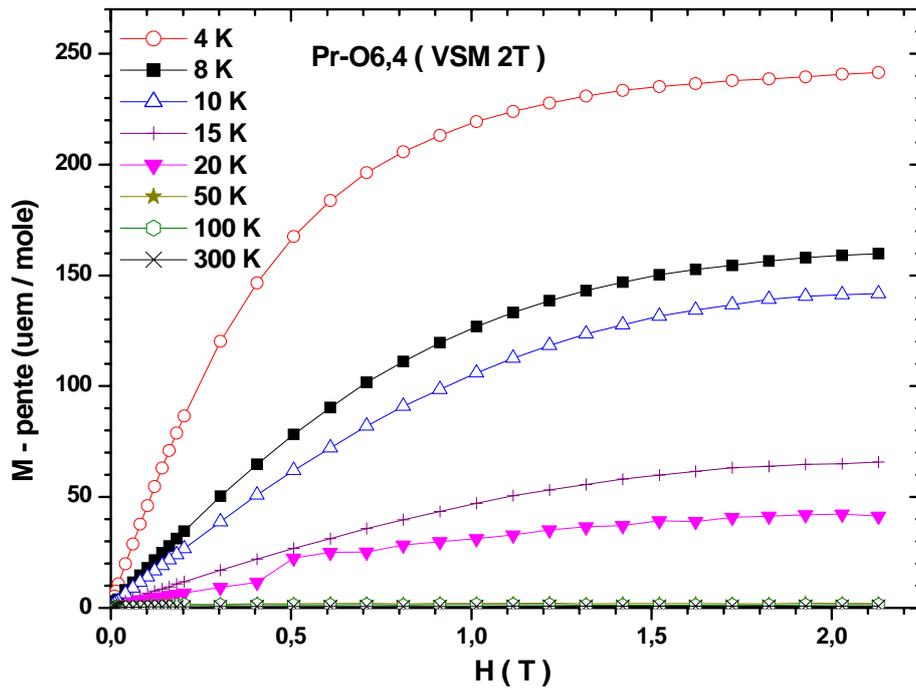


Figure IV.9 : Soustraction de la partie linéaire à hauts champs et apparition d'une saturation partielle.

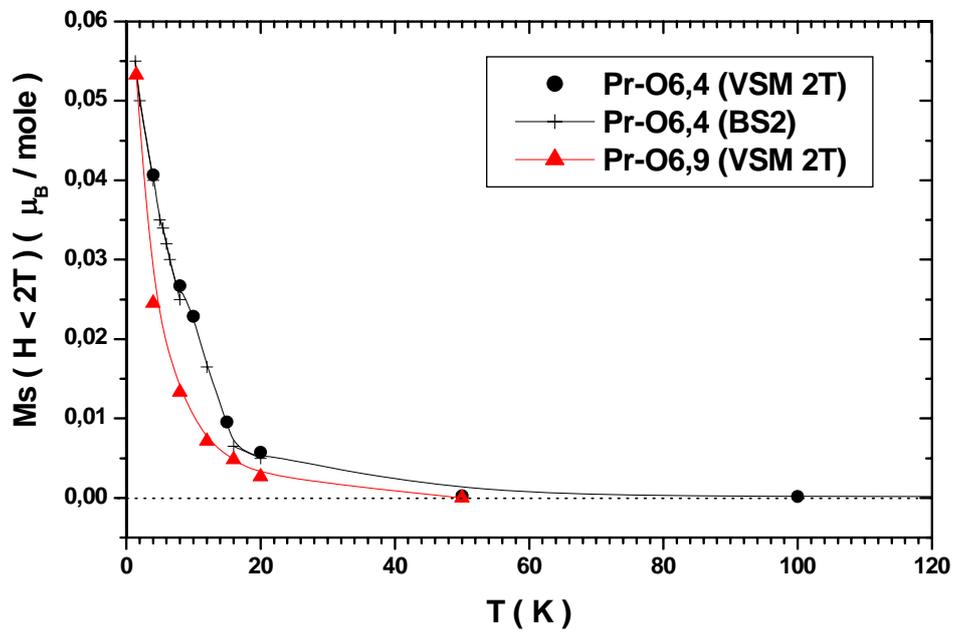


Figure IV.10 : Variation de M_s en fonction de la température à $H = 2 \text{ T}$ pour Pr-Hj.

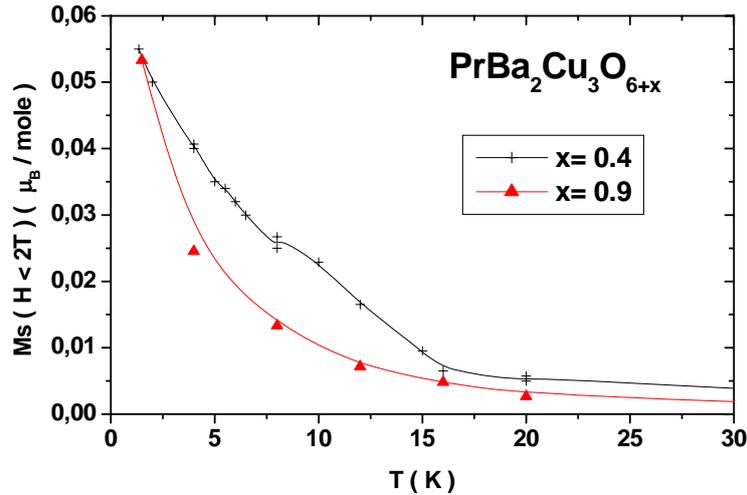


Figure IV.11 : Détail de M_s à basse température pour les deux échantillons Pr-Hj.

Les mesures de $\chi(T)$ à différents champs entre 2 et 8 tesla montrent une diminution de T_N en fonction du champ. Ils révèlent aussi sur les courbes des dérivées une anomalie indépendante du champ à 5 K. Les températures d'ordre AF extraite des courbes de la dérivée nous ont permis de tracer la variation de $\Delta T_N = T_N(H) - T_N(0)$ en fonction du champ.

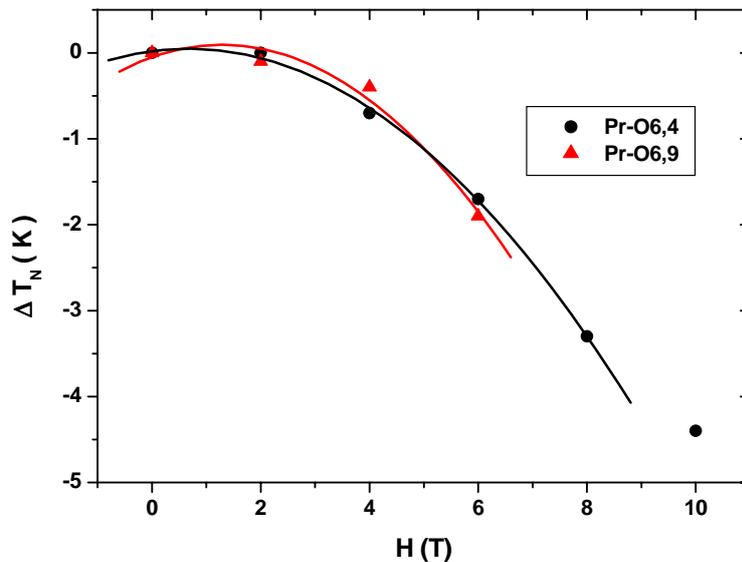


Figure IV. 12 : Variation de $\Delta T_N = T_N(H) - T_N(0)$ en fonction du champ (Pr123-Hj).

D'après les résultats de l'analyse MEB et la microsonde, une substitution de Pr/Ba avec un excès de 11% de Pr a été observé dans les échantillons Pr123-Hj ce qui influence les propriétés magnétiques. Pour vérifier nos hypothèses quant à l'origine de la remonté de $\chi(T)$ à basse température et la partie paramagnétique en dessous de $T_N(\text{Pr})$ ainsi que la partie ferromagnétique qui se manifeste en dessous de 40 K et si la substitution Pr/Ba joue un rôle important dans ces dernières, nous avons effectué une analyse similaire sur un l'échantillon Pr-Col élaboré dans des conditions destiné à éviter la substitution et la décomposition spinodale Pr/Ba.

IV. 1. 2. Influence du taux de substitution Pr/Ba (Pr123-Col)

↳ Susceptibilité magnétique

Pour les échantillons Pr123-Col, qui présentent peu de substitution Pr/Ba, les mesures de susceptibilité ont été effectuées sur BS2 à deux valeurs de champ : 0,2 et 2T en régime F.C sur toute la gamme de température. Sur la figure IV.13 on peut voir pour les deux états d'oxydation (Pr123-O₇ et Pr123-O_{6,48}) des T_N(Pr) à 19 K et 12K respectivement. Ces températures sont supérieures à celles trouvées dans les céramiques Pr123-Hj. Elles sont proches des valeurs trouvées sur des monocristaux [Boothroyd97]. On remarque aussi la remonté rapide de χ en dessous de T_N.

Pour voir le détail à basse température à plus faibles champs, des mesures de susceptibilité en régime FC (montée et descente) après un ZFC, sur le SQUID ont été effectués. Pour un champ de 0,005 T on montre sur la figure (IV.14, 15) l'inverse et la dérivée de χ pour les deux états d'oxydation : PrO₇, PrO_{6,48} ainsi que la pastille oxygénée qui est destinée aux mesures de chaleur spécifique (voir détail chapitre III). En plus de T_N(Pr), on distingue clairement dans les deux états d'oxydation une autre anomalie à T*~12 K qui contrairement à celle observée dans Pr-Hj présente une hystérésis en dessous de T*. Ceci est en accord avec les mesures de Uma et al [Uma98], qui observent dans les mesures de chaleur spécifique une hystérésis à 13,5 K sur un monocristal Pr123-O₇ avec une T_N(Pr)= 17 K. Par ailleurs on peut remarquer que cette hystérésis disparaît dans la pastille traitée au four (chapitre III), ce qui montre clairement que le mode de traitement influe beaucoup sur les propriétés magnétiques du composé.

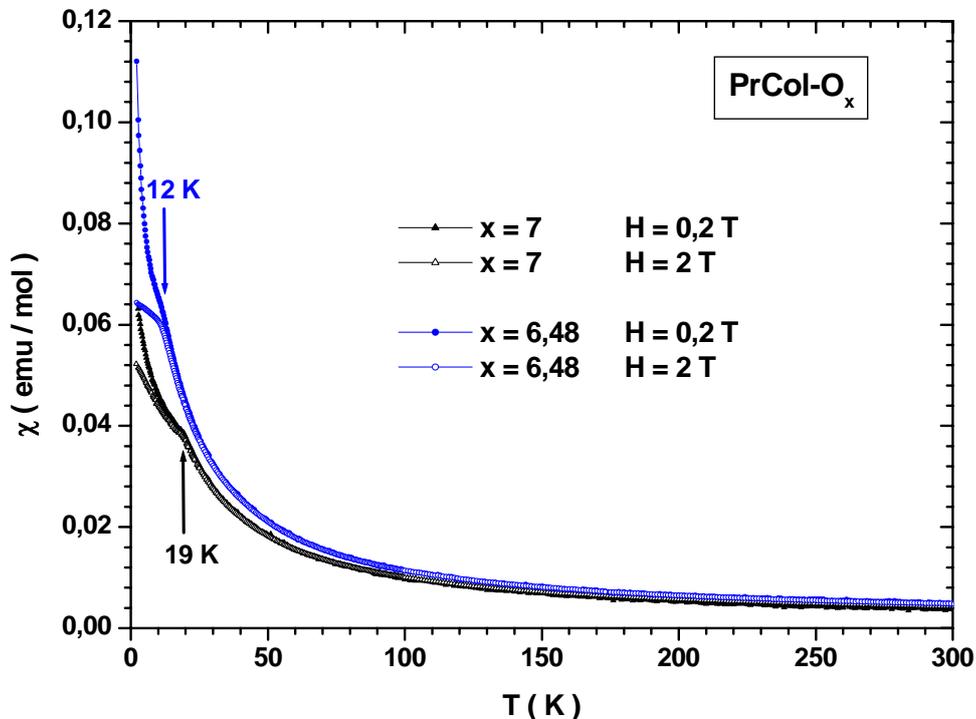


Figure IV. 13 : Variation de la susceptibilité en fonction de la température des échantillons Pr123-Col (mesures BS2).

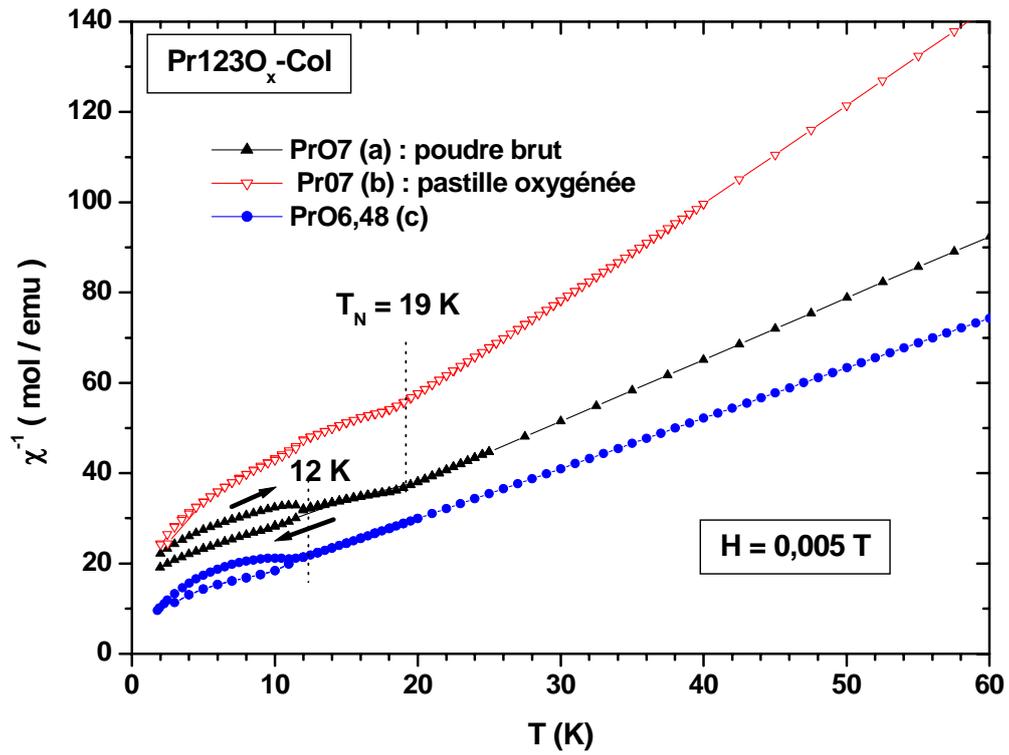


Figure IV. 14 : Variation de l'inverse de la susceptibilité pour les composés Pr123-Col (mesures SQUID).

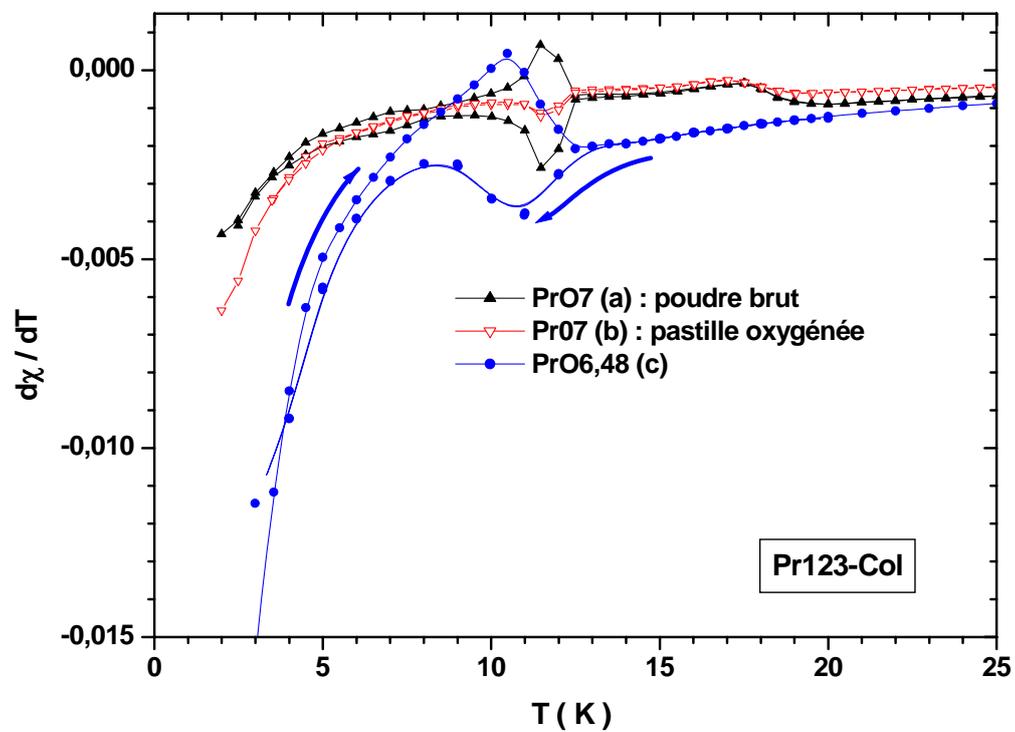


Figure IV. 15 : Variation de la dérivée de la susceptibilité en fonction de la température des échantillons Pr123-Col (mesures SQUID).

L'ajustement à la loi C-W de la susceptibilité à haute température ($T > 40$ K) pour $H = 0,2$ T (figure IV-16) donne les valeurs dans le tableau ci-dessous :

PrBa₂Cu₃O_{6+x}-Col	T_N (K)	χ_o (emu/mole)	C (emu.K/mol)	θ_p (K)
x = 0,98 (a)	19,0	0,0013 (2)	1,06 (2)	-8,0
x = 0,48 (c)	12,0	0,0011 (2)	1,07 (2)	-4,0

Tableau IV. 3 : Températures d'ordre AF des ions Pr et constantes d'ajustement de $\chi(T)$ à l'équation de la loi C-W modifiée pour $T > 40$ K dans les Pr123-Col.

La valeur du moment effectif obtenue à partir des valeurs de C est **2,91 μ_B** . Cette valeur est inférieure à celle trouvée dans Pr123-Hj, mais compte tenu de l'excès de Pr $\sim 1,13$ observé dans cet échantillon, la constante de Curie serait ramenée à $C = 1,15/1,13 = 1,017/\text{Pr}$ ce qui donnerai une valeur du moment de **2,85 μ_B** . Ceci est en accord avec la majorité des valeurs trouvées en littérature. Nous verrons plus tard que le fait que cette valeur soit inférieure à celle de l'ion libre de Pr^{3+} est plutôt lié à l'effet du champ cristallin et non à la valence 4+ ou mixte du praséodyme.

Comme pour les échantillons Pr-Hj, à basse température et à $T < T_N(\text{Pr})$ la susceptibilité est bien ajusté à une loi C-W (figure IV-17), les constantes des ajustements sont données dans le tableau IV.4 ci-dessous :

PrBa₂Cu₃O_{6+x}-Col	χ'_o (emu/mole)	C' (emu.K/mol)	θ'_p (K)
x = 0,98 (a)	0,025	0,349	-0,46
x = 0,48 (c)	0,050	0,162	-6,47

Tableau IV. 4 : Résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W : $\chi'_o + C'/(T-\theta'_p)$ pour $T < T_N$.

Les valeurs obtenues sont non seulement du même ordre de grandeur que celle de Pr123-Hj, mais aussi présentent la même variation en fonction de l'oxygène. Le double fait que ce paramagnétisme apparaisse dans cet échantillon qui présente très peu de substitution Pr/Ba et que la constante C' augmente avec le taux d'oxygène confirme donc la deuxième hypothèse faite pour Pr123-Hj qui consiste à attribuer ces centres paramagnétiques aux cuivres (1) des chaînes CuO. Nous rejetterons ainsi sans hésitation la première hypothèse qui consiste à les attribuer aux ions Pr dans les sites Ba.

Nous vérifierons pour la suite du coté des mesures d'aimantation les autres constatations faites sur Pr123-Hj, telle l'existence de la partie quasi-ferromagnétique, sa provenance, est – elle liée à la substitution Pr/Ba ? ..etc.

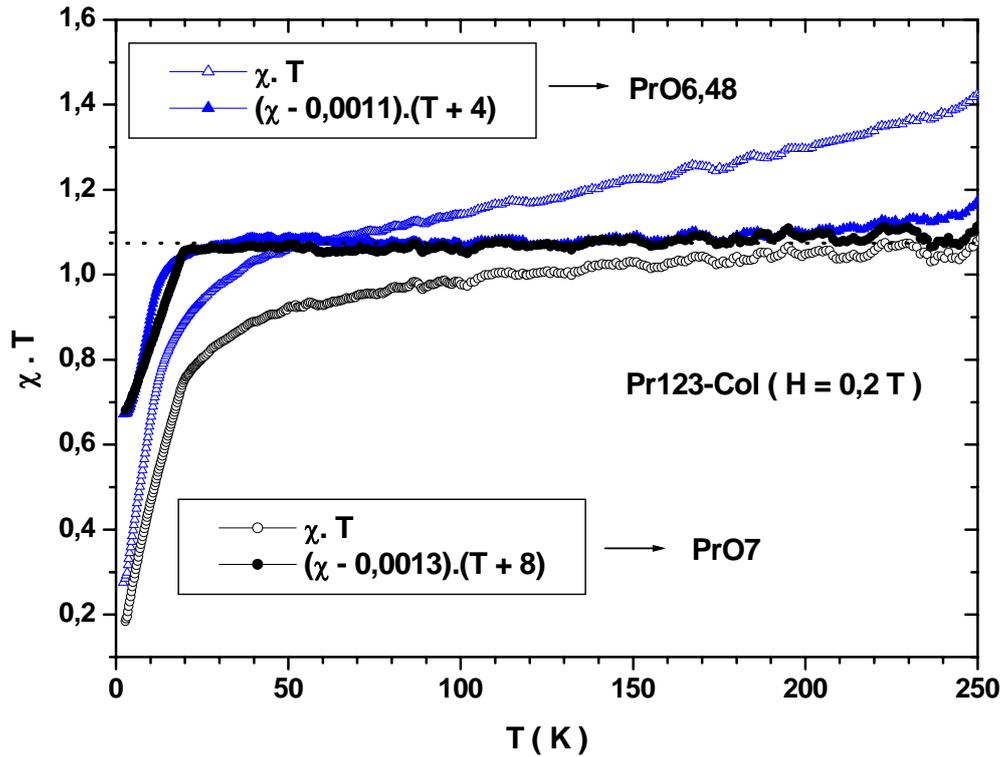


Figure IV. 16 : Ajustement de $\chi(\text{Pr123-Col})$ à la loi C-W pour $T > 40 \text{ K}$.

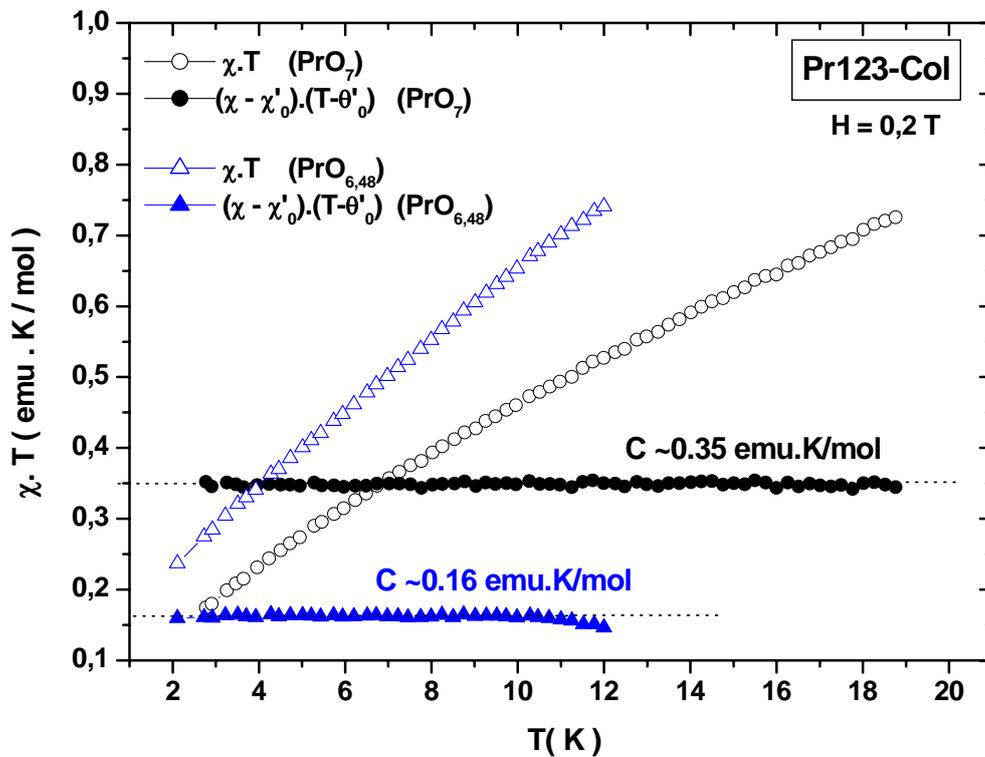


Figure IV. 17 : Ajustement de $\chi(\text{Pr123-Col})$ à la loi C-W pour $T < T_N$.

↳ Aimantation de Pr-Col

Les mesures d'aimantation sur BS2 faites à différentes température allant de 1,5 à 300 K sont représentées sur la figure IV-18. Comme on peut constater la saturation n'est pas atteinte de même que pour Pr123-Hj. La linéarité des $M(H)$ à haute température, laisse place à une courbure à basse température. Une analyse similaire à celle faite sur Pr123-Hj qui consiste à soustraire la pente de la partie linéaire à haut champ révèle une saturation M_s qui dépend de la température (figure IV.18). Exactement comme pour Pr123-Hj, la variation de M_s montre qu'elle apparaît en dessous de 40 K, augmente en dessous et qu'elle s'annule à $T > 50K$ (figure IV.19).

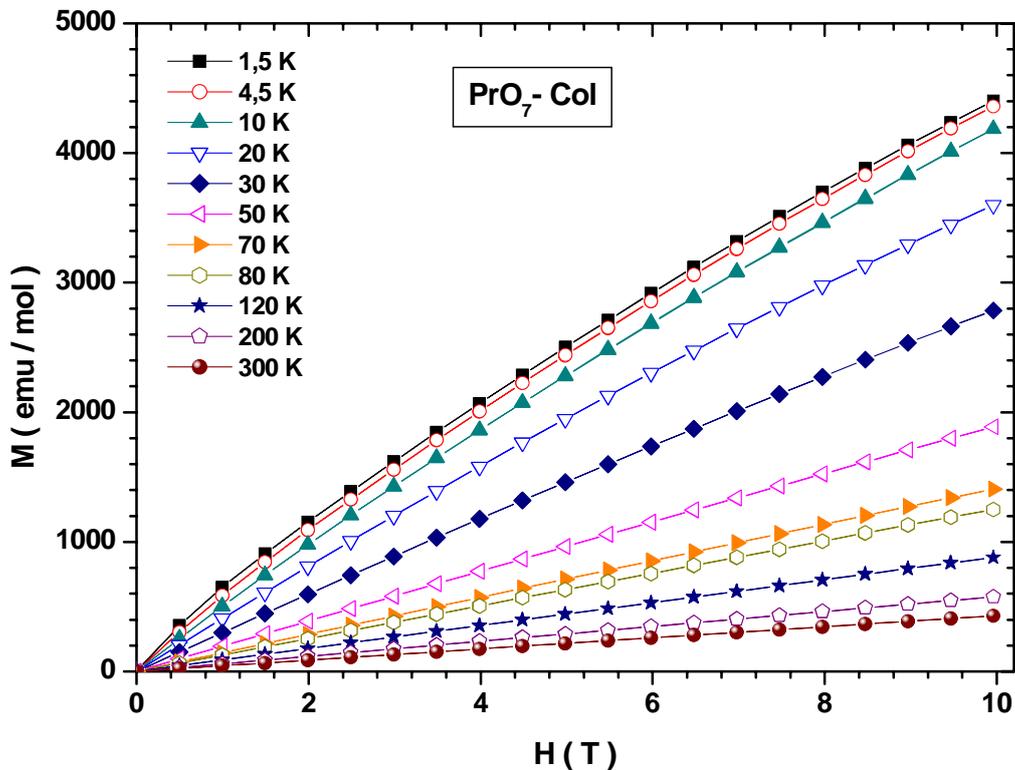


Figure IV. 18 : Aimantation en fonction du champ de PrO₇-Col (mesures BS2).

Le fait que cette partie ferromagnétique, qui pousse en dessous de 40 K, soit aussi présente dans cet échantillon montre que c'est un phénomène intrinsèque, c'est-à-dire qu'il ne peut être lié au magnétisme d'une phase parasite ; nous rajouterons à cet argument l'ordre de grandeur de cette contribution.

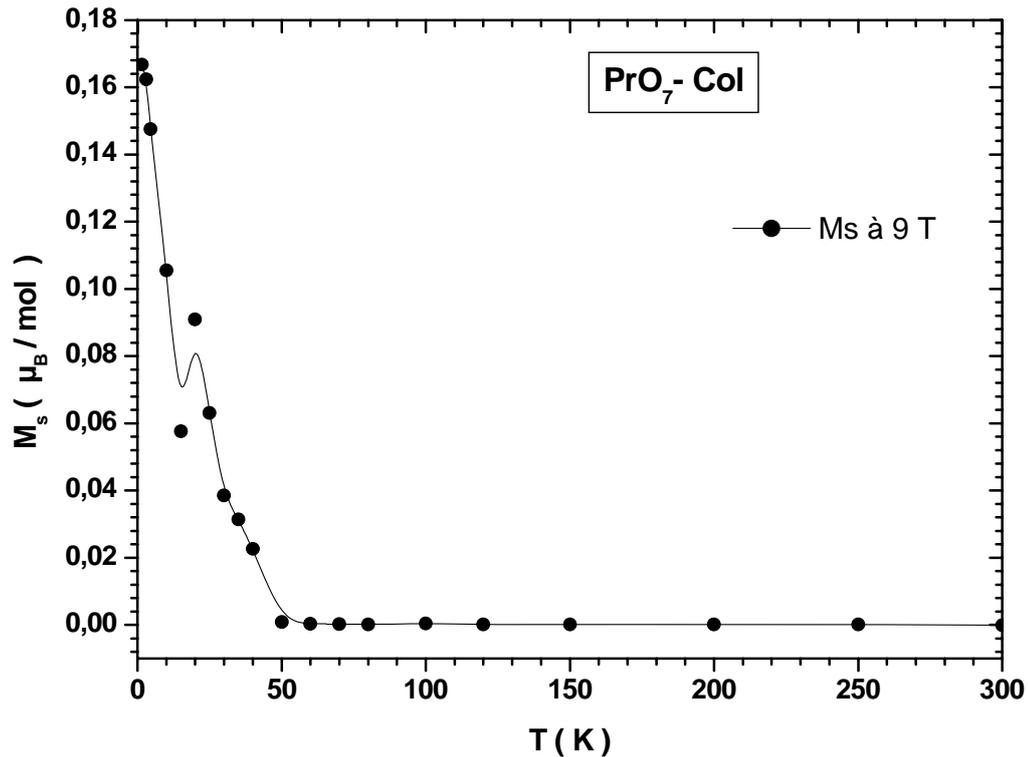


Figure IV. 18-bis : Variation de M_s en fonction de la température à $H = 9$ T pour PrO7-Col.

D'après les résultats obtenus des échantillons Pr123-Hj et Pr123-Col, nous pouvons conclure que le magnétisme des Cu(1) des chaînes est bien particulier dans ce système. Justement pour les chaînes de cuivre, comme on trouve un moment rigoureusement constant, on peut penser à des clusters (bouts de chaînes) ferromagnétiques dont le nombre augmente avec l'oxygène.

D'ailleurs, ceci peut expliquer une constante de Curie importante malgré peu de centres paramagnétiques.

En ce qui concerne l'apparition de la température $T^* < T_N(\text{Pr})$ qui est liée à une réorientation de spin des Cu(2) [Boothroyed97], on voit qu'elle est dépendante du mode d'élaboration influe. C'est pourquoi nous vérifierons dans ce qui suit ces effets dans trois échantillons élaborés avec une procédure différente.

IV. 1. 3. Influence de la méthode d'élaboration (Pr123-AE, Pr123-Lep)

Dans le système Pr123, la méthode d'élaboration et l'atmosphère ont un effet sensible sur la structure du matériau obtenu : l'emplacement des atomes, notamment Pr, Ba ; la diffusion de l'oxygène et son taux, sa distribution sur les sites des chaînes : O(1) ou O(5) et sur les sites O(2), O(3) au niveau des plans CuO_2 . Pour vérifier ces effets sur les propriétés magnétiques, nous avons comparés entre les échantillons **Pr123-O₇** élaborés avec deux procédures à savoir la méthode normale (montée et descente lente au four) et par trempe à l'air (voir chapitre III). Pour rappel, la trempe sert à éviter la substitution et la décomposition spinodale Pr/Ba, mais elle a aussi pour conséquence une distribution différente de l'oxygène sur ses quatre sites. La susceptibilité sous un champ de 2T de trois échantillons : PrAE-T : obtenu par trempe, PrAE-N et Pr-Lep : obtenus par la voie normale, est représentée sur la figure IV.19. La détermination des T_N à partir des points d'inflexion des dérivées (figure IV.20) nous permet de constater, de part le fait que la $T_N(\text{Pr})$ des échantillons Pr-AE (18 et 17K) soit plus élevée que celle de Pr-Lep (14K), l'existence de $T^* \sim 12\text{-}13\text{ K}$ uniquement pour les deux Pr-AE. Comme pour l'échantillon Pr-Col, la grande T_N peut s'expliquer par la faible substitution Pr/Ba dans PrAE-T mais le fait qu'elle soit aussi élevée pour PrAE-N, qui a été retraits par voie normale, veut dire que le traitement n'a pas eu d'effet sur l'échantillon fabriqué. De plus il a un taux d'orthorhombicité supérieur à celui de Pr-Lep, ce qui indique un faible taux de substitution Pr/Ba. Par ailleurs, nous constatons que T^* n'apparaît pas dans Pr-Lep comme pour Pr-Hj.

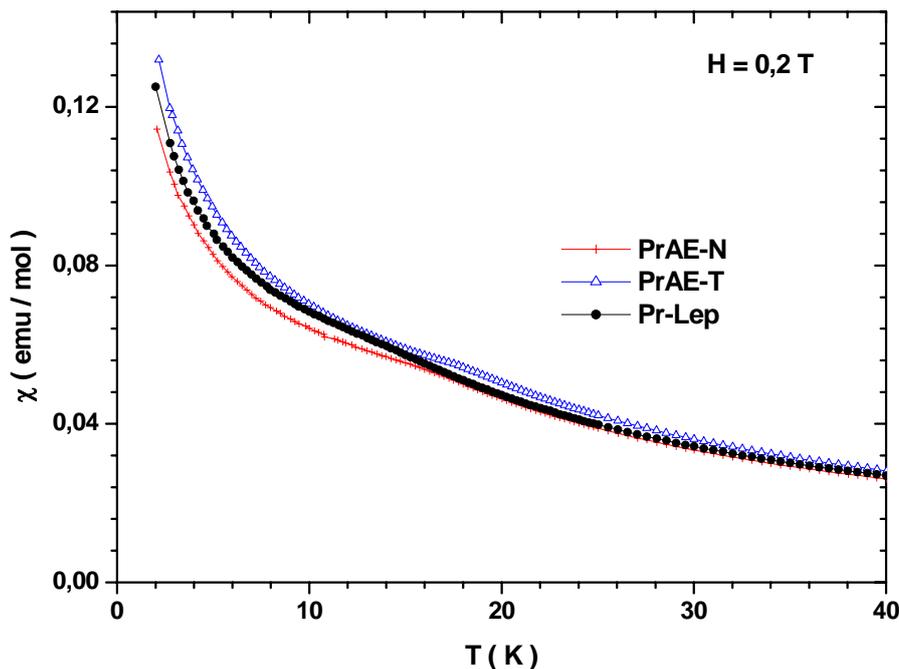


Figure IV. 19 : Susceptibilité des échantillons Pr-AE et Pr-Lep (mesures BS2).

Il est donc clair que le mode d'élaboration a un effet notable sur la microstructure de l'échantillon obtenu ce qui se répercute sur les sous réseaux magnétiques susceptibles de se former.

Les résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W à haute température ($T > 40\text{K}$) et basse température ($T < T_N$) sont rassemblés dans les tableaux 5 et 6 respectivement.

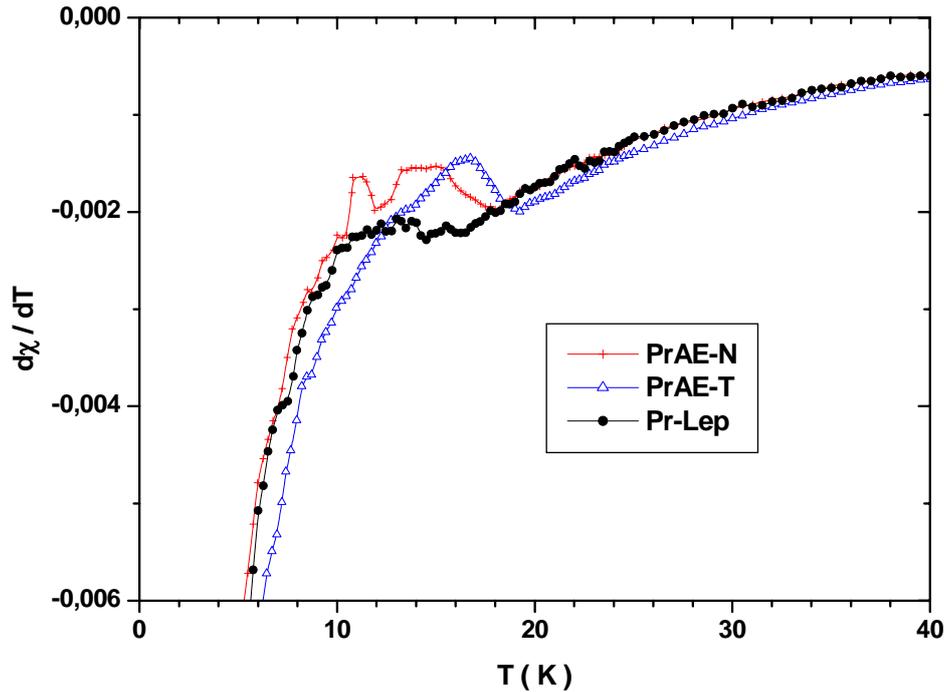


Figure IV. 20 : Dérivée de la susceptibilité des échantillons Pr-AE et Pr-Lep (détail à basses températures).

Les constantes de Curie obtenues montrent qu'il n'y a pas une grande différence entre les échantillons oxygénés. Aussi, nous pouvons constater d'après les résultats de tous les échantillons, que les constantes de Curie des échantillons qui ont peu de substitution Pr/Ba sont plus faibles. Toutefois, il ne faut pas oublier que ces constantes dépendent de plusieurs facteurs, entre autres le taux d'oxygène qui n'est pas tout à fait le même pour ces échantillons. Une mesure du taux d'oxygène et celui de la substitution Pr/Ba, nous permettrait d'évaluer exactement ces constantes.

Echantillon	T_N (K)	χ_o (10^{-4} emu/mole)	C (emu.K/mol)	θ_p (K)
Pr-Lep	14	8,07	1,045	-1,0
PrAE-T	18	15,00	0,98	+2,5
PrAE-N	17	18,00	0,91	+3,0

Tableau IV. 5 : Températures d'ordre AF : T_N (Pr) et constantes d'ajustement de $\chi(T)$ à la loi C-W pour $T > 40$ K dans Pr123-AE et Pr123-Lep.

Pour les basses températures, les valeurs obtenues sont en accord avec celles obtenues pour les échantillons Pr123-O₇ précédents.

Echantillon	χ'_o (emu/mole)	C' (emu.K/mol)	θ'_p (K)
Pr-Lep	0,035 (3)	0,43 (3)	-3,2 (3)
PrAE-T	0,030 (2)	0,50 (1)	-3,0 (2)
PrAE-N	0,033 (2)	0,39 (5)	-3,0 (5)

Tableau IV. 6 : Résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W pour $T < T_N$ dans Pr123-AE et Pr123-Lep.

IV. 1. 4. Conclusion sur le magnétisme de Pr123

- concernant l'ordre AF du praséodyme :

Le fait que la température d'ordre AF des ions Pr soit élevée d'un ordre de grandeur par rapport à celle des ions TR dans TR123 indique déjà que la nature de l'échange entre les ions Pr^{3+} et TR^{3+} n'est pas la même dans les deux systèmes Pr123 et TR123 respectivement. Le même phénomène survient dans les oxydes de ces terres rares : dans les oxydes de Pr, à savoir Pr_2O_3 , PrO_2 , Pr_6O_{11} , et contrairement aux autres oxydes TRO_3 la température d'ordre AF des ions Pr^{3+} ou Pr^{4+} est grande, de l'ordre de 14 K (figure IV.20), c'est-à-dire comparable à celle du système Pr123. Comme l'environnement de Pr est semblable [Boothroyd01], nous pouvons penser à une forte interaction Pr-O-Pr surtout qu'on a démontré un recouvrement des orbitales Pr-4f et O-2p dans les plans CuO_2 dans Pr123. Le moment effectif par contre est faible dans les deux systèmes, de l'ordre de 2,5 et $2,9\mu_B$ dans Pr123. Cet abaissement du moment par rapport à celui de l'ion libre Pr^{3+} n'est pas dû à la valence mixte du Pr comme a été suggéré dans les premières études, mais à l'effet du champ cristallin que nous verrons plus tard.

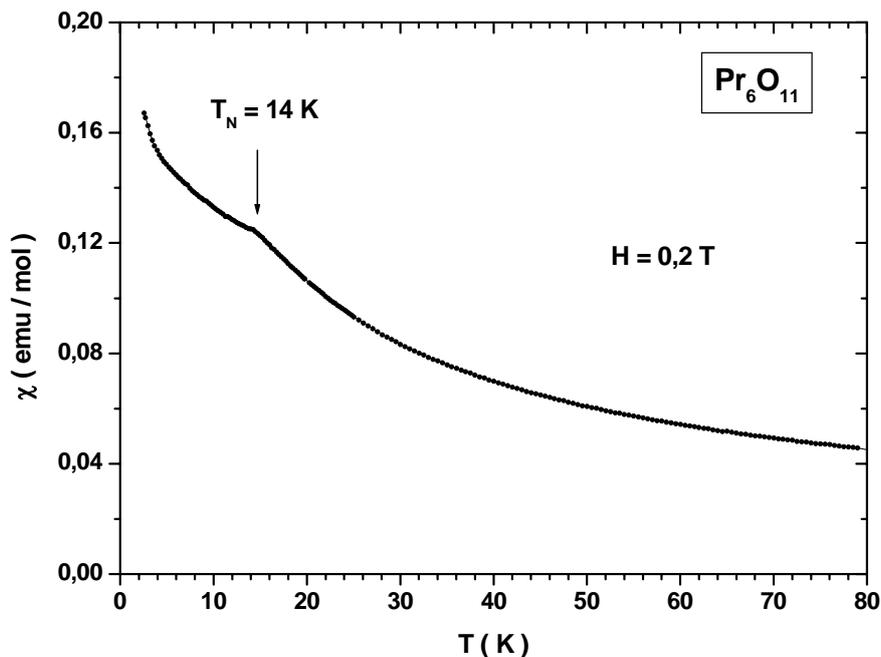


Figure IV. 21 : Susceptibilité d'une poudre Pr_6O_{11} (mise en ordre A.F des ions Pr à 14 K).

Par ailleurs, il est à noter que dans le composé parent Pr_2CuO_4 , les ions Pr ne s'ordonnent pas [Hundley89, Sumarlin95]. Dans ce système il n'y a pas de chaînes de cuivre ?

- concernant la dépendance de $T_N(\text{Pr})$ du taux d'oxygène x

Dans le système Pr123, en plus de la grande valeur de la température d'ordre AF des ions Pr, $T_N(\text{Pr})$ augmente avec le taux d'oxygène. Cette augmentation est plus grande pour les échantillons avec une faible substitution Pr/Ba (figure IV.22). On rappelle que l'introduction de l'oxygène se fait au niveau des chaînes CuO. Ceux-ci sont plus lointains des ions Pr^{3+} dans la maille que les plans CuO_2 . La question se pose alors sur la nature du couplage entre les ions du praséodyme ?

De plus, d'après une étude de Yang et al [Yang92] sur $\text{PrBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-y}$, où $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et l'étude de Li et al [Li93,94] avec $M = \text{Zn}$ et Ga respectivement, on montre que les ions Ni^{2+} et Zn^{2+} qui se substituent préférentiellement sur les sites Cu(2) des plans n'ont pas un gros effet sur la $T_N(\text{Pr})$ contrairement à la substitution des ions Fe^{3+} , Co^{3+} et Ga^{3+} qui se fait sur les sites Cu(1) des chaînes où la diminution de $T_N(\text{Pr})$ est plus grande (exp: $dT_N/dx = -1,2$ K/at.% pour Ga) et semblable à celle en fonction de l'oxygène. Ceci montre que l'ordre des ions Pr est plus affecté par le désordre au niveau des chaînes CuO et précisément du désordre des Cu(1). Contrairement à Pr123, dans les TR123, l'ordre des ions TR^{3+} est plus affecté par la substitution sur les sites Cu(2) [Lin90], ce qui indique la nature différente du couplage dans les deux systèmes.

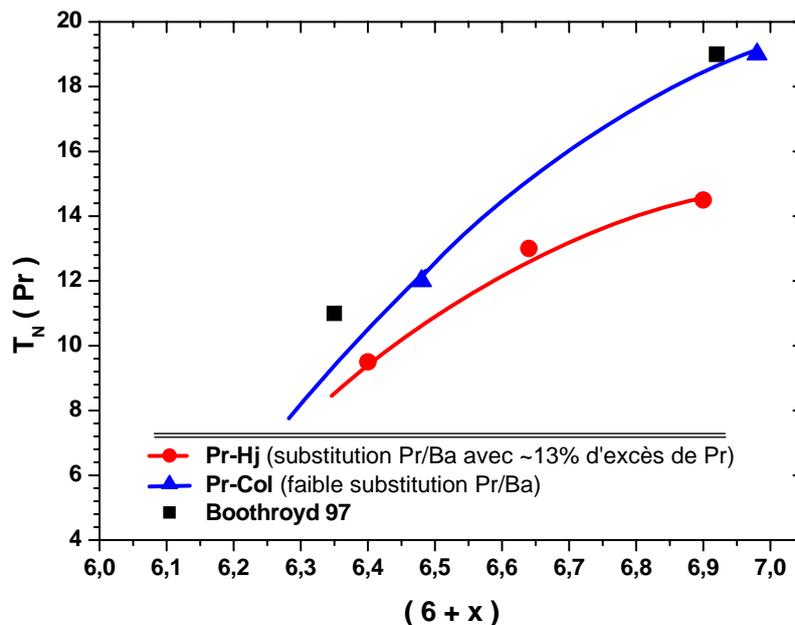


Figure IV. 22 : Variation de la température d'ordre AF des ions Pr en fonction du taux d'oxygène.

Alors si on suppose que le couplage entre les ions Pr^{3+} se fait par l'intermédiaire des oxygènes des plans CuO_2 à travers les orbitales hybrides Pr-4f-O-2p, quel serait le rôle exacte du désordre des Cu(1) sur l'interaction d'échange et sa grandeur ?

D'un autre côté on sait que l'augmentation du taux d'oxygène entraîne une augmentation du nombre de porteurs de charges dans les plans CuO_2 , celle-ci peut être directement liée à l'augmentation de T_N puisque les porteurs de charges et les ions Pr^{3+} se trouvent dans le même plan. En effet, il est clair que la substitution $\text{Pr}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ et celle $\text{M}^{3+}/\text{Cu}(1)^{2+}$ diminue le nombre de porteurs de charges ce qui expliquerait la diminution de la $T_N(\text{Pr})$ qui est du même ordre de grandeur que l'abaissement dû à l'oxygène.

- Orthorhombicité et $T_N(\text{Pr})$

Non seulement T_N dépend du taux d'oxygène x mais aussi de la substitution Pr/Ba. Cette dernière entraîne une diminution du taux d'orthorhombicité (figure IV.23). On remarque une diminution de la T_N qui ressemble à celle observée dans le système $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ [Luo00, Hwang01] et $\text{PrBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ [Ku00] (figure IV.24). Plusieurs études ont montré que la substitution $\text{Pr}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ faisait introduire des oxygènes dans les sites O(5) selon l'axe a au niveau des chaînes de cuivre (balance de la charge), ce qui entraîne une perturbation au niveau de ces chaînes CuO et du magnétisme des cuivres Cu(1). Ceci est une deuxième preuve de l'étroite relation entre ces derniers et l'ordre des ions Pr^{3+} . D'un autre côté et comme on peut le remarquer dans les deux systèmes précédents on a une diminution du nombre de porteurs de charges avec x . En effet le remplacement d'un ion divalent par un ion trivalent dans $\text{Pr}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ ou $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ fait introduire un électron supplémentaire par maille donc un trou en moins, ce qui peut être directement lié à la diminution de T_N .

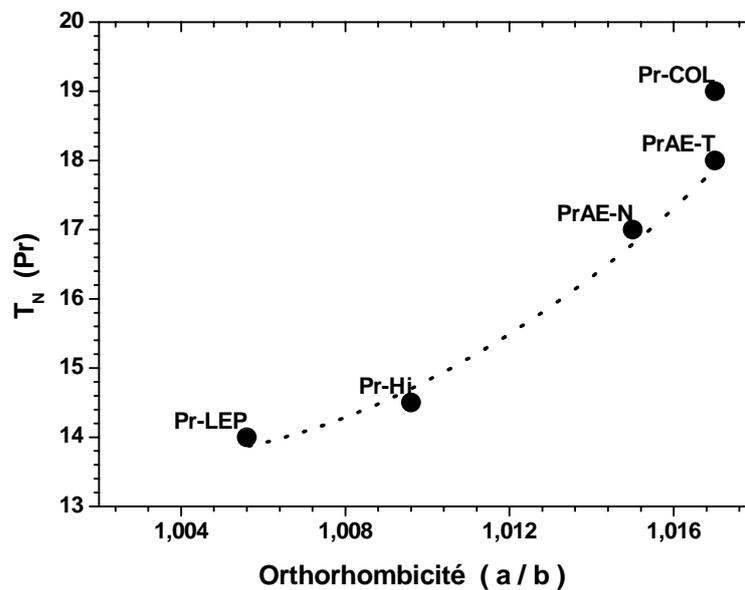


Figure IV. 23 : Variation de T_N en fonction du taux d'orthorhombicité dans nos différents échantillons Pr123-O₇.

La similitude de la variation de T_N dans ces systèmes (figure IV.24) conforte la thèse de la dépendance de la température d'ordre AF, T_N du nombre de porteurs de charges.

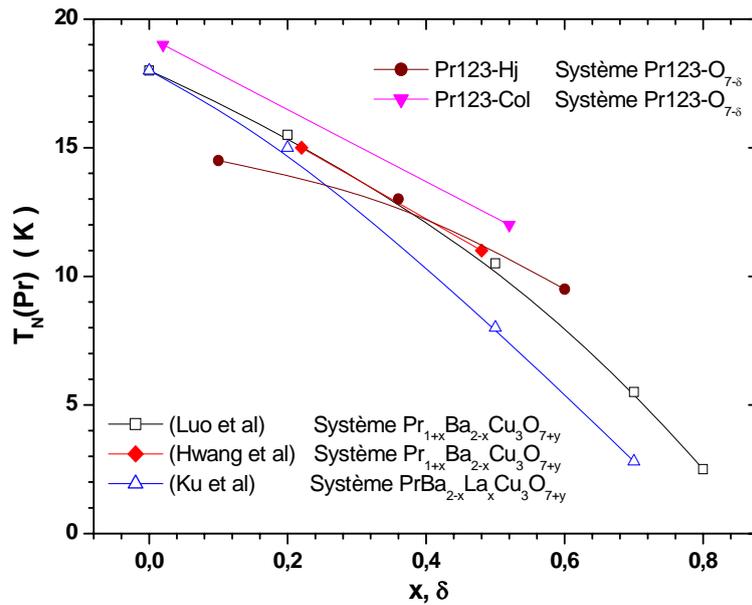


Figure IV. 24 : Variation de $T_N(\text{Pr})$ dans les différents systèmes substitués.

- Concernant le magnétisme des cuivres Cu(1) des chaînes et les cuivre Cu(2) des plans dans le système Pr123 :

A propos des Cu(2) dans les plans CuO_2

Dans Pr123, il est à noter qu'à haute température, les ions Cu(2) sont ordonnés quelque soit le taux d'oxygène, à des températures $T_{N1}(\text{Cu}(2))$ peu dépendantes de ce taux. D'abord la température d'ordre pour Pr123- O_6 , entre 325 et 350K [Cooke90, Boothroyd97, Felner89] est légèrement inférieure à celle observée dans Y123- O_6 ($T_{N1} \sim 500\text{K}$) [Rossat-Mignod88, Tranquada88]. Comme pour Nd123, cette diminution peut être attribuée à la réduction du couplage entre les ions Cu^{2+} dans les bicouches CuO_2 à cause du grand rayon ionique de la terre rare [Brecht99]. En effet une récente étude de diffraction de neutrons inélastiques [Boothroyd05] montrent que la constante d'échange $J_{//}$ entre les Cu(2) dans les plans CuO_2 (ab) pour un échantillon Pr123- $\text{O}_{6,2}$ est la même que celle d'un échantillon Y123- $\text{O}_{6,2}$ (de l'ordre de 120meV); par contre la constante entre deux bicouches CuO_2 : J_{\perp} , elle est deux fois supérieure dans Y123(10-13meV) [Reznik96, Hayden96, Boothroyd05] à celle de J_{\perp} dans Pr123- $\text{O}_{6,2}$ (5,5meV) [Boothroyd05].

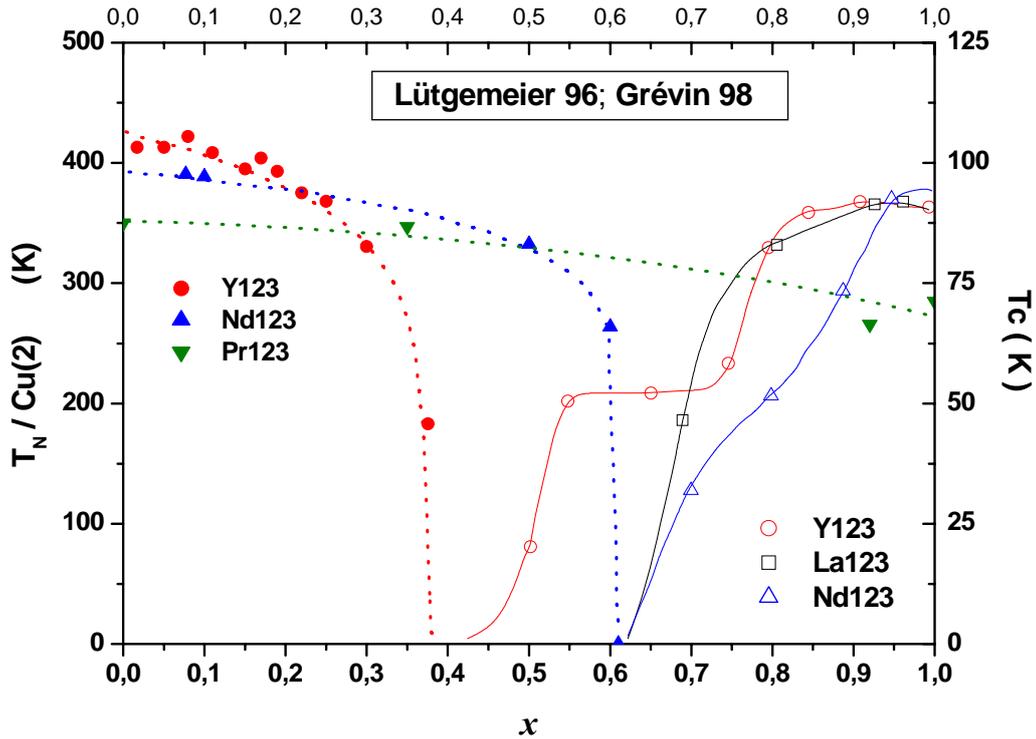


Figure IV. 25 : Diagramme de phase des TR123-O_{6+x} d'après Lütgemeier96 et Grévin98.

Remontée de $\chi(T)$ en dessous de $T_N(\text{Pr})$, anomalies à basses températures

Nous avons pu remarquer d'après notre étude sur les différents échantillons Pr123 que la remontée du χ en dessous de $T_N(\text{Pr})$ est une propriété intrinsèque, c'est-à-dire qu'elle n'est pas due aux imperfections du réseau telle la substitution Pr/Ba. L'ajustement de $\chi(T)$ avec une loi C-W en dessous de $T_N(\text{Pr})$ indique qu'il reste des centres paramagnétiques en dessous de cette température. L'ordre de grandeur des constantes obtenues à partir des ajustements, nous suggère de les attribuer aux cuivres Cu(1) dans les chaînes.

En ce qui concerne la contribution quasi-ferromagnétique observées en dessous de $\sim 40\text{K}$ dans nos échantillons Pr123, il est fort probable qu'elle soit due aux chaînes de cuivres qui commencent à s'ordonner en dessous de cette température. En effet, ceci nous rappelle l'ordre AFII observé par Kadowaki et al dans $\text{Y123-O}_{6,35}$ [Kadowaki88] qui est engendré par les moments des cuivres Cu(1). La transition AFI-AFII est justement observée à 40 K.

De même dans les composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{M}_z\text{O}_{6+x}$ avec $\text{M} = \text{Al}^{3+}/\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$, où les ions M^{3+} se substituent dans les sites Cu(1). Les auteurs dans [Brecht95] proposent un couplage ferromagnétique entre Cu(1)-Cu(2) proches voisins, et AF entre Cu(2)-Cu(2). D'un autre côté on montre d'après Brecht et al [Brecht99] que la décomposition spinodale et l'excès $\text{TR}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ comme dans $\text{Nd}_{1+y}\text{Ba}_{2-y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, fait introduire de l'oxygène dans les chaînes, donc les cuivres Cu(1) passent de Cu^{1+} à la valence Cu^{2+} . Ces derniers introduisent un couplage ferromagnétique selon l'axe c impliquant une réorientation des spins Cu(2) et une transition AFI-AFII des cuivres Cu(2) à des températures $T_{N2} < T_{N1}$ (T_{N2} dépend du % de substitution : exp pour 8% d'excès de Nd, $T_{N2}=95\text{K}$ / [$T_{N1} = 385\text{K}$]).

Les anomalies observées entre 12 et 13,25K dans les échantillons Pr123-O₇ à $T < T_N(\text{Pr})$ démontrent une étroite relation entre les sous réseaux du cuivre et du praséodyme [Boothroyd97]. Une fois encore on parle de réorientation des cuivre Cu(2) par rapport à la phase AFI observée à haute température [Boothroyd97] (figure IV.26).

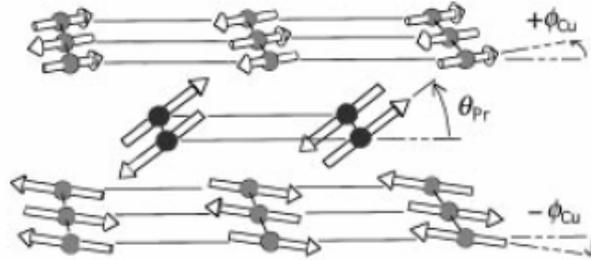


Figure IV. 26 : Structure magnétique AFIII suggéré par Boothroyd et al 97. Les moments Cu(2) sont orientés d'un angle $\pm\phi$ selon (ab) par rapport à la structure AFI. L'angle est orienté par rapport à l'axe c [Boothroyd97].

En ce qui concerne la supraconductivité obtenue dans certains échantillons Pr123 ou la présence de ce qui semble être la trace de celle-ci (comme dans nos échantillon), elle peut être due à des phénomènes locaux : en effet, dans les échantillons de Zou et al [Zou98], il a été montré qu'il y aurait plutôt une substitution $\text{Ba}^{2+}/\text{Pr}^{3+}$, qui restaurerait le nombre de porteurs de charges délocalisées comme dans le cas de la substitution $\text{Ca}^{2+}/\text{Pr}^{3+}$ dans $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c \sim 40\text{K}$) [Norton91]. En ce qui concerne les échantillons élaborés par des méthodes qui évitent la substitution et la décomposition spinodale Pr/Ba et Ba/Pr, il est difficile de quantifier exactement le taux de cette décomposition et il semble qu'elle soit plus ou moins présente distribuée de manière aléatoire et à des degrés différents dans les échantillons. Il est plus probable d'après la multitude d'études que c'est le Pr dans le site Pr qui cause la disparition de la supraconductivité et non la substitution Pr/Ba, surtout que Grévin et al [Grévin00] ont observé une fraction supraconductrice dans leurs échantillons $\text{Pr}_{1,3}\text{Ba}_{1,7}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Cependant elle joue un rôle non négligeable dans la diminution du nombre de porteurs de charge et augmente le caractère isolant des échantillons [Luo00]. Pr123 est donc macroscopiquement isolant, même élaboré sous grandes pressions d'oxygène [Lin01].

Tous ces résultats permettent de conclure en une étroite relation entre les sous réseaux magnétiques du cuivre et du praséodyme dans le système Pr123, avec une interaction totalement différente de celle dans le système TR123.

Afin de comprendre mieux le rôle du praséodyme dans ce système ainsi que le comportement du cuivre en fonction du Pr, il est nécessaire d'étudier le système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

IV. 2. Magnétisme du système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$

Une étude magnétique systématique plus détaillée sur le système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ s'avère nécessaire afin d'étudier le rôle du praséodyme dans le système Pr123. La susceptibilité a été mesurée sous un champ de 2T, en régime F.C pour tous les échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$). Sur la figure IV.27, nous observons l'expulsion du flux avec l'apparition de la supraconductivité pour les échantillons $x \leq 3$. La température critique T_c diminue avec x et s'annule pour $x_{\text{cri}} \cong 0,5$, ce qui est en accord avec la majorité des études faites sur le système oxygéné de façon optimale (O_{7-}) [Koyama94]. La grande largeur de transition observée est liée à deux phénomènes :

- (1) d'abord le grand champ appliqué, 0,2T fait que le flux est facilement piégé, lors du refroidissement, dans les joints de grains et autres imperfections du matériau.
- (2) De plus, on évoque souvent de grandes largeurs de transitions allant de 8-10K pour des champs faibles et ceci même dans les bons monocristaux de ce système [Radousky92]. Cela est souvent attribué au désordre et à la distribution inhomogène du praséodyme dans le matériau. D'ailleurs on obtient souvent des traces d'une double transition soulignant l'existence en même temps de la phase Y123. La petite remontée du χ à basse température (pour l'échantillon $x = 0,3$) peut aussi être une signature de ce désordre.

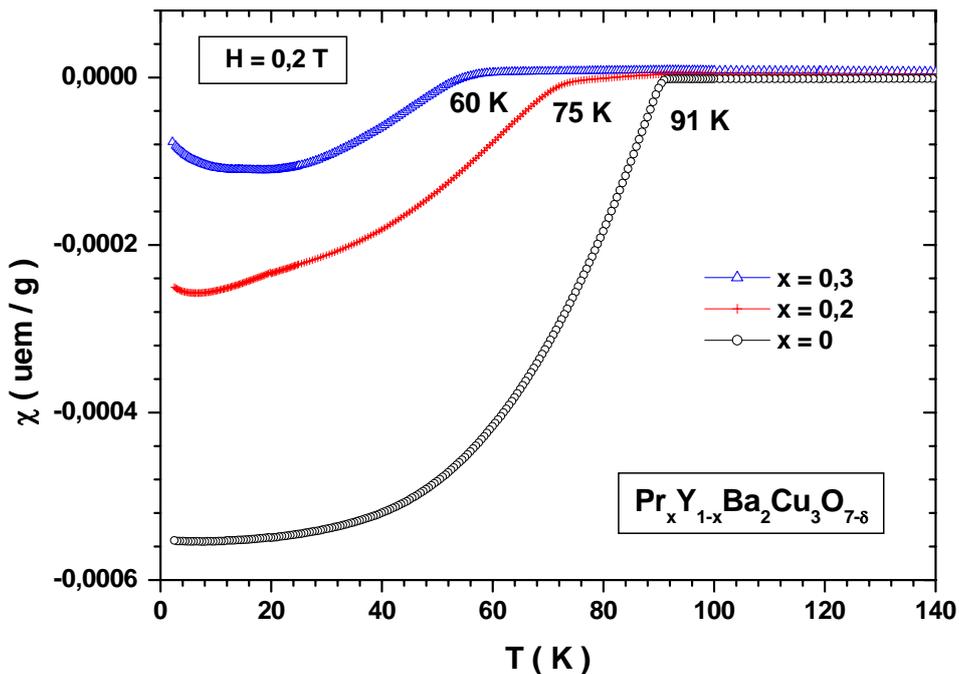


Figure IV. 27 : Susceptibilité des échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) en régime F.C.

Pour les échantillons avec $x \geq 0,5$ la susceptibilité montrée sur la figure IV.28 dénote le caractère isolant et paramagnétique de ces matériaux. Pour ces échantillons et à haute température la susceptibilité est bien ajustée à la loi C-W. On peut remarquer d'après la linéarité des courbes $\chi.T$ au dessus de ~ 100 K (figure IV.29) que les constantes d'ajustement restent indépendantes de la température au dessus de cette température. Les valeurs de ces constantes ainsi que celles des $T_N(\text{Pr})$ sont donnés dans le tableau IV.7. On remarque l'augmentation de C et χ_0 avec x . La variation de ces valeurs en fonction de la concentration du praséodyme x est montrée sur les figures IV.30 et IV.31 respectivement.

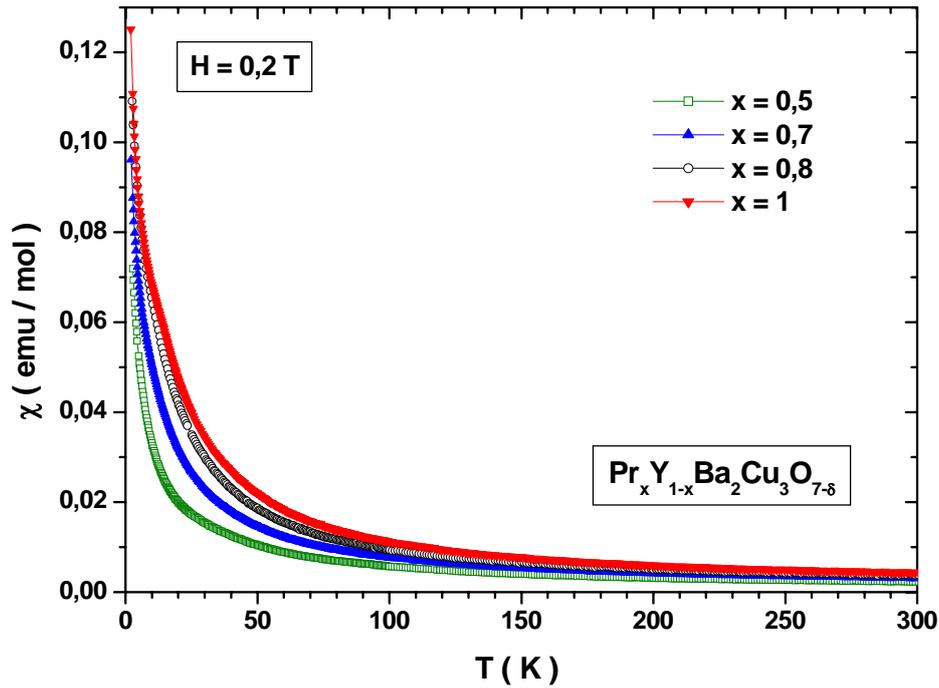


Figure IV. 28 : Susceptibilité des échantillons $Pr_x Y_{1-x} 123$ ($0,5 \leq x \leq 1$) en régime F.C.

La constante C de la pente extraite de l'ajustement linéaire de la courbe (figure IV.30) donne la valeur :

$$C_{Pr} = 1,00 \pm 0,05 \text{ (uem. K / Pr)}$$

Cette valeur est en accord avec celle obtenue par Peng et al [Peng89] et la majorité des études faites sur ce système. On montre aussi d'après une étude sur le composé $Pr_{1,5}Ba_{1,5}Cu_3O_{7,2}$ que malgré l'environnement différent du Pr, la valeur du moment effectif est presque la même : $\mu_{eff} = 2,93 \mu_B/Pr$ ($C_{Pr} = 1.073 \text{ emu.K/mol}$) [Ku99].

$Pr_x Y_{1-x} Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}$ $x =$	$T_c(K)$	$T_N(K)$	χ_o (10^{-4} emu/mole)	C (emu.K/mol)	θ_p (K)
0	91,0	-	3,19	0,0127	-
0,2	75,0	-	-	0,152	-16
0,3	60,0	-	4,52	0,292	-4
0,5	-	-	5,62	0,516	-3
0,7	-	8,5	7,74	0,684	0
0,8	-	12,5	8,71	0,850	-2
1	-	14,0	8,07	1,045	-1

Tableau IV. 7 : Température critique T_c , températures d'ordre AF : $T_N(Pr)$ et constantes d'ajustement de $\chi(T)$ à la loi C-W pour $T > 100$ K dans $Pr_x Y_{1-x} 123-O_{7-\delta}$.

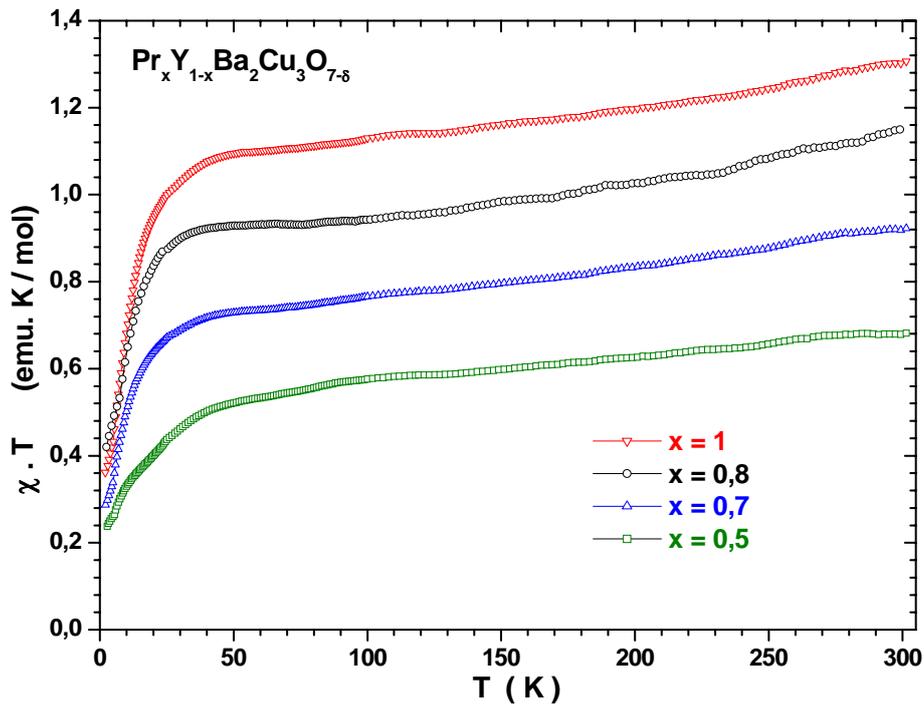


Figure IV. 29 : Courbes $\chi \cdot T$ en fonction de la température pour le système $\text{Pr}_x \text{Y}_{1-x} \text{123-O}_7$ dans la région isolante ($x = 0,5 - 1$).

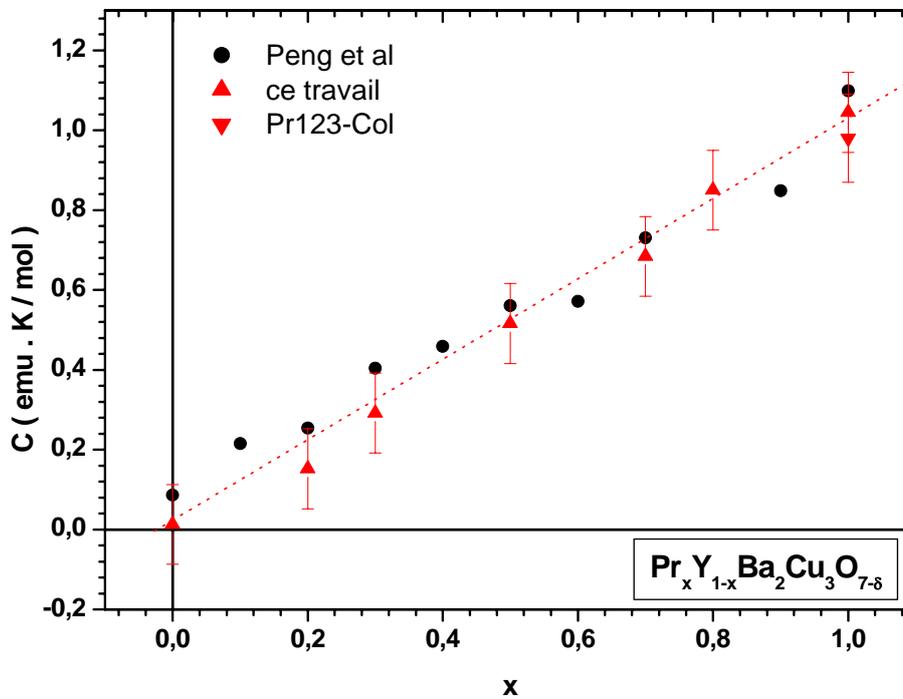


Figure IV. 30 : Constante de Curie en fonction de la concentration de Pr dans $\text{Pr}_x \text{Y}_{1-x} \text{123-O}_7$.

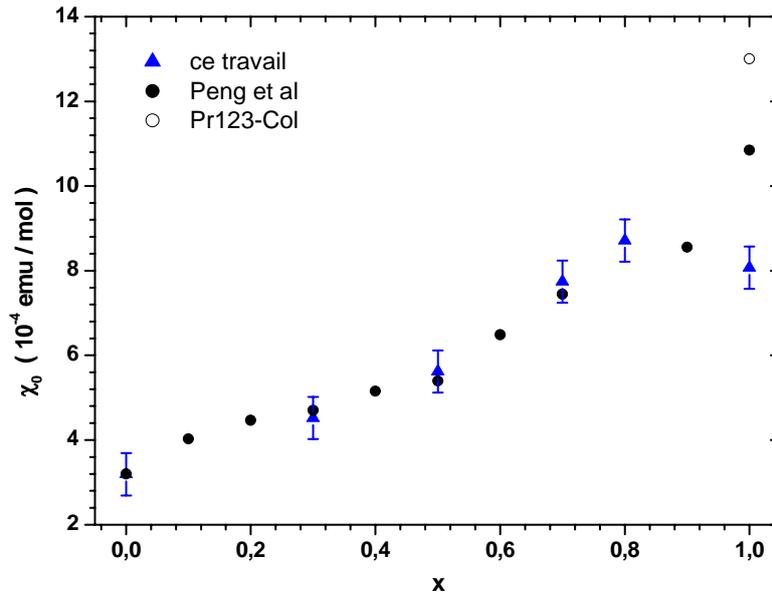


Figure IV.31 : variation de la constante χ_0 en fonction de la concentration de Pr dans $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123-O}_7$.

En ce qui concerne la variation de χ_0 , on remarque qu'elle augmente avec x , cependant pas de façon proportionnelle. Ceci est d'ailleurs constaté par Matsuda et al [Matsuda88] qui en concluent que la plus grande contribution au χ_0 vient des électrons du cuivre.

A basse températures, $\chi(T)$ s'ajuste bien à une loi C-W en dessous de $T_N(\text{Pr})$ pour les échantillons isolants ($x = 0,7 / 0,8$) (figure IV.32). Les valeurs obtenues sont montrées sur le tableau IV.8 ci-dessous. La valeur élevée de C pour Pr0,8 peut être associée à la présence de la phase BaCuO_2 observée par rayon X dans cet échantillon. La remarque la plus importante est que ces constantes sont du même ordre de grandeur que celle trouvées dans les échantillons Pr123 (tableaux 2,4,6) précédents et ne dépendent pas du taux de praséodyme, mais de l'oxygène, ce qui justifie encore une fois le fait d'attribuer ces centres paramagnétiques aux cuivres des chaînes.

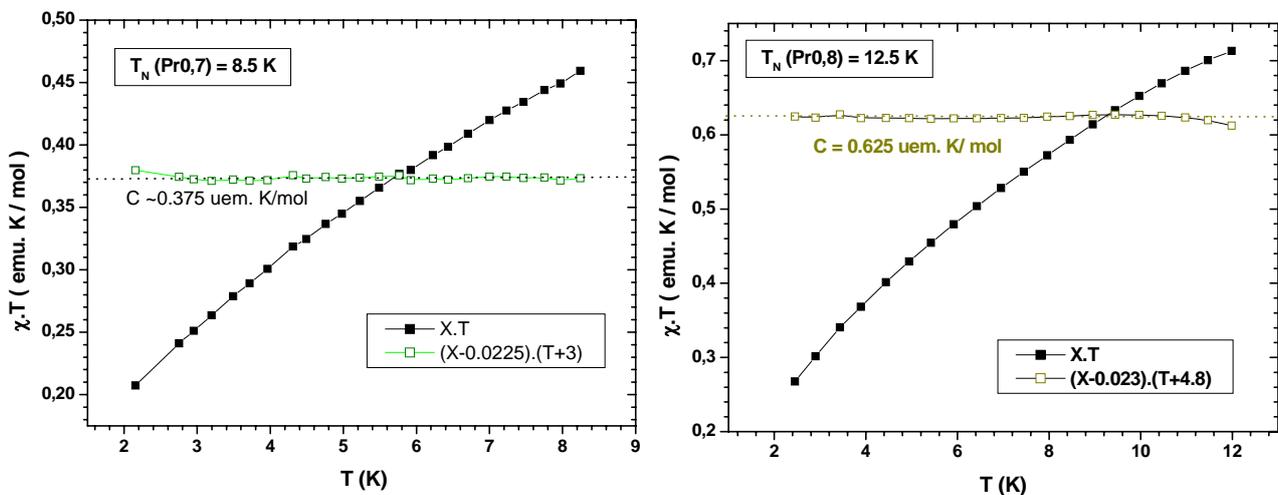


Figure IV.32 : Ajustement de χ à la loi C-W pour $T < T_N$ des échantillons $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123-O}_7$ ($x = 0,7/0,8$).

$\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	T_N	χ'_o (emu/mole)	C' (emu.K/mol)	θ'_p (K)
0,7	8,5	0,0225 (0,002)	0,375 (0,04)	-3,00 (0,45)
0,8	12,5	0,023 (0,003)	0,625 (0,065)	-4,8 (0,5)

Tableau IV. 8 : Résultats des ajustements de $\chi(T)$ à la loi C-W pour $T < T_N$ dans $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,7$ et $0,8$).

Pour les mesures d'aimantation des composés isolants ($x = 0,5/0,7/0,8$) en fonction du champ, on remarque que la valeur de l'aimantation augmente avec la concentration du Pr. Les figures IV.33 révèlent une courbure à basse température pour les trois concentrations. Cependant cette dernière n'a pas l'air de s'atténuer avec la diminution du taux de Pr.

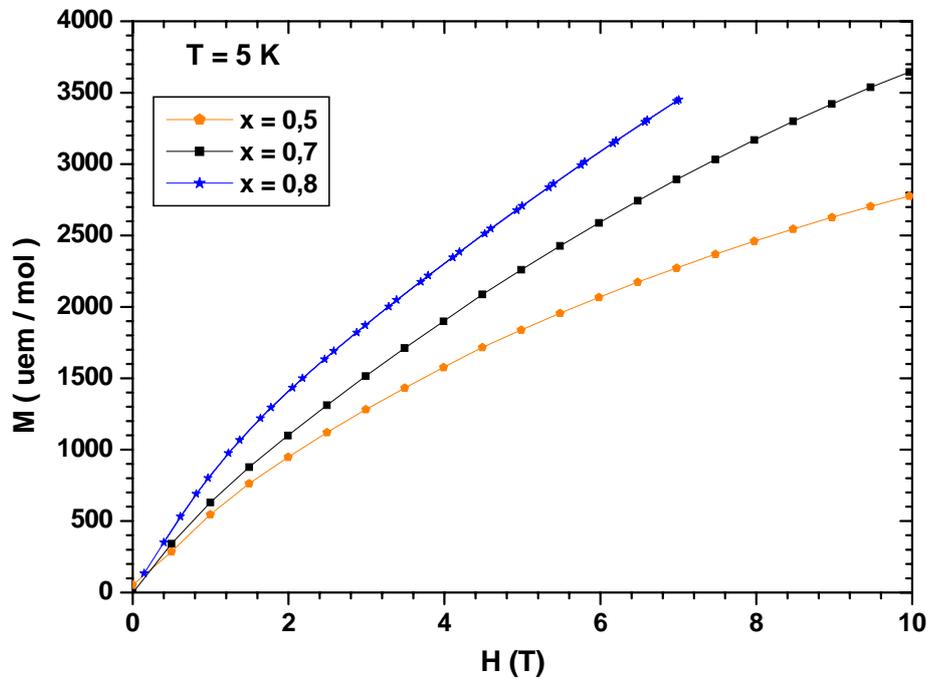


Figure IV. 33 : Courbes d'aimantation des échantillons isolants $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x = 0,5/0,7/0,8$).

On verra par la suite que cette courbure est attribuée aux effets de champ cristallin et que le comportement magnétique de l'ion Pr^{3+} est peu influencé par la substitution de Y, alors que le taux d'oxygène affecte surtout les interactions d'échanges. Nous allons voir ces effets dans la partie réservée aux effets du champ cristallin.

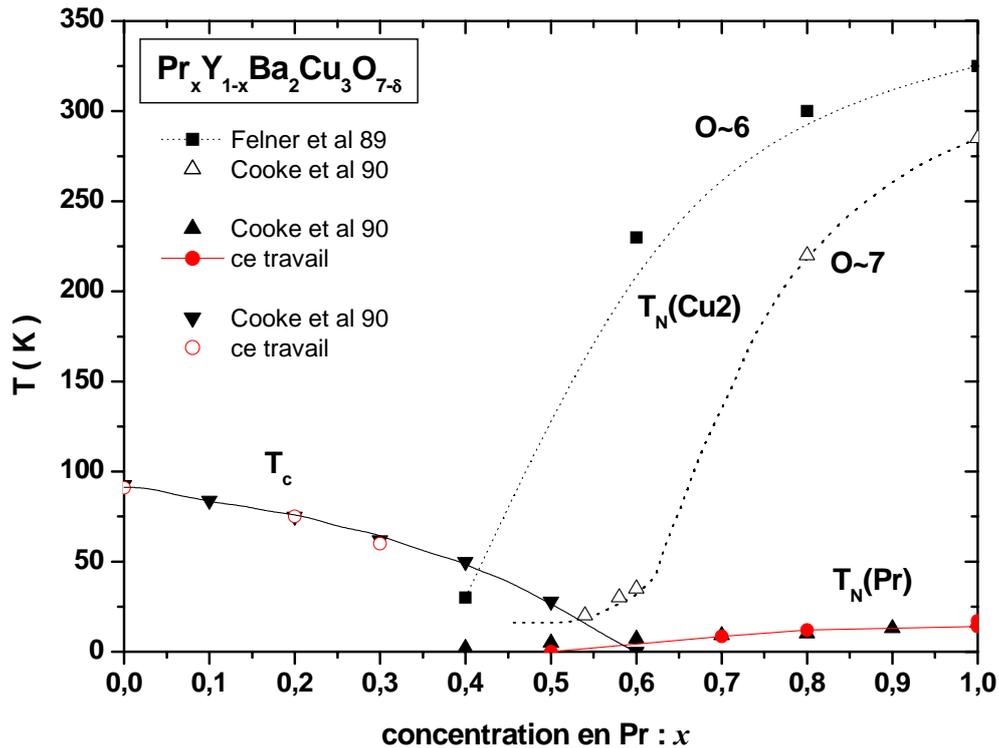


Figure IV. 33 : Diagramme de phase d'après [Cooke90, Felner89] avec les points obtenus dans ce travail.

Nous résumons sur la figure IV. 33 le diagramme de phase du système $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{123}$, adapté d'après les travaux de Cooke et al [Cooke90] et de Felner et al [Felner89]. Les points tirés de ce travail ont été rajoutés en rouge.

La remarque qui peut être soulignée est qu'il y a diminution de $T_{N1}(\text{Cu}(2))$ en même temps que celle de $T_{N2}(\text{Pr})$ quand on diminue la concentration du praséodyme x . Ceci est une indication de l'étroite relation entre les deux sous réseaux magnétiques.

De plus il est à noter que dans le système $\text{Pr}_x\text{TR}_{1-x}\text{123}$, la concentration critique x_{crit} est plus petite pour les terres rares légères [Xu92] (plus grand rayon ionique) c'est-à-dire que la disparition de la supraconductivité est plus grande pour ces terres rares. En même temps d'après l'étude de Awana et al [Awana97] ils trouvent que T_{N2} dans le système $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{BaCaCu}_3\text{O}_7$ (La1113) où la supraconductivité ne disparaît qu'à $x_{\text{crit}} \approx 0,7$ est bien inférieur à T_{N2} dans le système $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x_{\text{crit}} \approx 0,3$). En effet pour $x = 1$; on trouve $T_{N2} \sim 8\text{K}$ dans le premier et $\sim 20\text{K}$ dans le dernier. Les auteurs augurent que l'hybridation de Pr avec les bandes de conduction est diminuée dans le système La1113, par conséquent on obtiendra une moins forte dépression de la T_c mais une plus forte diminution de la T_{N2} . Encore une fois on montre la corrélation entre les interactions d'échanges et l'hybridation Pr-O dans les plans CuO_2 .

IV. 3. Rôle du Champ cristallin

Il est bien connu que les interactions de champ cristallin (CC) sont les plus fortes perturbations sur les états de l'ion libre des électrons 4f de la terre rare. Pour l'ion Pr^{3+} dans Pr123 on aura :

Le premier terme : ${}^3\text{H}_4$ ($L = 5, S = 1$), c'est à dire trois multiplets : $J = 4$ (état fondamental), 5, 6. Le multiplet fondamental est 9 fois dégénéré. Cette dégénérescence est complètement levée par la symétrie D_{2h} du champ cristallin provenant des ions oxygène proches voisins du Pr^{3+} dans Pr123.

Dans ce cadre on obtiendra pour l'hamiltonien total :

$$H_t = H_{CC} + H_{Ech} + H_{Zeeman} \quad (\text{eq.4})$$

avec :

- $H_{CC} = \sum \mathbf{B}_{nm} \cdot \mathbf{C}_m^n$: Hamiltonien du champ cristallin

\mathbf{C}_m^n = composantes du tenseur sphérique

Dans le cas de Pr^{3+} , on a montré l'importance du couplage intermédiaire (J-mixing), le calcul doit donc prendre en considération les trois multiplets (33 niveaux) pour la diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien du CC. La constante spin-orbite (L-S) pour l'ion Pr^{3+} est prise de [Gschneidner91] : $\lambda = 620$ K.

\mathbf{B}_{nm} = sont paramètres du champ cristallin :

Pour la symétrie orthorhombique de Pr123-O7, il y a 9 paramètres différents de zéro, tandis qu'ils se réduisent à 5 pour la symétrie tétragonale dans Pr123-O6. Les paramètres utilisés dans notre calcul sont ceux déterminés par V. Nekvasil et al. à partir des mesures de diffractions de neutrons inélastiques [Hilscher94].

- $H_{Ech} = g_S \cdot \mu_B \cdot H_{Ech} \cdot \mathbf{S}$,

H_{Ech} = champ d'échange moléculaire = $n g_S \mu_B \langle \mathbf{S} \rangle$

Ce terme traduit l'effet des interactions d'échanges qui sont traitées dans une approximation de champ moyen et représentées par un champ d'échange qui provient de l'ordre AF des spins Pr^{3+} ; n est le coefficient de champ moléculaire d'échange. Ce terme qui est important à $T < T_{N2}$, est généralement négligé dans les études précédentes. Hilscher et al. trouvent par exemple que les énergies des spectres de diffraction de neutrons inélastiques (INS) ne varient pas de façon considérable avec la température et la concentration du Pr et en concluent que l'échange n'a pas d'effet considérable sur les niveaux du C.C [Hilscher 94].

- Le dernier terme H_{Zeeman} étant le terme du champ extérieur.

Le détail du développement concernant le C.C est donné dans l'annexe 3.

Pour la résolution de l'équation 4, nous avons utilisé un programme de calcul écrit en fortran (REHXHAM), conçu initialement par J. X. Boucherle et F. Givord (DIAGJS) [Givord04] à partir d'un ancien programme de F. Tchéou [thèse, Grenoble, 1972], et modifié pour nos besoins par G. Fillion.

Ce programme utilise le formalisme des opérateurs tensoriels irréductible de Racah et permet la self consistence dans le cas d'un échange entre spins. Il calcule les 33 niveaux d'énergie des 3 premiers multiplets de Pr^{3+} , les fonctions d'ondes et les moments associés, ainsi que les grandeurs thermodynamiques, comme la susceptibilité et l'aimantation, en fonction du champ extérieur et de la température.

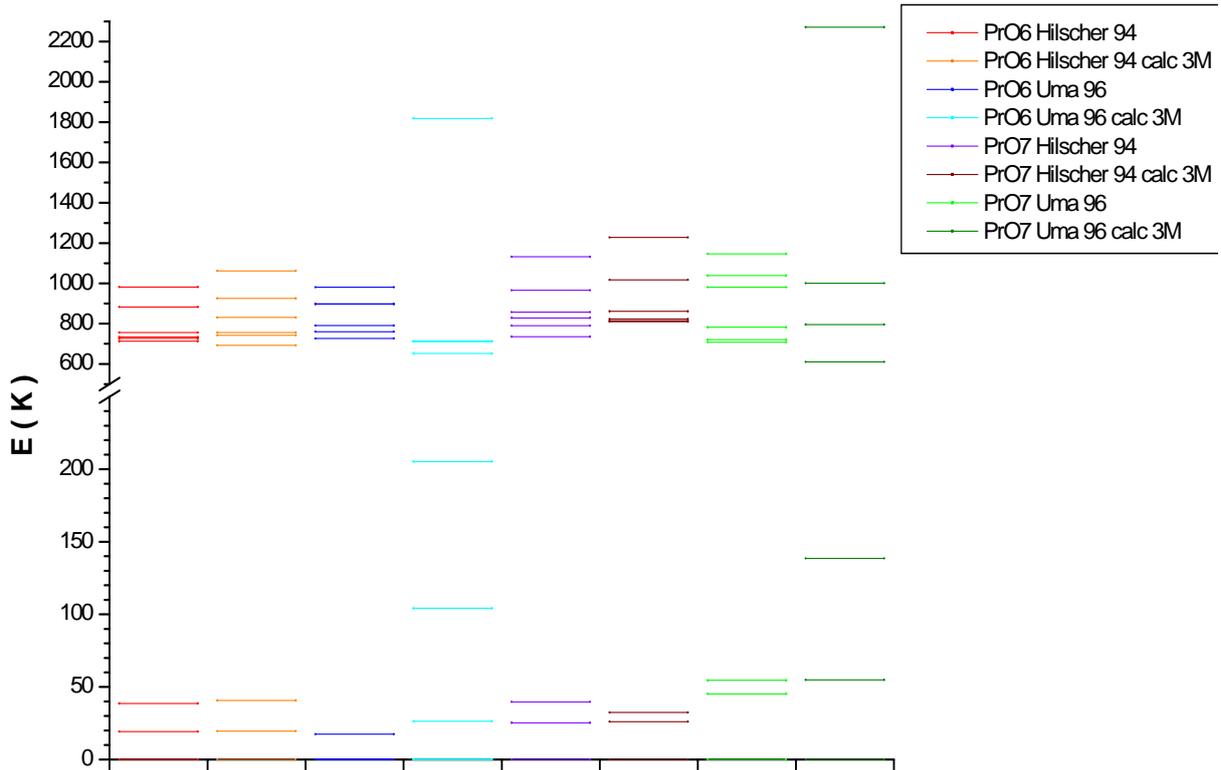


Figure IV. 34 : Niveaux de champ cristallin du multiplet fondamental, calculés avec les différents ensembles de paramètres cités en référence.

La levée de la dégénérescence apparaît donc dans la séquence des 9 niveaux (figure IV. 34) du multiplet fondamental pour les deux symétries : Pr123-O6 et Pr123-O7. On montre les résultats du calcul avec les paramètres de champ cristallin tirés des travaux de Hilscher et al [Hilscher94] et ceux de Uma et al [Uma96], avec une comparaison entre le calcul avec un seul multiplet avec celui faisant intervenir les 3 multiplets du premier terme $^3\text{H}_4$.

D'après les mesures de diffraction de neutrons inélastiques, plusieurs études entre autre ceux de Soderholm et Hilscher [Soderholm91, Hilscher94] obtiennent à basse température (où uniquement l'état fondamental est occupé) au moins 5 larges pics qui correspondent aux transitions entre les niveaux du C.C, on en déduit alors que la valence du Pr ne peut être $4+$ car dans ce cas on s'attendrait à seulement deux transitions des niveaux du C.C. En effet pour Pr^{4+} le multiplet ($^2\text{F}_{5/2}$) se split en trois doublets de Kramers.

Dans le cadre de la symétrie orthorhombique pour Pr123-O7 le calcul donne une séquence de trois premiers singulets (d'après la notation de Koster Γ_4 , Γ_2 , Γ_1) qui est généralement bien séparé des autres niveaux sauf pour le calcul avec trois multiplets de Uma. Même constatation pour la symétrie tétragonale de Pr123-O6 où on obtient un quasitriplet formé d'un doublet Γ_5 et un singulet Γ_3 . La séparation entre les trois premiers singulets et les niveaux supérieurs, calculés à partir des paramètres de Hilscher et Soderholm est d'environ 500 à 700 K, ce qui est en accord avec les résultats des spectres INS. Nous verrons que cela se répercute sur les propriétés physiques notamment magnétiques et chaleur spécifique.

La comparaison des valeurs calculées des trois premiers niveaux avec celles obtenues des mesures de diffraction de neutrons inélastiques INS à basse température (tableau ci-dessous) nous indique une différence qui peut être reliée d'une part à la différence d'échantillons, préparés par différentes méthodes, d'autre part aux coefficients de C.C avec les considérations d'anisotropie (voir annexe 3).

Niveaux C.C	symétrie	Calcul (cof. Hilscher)		Result. INS Hilscher94	Resul. INS Soderholm91
		Cal 1M (K)	Cal 3M (K)		
0	Γ_4	0	0	0	0
1	Γ_2	25,18	25,96	17,40	16
2	Γ_1	39,69	32,41	38,28	45

Tableau IV. 9 : Valeurs en Kelvin des trois premiers niveaux du multiplet fondamental 3H_4 de Pr^{3+} dans Pr123-O7, comparaison avec les valeurs expérimentales des mesures INS.

IV. 3. 1. Susceptibilité et aimantation

On montre sur la figure IV. 35, l'inverse de la susceptibilité obtenue par un calcul sans échange pour les deux états d'oxydation et un calcul avec un coefficient d'échange $n = -10T/\mu_B$. On retrouve des valeurs en bon accord avec les valeurs expérimentales et on peut constater les points suivants :

- d'abord : $\chi(Pr-O6) > \chi(Pr-O7)$ avec une courbure comme celle observée expérimentalement.
- D'après l'intersection avec l'axe des abscisses de l'extrapolation des courbes à partir de $T > 30$ K, on voit que l'échange augmente la température paramagnétique θ_p (en valeur absolue), de plus on constate qu'elle est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans l'expérience pour les différents échantillons Pr123.
- Mais la remarque la plus importante est que cette "température paramagnétique θ_p " existe même en l'absence d'échange. Ceci est dû au fait que Pr^{3+} est un ion "non Kramers" et que l'on a affaire à des niveaux singulets dont le moment est nul en l'absence de champ, alors que la susceptibilité de Van Vleck et son inverse ont une valeur finie. Dans le cas d'un ion de Kramers, la susceptibilité serait infinie et son inverse nulle pour $T = 0$ K, donc $\theta_p = 0$. Il faut donc être prudent dans l'interprétation de la valeur de " θ_p " dans notre cas et seules ses variations relatives sont significatives.

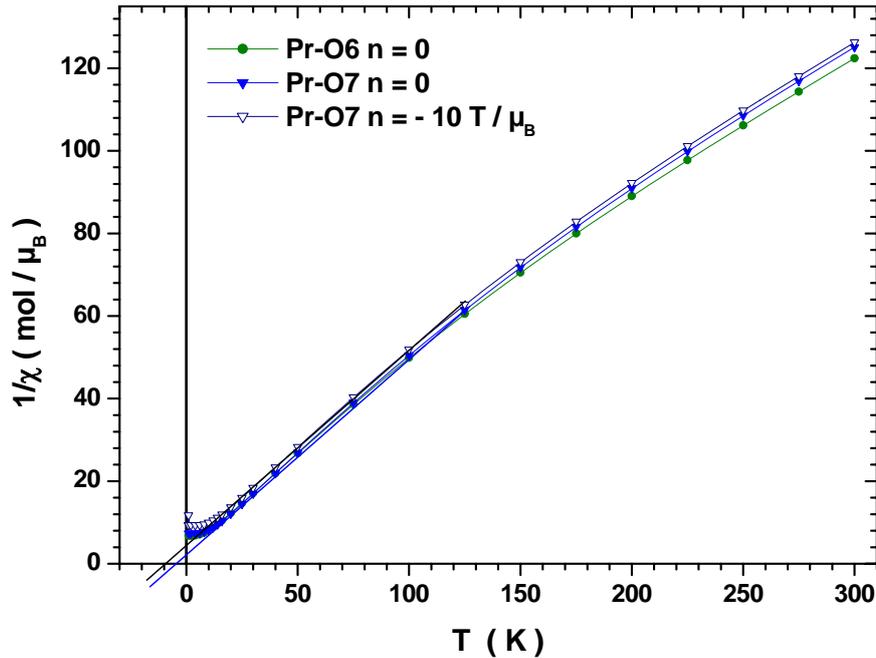


Figure IV. 35 : Inverse de la susceptibilité calculée pour les deux états d'oxydation de Pr123.

Nous avons tracé sur la figure IV. 36 la variation en température du produit $\chi.T$ pour Pr123-O7 afin de vérifier l'ajustement à la loi C-W et tirer les constantes correspondantes. D'abord l'ajustement est bon à haute température ($T > 100$ K) où on peut considérer ces constantes indépendantes de la température. De façon surprenante on constate que la constante $\chi_0 \sim 0,0012$ uem/mol ainsi calculée est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour les échantillons Pr123 (tableaux 1, 3, 5) ce qui montre que la contribution du cuivre ne peut être que minime dans ce système, la plus grande part venant du champ cristallin sur l'ion Pr^{3+} .

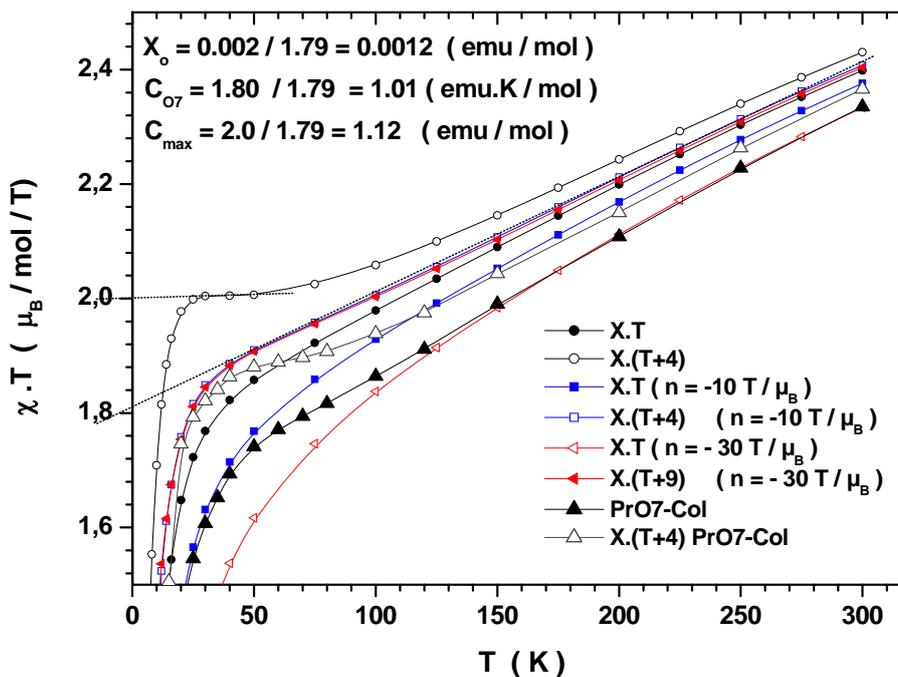


Figure IV. 36 : Résultats du calcul théorique de $\chi.T$ pour Pr123-O7, ajustés de la même manière que les résultats expérimentaux et comparés avec ceux de PrO7-Col.

Les figures IV. 37 et 38 montrent l'aimantation en fonction du champ pour Pr123-O7 : à différentes températures et pour différent champ d'échange respectivement. D'après les figures on remarque :

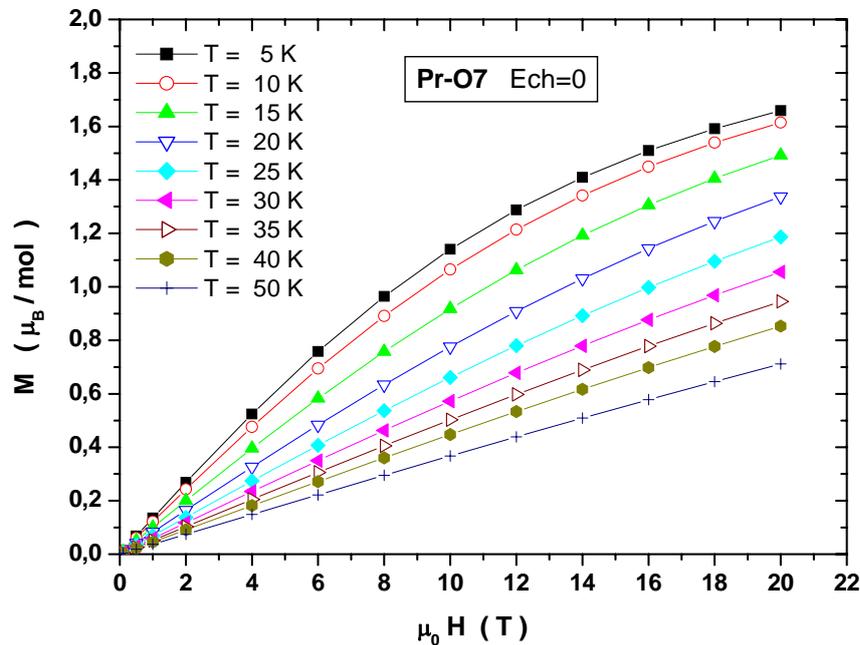


Figure IV. 37 : Aimantation théorique en fonction du champ appliqué à différentes températures.

- Une courbure à haut champ qui se prononce quand la température diminue en dessous de 50 K, ce qui correspond à ce qu'on a trouvé à partir des données d'aimantation.
- l'échange fait diminuer le moment. Avec un coefficient d'échange AF d'environ $-20 T/\mu_B$ à $-30 T/\mu_B$ nous retrouvons bien la faible valeur du moment ordonné de $\sim 0,8\mu_B$ avec une température de Néel T_N de 20 K et un champ d'échange de 14 T à 0K comme observé expérimentalement dans Pr123.

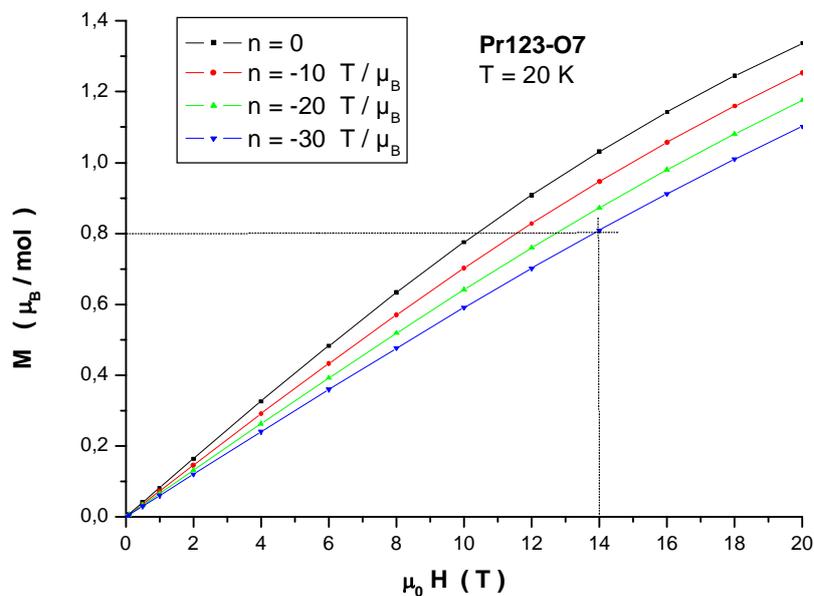


Figure IV. 38 : Variation de l'aimantation à différentes valeurs de champ d'échange à $T = 20$ K.

En conclusion, cette étude des effets de champ cristallin nous montre que la nature non Kramers de l'ion Pr^{3+} est la cause directe d'une grande partie des fortes valeurs observées pour les paramètres χ_0 et θ_p , et de la réduction du moment Pr, et qu'il faut se garder de conclure trop vite quant à leur signification physique.

V. 3. 2. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique peut apporter des informations importantes concernant les différents comportements notamment les contributions magnétiques dans les systèmes TR123 isolant et supraconducteur, nous abordons en premier lieu le système Pr123, nous le comparerons par la suite aux autres échantillons TR123 dans le chapitre 5.

Les mesures de chaleur spécifique des échantillons Pr123-Col et Pr123-Hj présentent un large excès à basse température non seulement par rapport à Y123-O7 mais aussi par rapport à Y123-O6. Nous pouvons penser que cet écart tient son origine aux contributions du champ cristallin du Pr123. Il peut aussi y avoir une autre contribution d'origine magnétique notamment celle du cuivre ordonné dans Pr123 mais nous verrons plus tard dans le chapitre 5 que l'excès existe aussi dans Dy123-O7 et Ho123-O7 qui ne présentent pas d'ordre du cuivre. D'autre part nous remarquons d'après les valeurs de $C(\text{Y-O}_6)$ que, bien qu'elle soient supérieures à $C(\text{Y-O}_7)$, elle reste bien en dessous de $C(\text{Pr123})$.

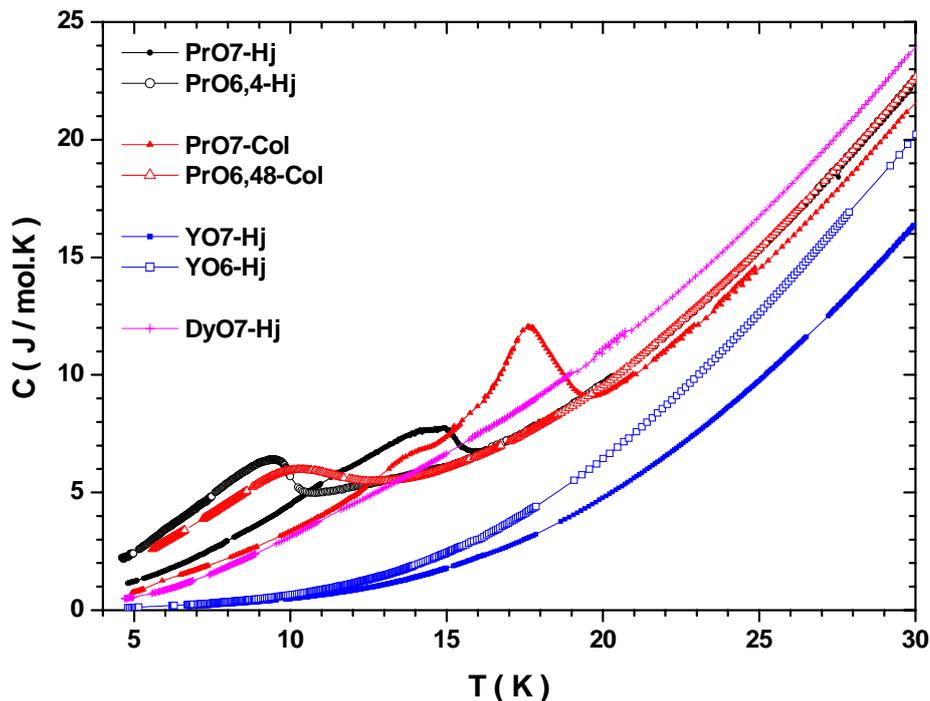


Figure IV. 39 : Chaleur spécifique des échantillons Pr123 et Y123-Hj (mesures CEA).

Par ailleurs nous pouvons constater l'apparition des pics aux $T_N(\text{Pr})$ des échantillons Pr123, mais il apparaît un deuxième pic à $T^* \sim 13,5$ K dans PrO7-Col, ce dernier peut être relié à l'anomalie observée dans les mesures de susceptibilité mais à une température légèrement inférieure (12 K). Uma et al [Uma98] trouvent le même pic à 13,5 K dans leur

mesures de chaleur spécifique et dilatation thermique sur un monocristal Pr123-O7, avec une hystérésis en dessous de T^* .

Nous remarquons aussi que la position et la forme des pics dépendent des échantillons (et par conséquent la méthode d'élaboration), le pic est généralement plus étroit dans les monocristaux, ceci est d'ailleurs confirmé dans les travaux de Hilscher et al [Hilscher94].

A haute température (figure IV.40) la chaleur spécifique tend à rejoindre celle de Y123. Le calcul de l'entropie des échantillon Pr-Hj permet de trouver une valeur de $0,52 R = 76\% R \ln 2$ à T_N , et elle tend vers $R \ln 3$ quand $T > 40$ K ce qui est compréhensible dans la mesure où le triplet du C.C est totalement peuplé au dessus de cette température.

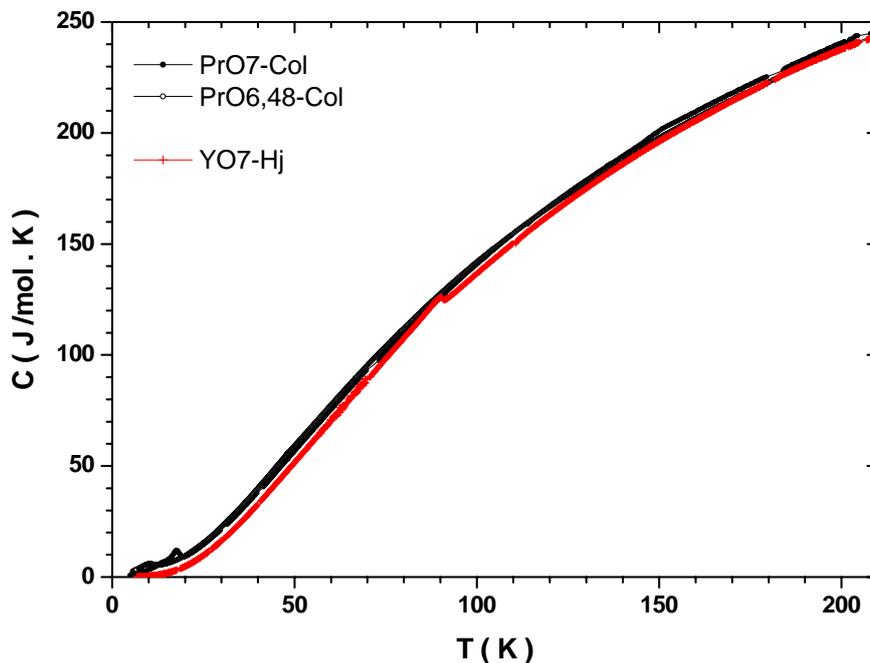


Figure IV. 40 : Comparaison à haute température de la chaleur spécifique de Pr123 et Y123.

Nous pouvons donc conclure que la plus grande partie de la chaleur spécifique à basse température peut être expliquée dans le cadre d'une contribution importante du champ cristallin.

Nous verrons le détail des autres contributions ainsi que les mesures de dilatation thermique dans le chapitre 5.

Références

- [Awana97] V. P. S. Awana, Rajvir Singh, Landinez Tellez, J.M. Ferreira, J. Albino Agular, S.Uma, E. Gmelin, and A. V. Narlikar, *Modern Physics Letters B* **11**, 323-331 (1997).
- [Blackstead 96] H. A. Blackstead, *Phys. Rev. B* **54**, 6122 (1996).
- [Boothroyd97] A. T. Boothroyd, A. Longmore, N. H. Andersen, E. Brecht, and T. Wolf, *Phys. Rev. Letters* **78**, 130 (1997).
- [Boothroyd01] A. T. Boothroyd, C. H. Gardiner, S. J. S. Lister, P. Santini, B. D. Rainford, L. D. Noailles, D. B. Currie, R. S. Eccleston, and R. I. Bewley, *Phys. Rev. Letters* **86**, 2082 (2001).
- [Boothroyd05] A. T. Boothroyd, N. H. Andersen and B. H. Larsen, A. A. Zhokhov, C. D. Frost and D. T. Adroja, *Phys. Rev. B* (2005).
- [Brecht99] E. Brecht, P. Schweiss, T. Wolf, A. T. Boothroyd, J. M. Reynolds, N. H. Andersen, H. Lutgemeier, and W. W. Schmahl, *Phys. Rev. B* **59**, 3870 (1999).
- [Browning96] V. M. Browning, M. S. Osofsky, J. M. Byers, A. C. Ehrlich, F. Dosseul, *Phys. Rev. B* **54**, 13058 (1996).
- [Cooke 90] D. W. Cooke, R. S. Kwork, R. L. Lichti, T. R. Adams, C. Boekema, W. K. Dawson, A. Kebede, J. Schwegler, J. E. Crow, and T. Mihalisin, *phys. Rev. B* **41**, 4801 (1990).
- [De Lacheisserie00] M. Cyrot, M. Décorps, B. Dieny, O. Geoffroy, D. Gignoux, C. Lacroix, J. Laforest, P. Lethuillier, P. Molho, J-C. Peuzin, J. Pierre, J-L Porteseil, P. Rochette, M-F Rossignol, M. Schlenker, C. Segebarth, Y. Souche, E. du Trémolet De Lacheisserie, J-P Yonnet, « Magnétisme, Fondement I », EDP Sciences (2000).
- [Felner89] I. Felner, U. Yaron, I. Nowik, E. R. Bauminger, Y. Wolfus, E. R. Yacoby, G. Hilsher, and N. Pillmayr, *Phys. Rev. B* **40**, 6739 (1989).
- [Givord04] F. Givord, J.-X. Boucherle, E. Lelièvre-berna, P. Lejay, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16** (2004) 1211-30
- [Grévin00] B. Grévin, Y. Berthier, P. Mendels, and G. Collin, *Physical Review B* **61**, 4334 (2000).
- [Gschneidner91] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol 14, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publishers B.V., 1991
- [Guillaume93] M. Guillaume, P. Fischer, B. Roessli, A. Podlennyak, J. Schefer, and A. Furrer, *Solid State Communications* **88**, 57-61 (1993).
- [Haen00] P. Haen, M. Lahoubi, A. Harat, G. Fillion, D. Schmitt, H. Bioud, J. Hejtmánek, *Physica B* **284-288**, 1035 (2000).

- [Harat04] A. Harat, G. Fillion, P. Haen, J. Hejtmánek, M. F. Mosbah, M. Guerioune, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 1948 (2004).
- [Hilscher94] G. Hilscher, E. Holland-Moritz, T. Holubar, H.-D. Jostarndt, V. Nekvasil, G. Shaudy, U. Walter, and G. Fillion, *Phys. Rev. B* **49**, 535 (1994).
- [Hundley89] M. F. Hundley, J. D. Thomson, S.-W. Cheong, Z. Fisk, and S. B. Oseroff, *Physica C* **158**, 102 (1989).
- [Hwang01] S. R. Hwang, W.-H. Li, K. C. Lee, J. W. Lynn, H. M. Luo, and H. C. Ku, *Phys. Rev. B* **63**, 172401 (2001).
- [Kadowaki88] H. Kadowaki, M. Nishi, M. Yamada, H. Takeya, H. Takei, S. M. Shapiro, and G. Shirane, *Physical Review B* **37**, 7932 (1988).
- [Kebede89] A. Kebede, C.S Jee, J. Schwelger, J.E. Crow, T. Mihalisin, G.H. Myer, R.E. Salomon, Schlottmann, M.V. Kuric, S.H. Bloom, R.P. Guertin, *Phys.Rev.B* **40**, 4453 (1989).
- [Koyama94] K. Koyama, Y. Kitamura, T. Saito, and K. Mizuno, *Physica C* **235-240**, 1469 (1994).
- [Ku99] H.C. Ku et al., *J. of Low Temp. Phys.* **117**, 885 (1999).
- [Ku00] H. C. Ku, H. M. Luo, Y. P. Chi, B. N. Lin, Y. Y. Hsu, C. H. Lin, and H.-C. I. Kao, *Physica B* **281&282**, 892-893 (2000).
- [Lahoubi98] M. Lahoubi, A. Harat, G. Fillion, D. Schmitt, J. Marcus, P. Haen, J. Hejtmánek, *Lebanese Scientific Research Reports*, Vol **3**, 205 (1998).
- [Li89] W.-H. Li, J. W. Lynn, S. Skanthakumar, T. W. Clinton, A. Kebede, C.-S. Jee, J. E. Crow, and T. Mihalisin, *Phys. Rev. B* **40**, 5300-5303 (1989).
- [Li93] W-H. Li et al., *Phys. Rev. B* **48**, 519 (1993).
- [Li94] W-H. Li et al., *J. Appl. Phys.* **76**, 7136 (1994).
- [Lin90] C. Lin, Z. X. Liu, J. L, *Phys. Rev. B* **42**, 2554 (1990).
- [Lin01] Y. H. Lin, B. N. Lin, Y. X. Lin, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu, and H. C. Ku, *J. Appl. Phys.* **89**, 7484 (2001).
- [Luo00] H. M. Luo, B. N. Lin, Y. H. Lin, H. C. Chiang, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu, T. J. Lee, H. C. Ku, C. H. Lin, H.-C. I. Kao, J. B. Shi, J. C. Ho, C. H. Chang, S. R. Hwang, and W.-H. Li, *Phys. Rev. B* **61**, 14825 (2000).
- [Matsuda88] A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe, and T. Yamada, *Phys. Rev. B* **38**, 2910 (1988).
- [Peng89] J. L. Peng, P. Klavins, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn, L. Bernardez, *Phys. Rev. B* **40**, 4517 (1989).

- [Radousky92] H. B. Radousky, *J. Mater. Res.* **7**, 1917 (1992).
- [Reyes90] A. P. Reyes, D. E. MacLaughlin, M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, J. D. Thompson, J. E. Crow, A. Kebede, T. Mihalisin, and J. Schwegler, *Phys. Rev. B* **42**, 2688 (1990).
- [Skanthakumar97] S. Skanthakumar, J. W. Lynn, N. Rosov, G. Cao, and J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **55**, 3406 (1997).
- [Soderholm91] L. Soderholm, C.-K. Loong, G. L. Goodman, and B. D. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **43**, 7923 (1991).
- [Sumarlin95] I. W. Sumarlin, J. W. Lynn, T. Chattopadhyay, *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 5824 (1995).
- [Uma 96] S. Uma, T. Sarkar, K. Sethupathi, M. Seshasayee, G. Rangarajan, C. Changkang, H. Yongle, B. M. Wanklyn, and J. W. Hodby, *Physical Review B* **53**, 6829 (1996).
- [Uma98] S. Uma, W. Schnelle, E. Gmelin, G. Rangarajan, S. Skanthakumar, J.W. Lynn, R. Walker, T. Lorentz, B. Büchner, E. Walker, A. Erb, *J. Phys. Cond. Matter* **10**, L33 (1998).
- [Xu92] Y. Xu and W. Guan, *Phys. Rev. B* **45**, 3176 (1992).
- [Yang92] H. D. Yang, M. W. Lin, C. K. Chiou, and W. H. Lee, *Phys. Rev. B* **46**, 1176 (1992).
- [Yang97] H. D. Yang, J.-Y. Lin, S. S. Weng, C. W. Lin, H. L. Tsay, Y. C. Chen, T. H. Meen, T. I. Hsu and H. C. Ku, *Phys. Rev. B* **56**, n° 21, 14180 (1997).
- [Zou98] Z. Zou, Jinhua Ye, K. Oka, and Y. Nishihara, *Physical Review letters* **80**, 1074-1077 (1998).

Chapitre V

Magnétisme du cuivre dans les composés TR123 (TR= Dy, Ho et Y), comparaison entre l'état normal et l'état supraconducteur

*"Les deux mots les plus brefs et les plus anciens,
oui et non, sont ceux qui exigent le plus de réflexion."*

Pythagore

Il est bien connu que dans Y123, lorsque Y est remplacé par d'autres terres rares (à part Pr), la supraconductivité n'est pas affectée et que la température critique $T_c \sim 90$ K change très peu avec la terre rare. Elle reste en revanche, déterminé par le taux d'oxygène de la même façon que Y123. Les ions de terres rares pourtant magnétiques, semblent ne pas affecter les propriétés électroniques des plans CuO_2 qui se trouvent de part et d'autre du plan où se trouve la terre rare. Cependant une question se pose parmi tant d'autres : quelle est la différence avec le système isolant Pr123 et de quelle manière Pr affecte-t-il ces plans ? qu'en est-t-il pour les phases isolantes de TR123 et en quoi ressemblent elles la phase Pr123 ?

De plus la question se pose aussi sur le rôle des chaînes CuO dans ce système surtout si on considère leur caractère métallique dans Pr123 !

Dans ce chapitre, nous étudierons le comportement du cuivre dans Y123- O_y (dans trois états d'oxydation : $y = 6/6,5/7$), Ho123 et Dy123 dans leur deux états supraconducteurs : $\text{O} \sim 7$ et isolants : $\text{O} \sim 6$.

Nous essayerons d'apporter des éléments de réponse aux questions précédentes en comparant entre le comportement magnétique entre les phases TR123 supraconductrices et isolantes.

V. 1. Magnétisme du cuivre dans Y123-O_y (y ≅ 6 ; 6,5 ; 7)

Le composé Y123, qui a été largement étudié, notamment concernant le dopage en trous et son impact sur le diagramme de phase, présente toujours un centre d'intérêt surtout du point de vue magnétisme du cuivre et la relation entre les fluctuations de spin avec la supraconductivité.

Afin d'extraire la contribution du cuivre justement, nous avons effectué la même étude magnétique que celle faite auparavant sur des échantillons céramiques Y123-O_{6+y} dans trois états d'oxydation : y = 0, 0.5, 1. La susceptibilité des échantillons a été mesurée au SQUID sous différents champs magnétiques (0,05 / 0,2 / 1 / 2 teslas). Les courbes obtenues (figure V.1) montrent que contrairement aux deux échantillons supraconducteurs : Y-O₇ (T_c = 90 K) et Y-O_{6,5} (T_c=52 K) la susceptibilité de l'échantillon isolant Y-O₆ est indépendante du champ.

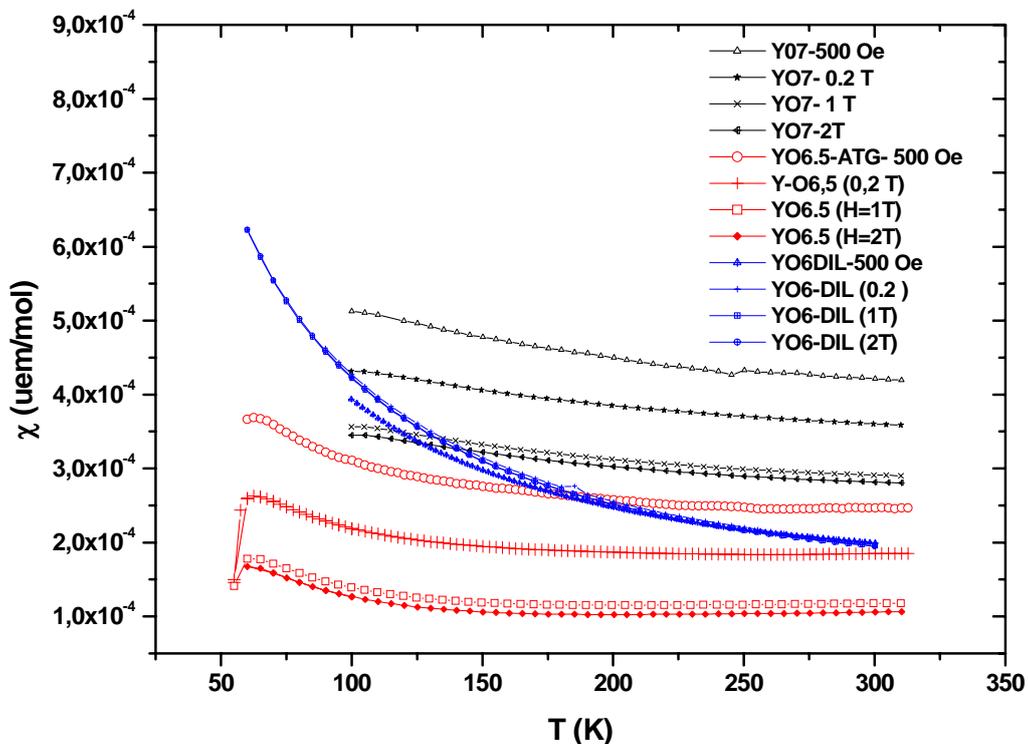


Figure V. 1 : Susceptibilité de Y123-O_y (y= 6 / 6,5 / 7) à différents champs (mesures SQUID)

Nous remarquons aussi l'augmentation de χ (Y-O₆) à basse température. Mais, d'après l'ordre de grandeur des valeurs de χ , elles restent très faibles par rapport à celles de Pr123 (~100 fois). Après avoir soustrait cette remontée à basse température de χ (Y123) à celle de Pr123 (sous les mêmes conditions de champ) on trouve que la remontée du χ (Pr123) reste prononcée. Ce qui voudrait dire que l'origine de la remontée n'est pas la même dans les deux systèmes et qu'elle vient probablement d'impuretés dans Y123.

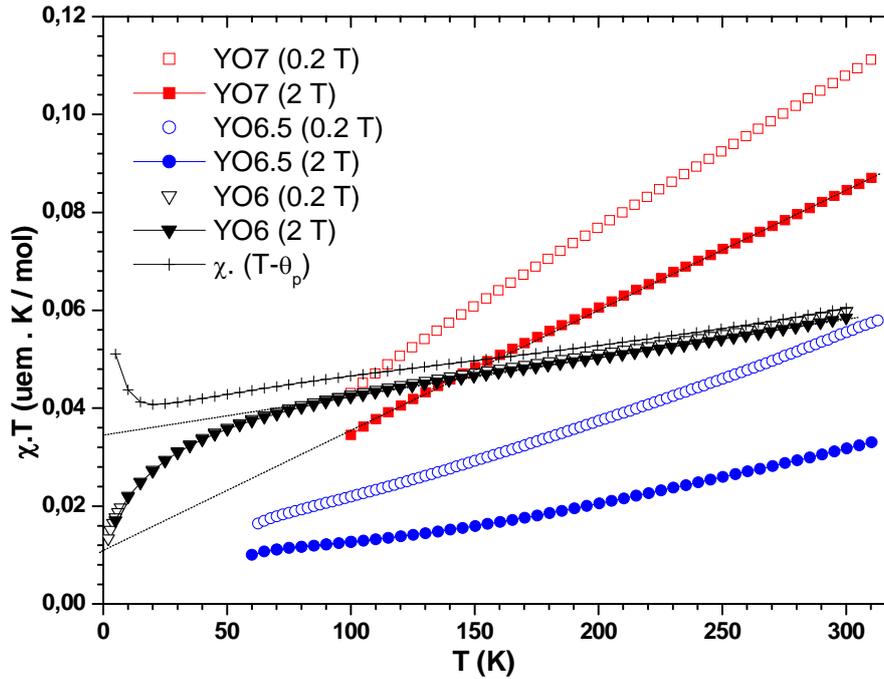


Figure V. 2 : Variation de $\chi.T$ en fonction de la température de $Y123-O_{6+x}$ ($x=0/0,5/1$) à deux valeurs de champs $H = 0,2$ et 2 T.

Comme pour $Pr123$, on trace les courbes $\chi.T$ (voir annexe 1) pour ces trois échantillons et d'après la figure V.2, nous constatons les points suivants :

- Pour $Y-O_6$, la linéarité des courbes nous permet de tirer les constantes C et χ_0 qui sont indépendantes du champ. La valeur obtenue pour χ_0 est de 8.10^{-5} emu/mol. Dans cet état, on sait que le cuivre des plans $Cu(2)$ est ordonné vers 500 K [Tranquada88], χ_0 représente donc la susceptibilité des cuivres $Cu(2)$ ainsi que la contribution diamagnétique :

$$\chi_0 = \chi_{AF}(Cu2) + \chi_{dia} \quad (\chi_{dia} \sim -2 \times 10^{-4} \text{ emu / mol d'après [Vonsovskii74]})$$

Donc on obtient une susceptibilité des cuivres : $\chi_{AF}(2Cu2) = 2,8 \times 10^{-4}$ emu / mol, cette valeur est en accord avec l'estimation de champ moyen [Rossat-Mignod88]. La valeur de $C \sim 0,04$ emu.K/mol provenant principalement des impuretés ou de quelques Cu^{2+} dans les chaînes, ces derniers viennent du désordre des oxygènes, engendré après le processus de désoxygénation par trempe. Dans la figure les croix représentent un ajustement des données à la loi C-W avec une valeur de $\theta_p = -10$ K.

- Dans le cas de $Y-O_{6,5}$, la susceptibilité ne peut être ajusté aux équations (1-3) voir annexe 1, ce qui dénote la complexité du système.
- Quant à $Y-O_7$, les constantes C et χ_0 dépendent du champ mais la linéarité est pratiquement atteinte à $H > 2T$, comme on peut le voir dans les courbes d'aimantation (figure V.3). De plus on remarque la présence d'une petite composante ferromagnétique de l'ordre de ~ 1 uem / mol, qui est presque indépendante de la température et qui est probablement lié à la présence d'impureté ou de l'ordre du cuivre.

On obtient alors :

$$\chi_0 = (2,5 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ emu/mol} > \chi_0(\text{Y-O6})$$

En corrigeant du χ_{dia} on a alors :

$$\chi_0 - \chi_{dia(core)} = \chi_{Pauli(cond.el.)} + \chi_{AF(Cu2)} + \chi_{AF(Cu1)} = (4,5 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$$

Cette valeur est supérieure à celle du composé désoxygéné, et le fait que χ_0 augmente avec le taux d'oxygène : y , peut se traduire par l'augmentation du nombre des Cu(1) qui deviennent progressivement Cu^{2+} quand l'oxygène est introduit dans les chaînes, formant ainsi des fragments de chaînes ordonnées AF, qui se complètent pour Y-O7.

La valeur de C est de $0,012 \text{ emu/mol} < C(\text{Y-O6})$. Un petit calcul de la constante C des impuretés qui peuvent exister dans le composé nous donne le même ordre de grandeur.

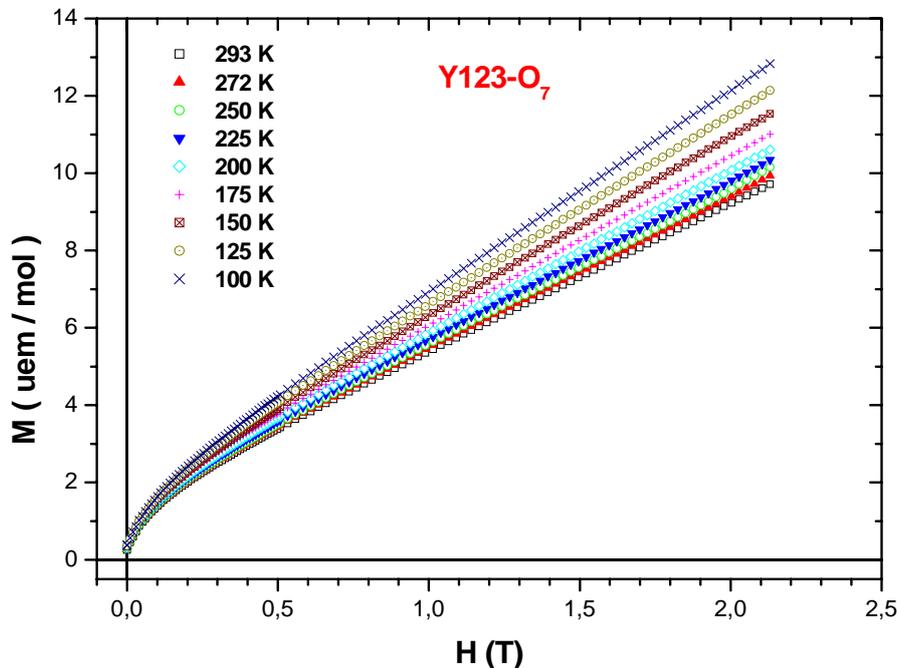


Figure V.3 : Variation de l'aimantation en fonction du champ pour Y123-O₇ (mesures VSM).

Johnston et al [Johnston88] trouvent une constante C maximale pour un taux d'oxygène $y \sim 0,5/0,6$ et parle d'un désordre maximale au niveau des chaînes de cuivres ; ils stipulent que ce maximum indique que au moins 5% des spins des Cuivres des chaînes deviennent isolés.

En ce qui concerne l'ordre des cuivres Cu(2) au niveau des plans CuO_2 , une large étude faite par Brewer et al [Brewer88] sur deux lots d'échantillons Y123-O_y ($6,0 \leq y \leq 6,4$) : le premier obtenu par trempe et l'autre par refroidissement lent au four, montre que les $T_{N1}(\text{Cu2})$ des échantillons obtenus par trempe sont plus élevées que les T_{N1} des autres. Ceci nous rappelle les $T_{N2}(\text{Pr})$ plus élevées des échantillons Pr123 trempés ! on comprend que c'est le désordre au niveau des Cu(1), causé par l'arrangement arbitraire de l'oxygène dans la structure. Ce qui montre encore une fois le lien étroit entre les trois sous réseaux magnétiques dans Pr123, à savoir : les Cu(2), Cu(1) et Pr.

V. 2. Magnétisme des composés Dy et Ho123-O_y (y ≈ 6 ; 7)

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité et d'aimantation des composés Dy123 et Ho123 dans leurs deux états supraconducteurs et isolants afin de comparer le comportement magnétique du cuivre et l'influence de la terre rare.

Les mesures ont été effectuées sur les trois magnétomètres : BS1 pour les mesures à hautes températures, dans la gamme [300-550 K] ; BS2 et VSM2T pour la gamme [2-300K].

D'abord pour Dy123-O_y (y = 6, 7), la figure V.4 montre l'inverse de la de susceptibilité (mesuré sur les trois appareils à différents champ H = 0,2 / 2 T). D'après la linéarité des courbes, on constate que la susceptibilité suit très bien la loi C-W pour les deux états d'oxydation. Les constantes d'ajustement pour les deux échantillons sont données dans le tableau ci-dessous. La valeur du moment effectif tirée est : $\mu_{\text{eff}}(\text{Dy}^{3+}) = 10,58\mu_{\text{B}}$ proche de la valeur de l'ion libre.

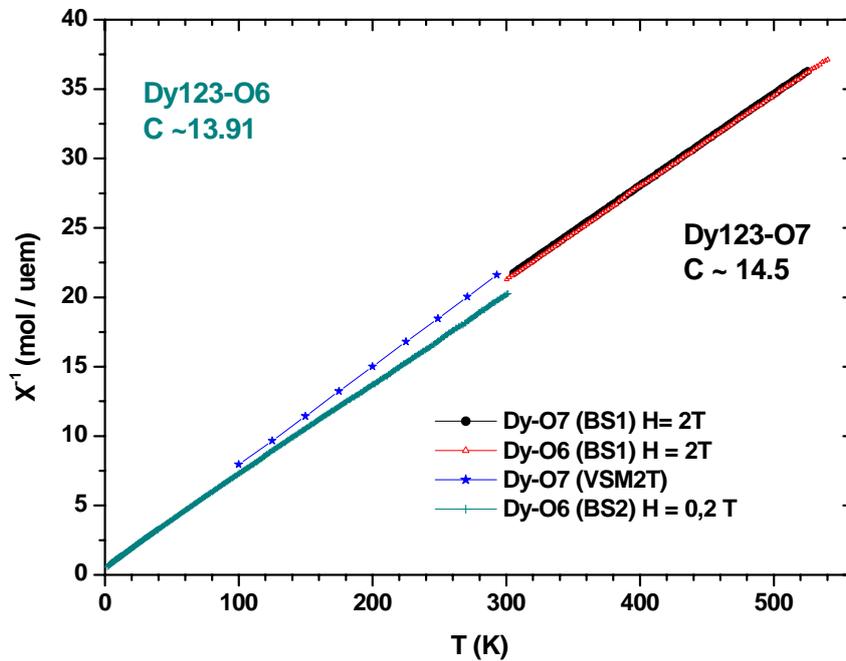


Figure V. 4 : Inverse de la susceptibilité des échantillons Dy123-O₆ et Dy123-O₇

Comme a été vu auparavant [Tomy88], on constate que le paramagnétisme n'est pas affecté par l'état isolant ou supraconducteur du matériau. Une remarque est la grande valeur du χ_0 de Dy-O6 par rapport à celle de Dy-O7 (1 ordre de grandeur). A partir de la contribution du cuivre tirée de Y123 ($2,8 \times 10^{-4}$ emu /mol), on pourrait penser à une contribution qui vient probablement des effets du champ cristallin des ions Dy^{3+} et qui est plus importante dans l'état désoxygéné.

composé	C (uem. K/mol)	χ_0 (10^{-4} uem/mol)
Dy-O6	13,9 (0,2)	20,6 (10)
Dy-O7	14,5 (0,2)	2,7 (0,5)

Tableau V. 1 : Constantes des ajustements de la susceptibilité de Dy123-O_y à la loi C-W.

Les figures V. 5, 6 montrent les mesures d'aimantation de Dy-O6 et Dy-O7 respectivement à plusieurs températures. Les courbes sont bien linéaires à haute température mais elles montrent une courbure qui se prononce à basses températures pour Dy-O6. Comme pour Pr123, ceci est probablement lié aux effets du champ cristallin du dysprosium ou à une petite contribution ferromagnétique des chaînes de cuivres (surtout si on a un désordre de la distribution de l'oxygène qui généralement causée par la trempe).

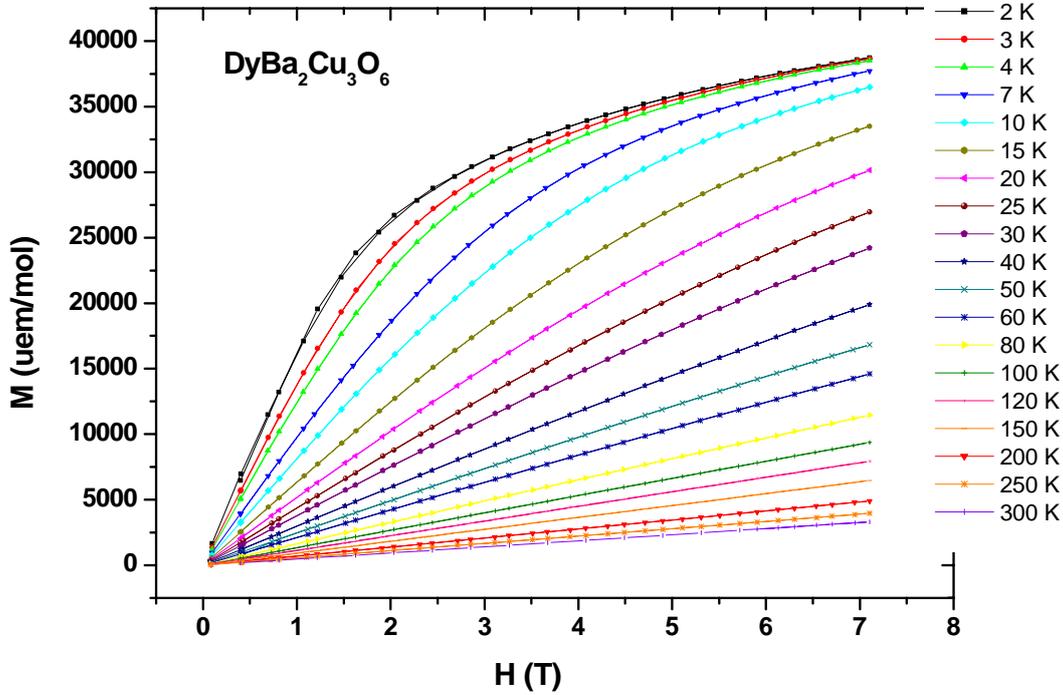


Figure V. 5 : Aimantation de Dy123-O₆ (mesures BS1).

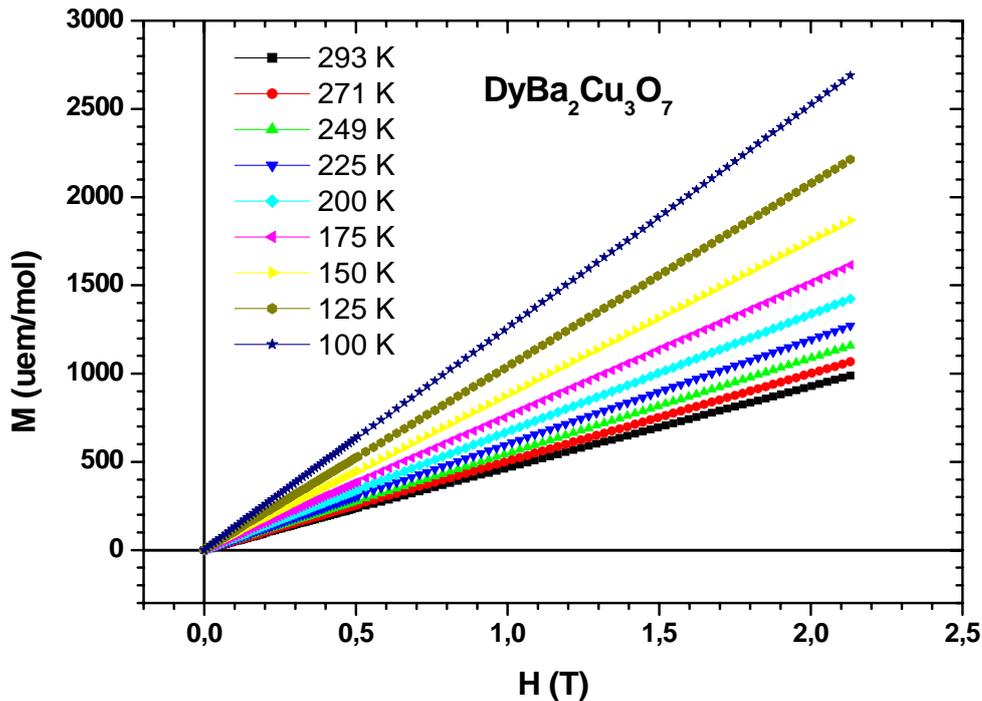


Figure V. 6 : Aimantation de Dy123-O₇ à haute température (mesures VSM2T).

En ce qui concerne l'échantillon Ho123-O_y (y = 6, 7), la figure V.7 montre l'inverse de la susceptibilité. Les constantes d'ajustement sont données sur la figure à haute température dans la gamme [300-520 K]. Cependant un ajustement dans la gamme [50-300K] mène à d'autres constantes, par exemple pour Ho-O₆, $\theta_p = -11$ K et dans la gamme [2-50 K] une valeur de -6.7 K, ceci montre bien l'effet de la courbure donc du C.C. sur la θ_p . De plus, la même remarque est à faire en ce qui concerne la valeur de la constante C qui n'est pas affectée par l'état isolant ou supraconducteur.

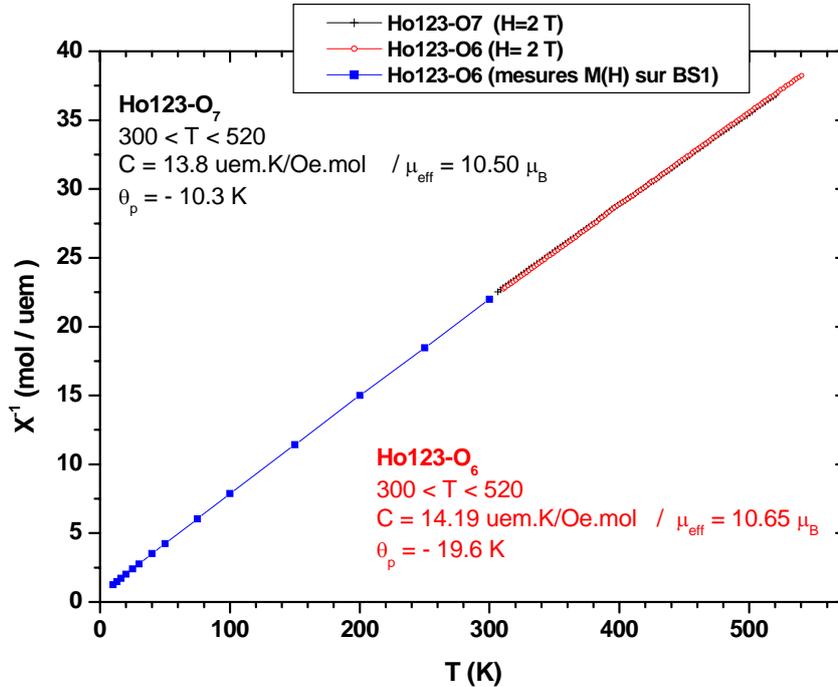


Figure V. 7 : Inverse de la susceptibilité des échantillons Ho123-O₆ et Ho123-O₇.

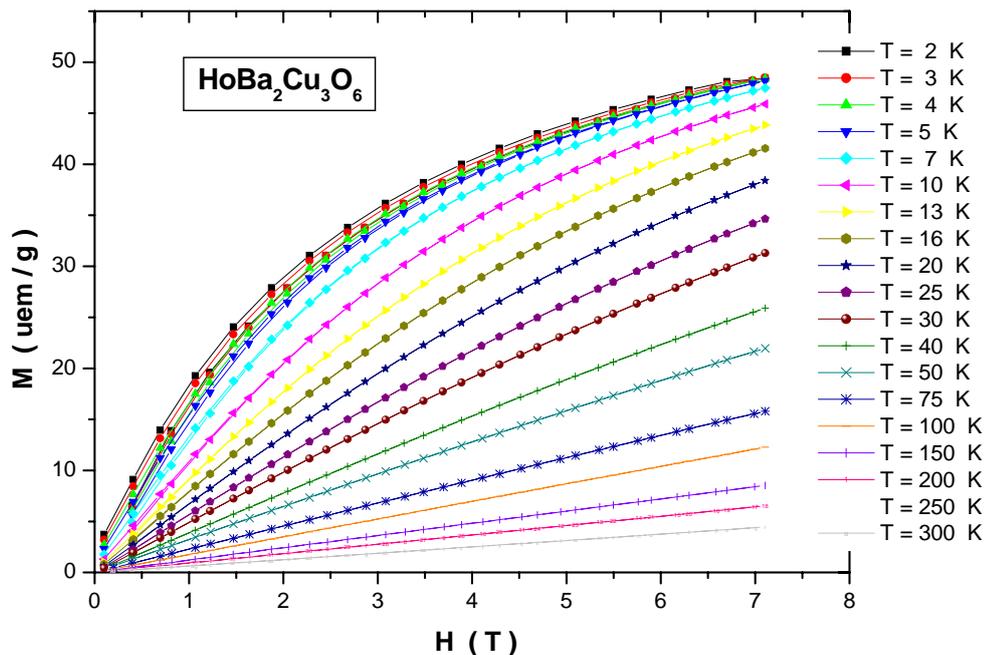


Figure V. 8 : Aimantation de Ho123-O₆ (mesures BS1).

Les mesures d'aimantation (figure V.8) montrent la même courbure observée pour Dy123 à basse température.

Par ailleurs, Il est à noter qu'à haute température (300-550 K), aucune anomalie liée à l'ordre des Cu(2) n'apparaît. Il est clair que le paramagnétisme des ions Dy^{3+} et Ho^{3+} qui ont un grand moment, masque l'ordre du cuivre.

Afin de vérifier ces contribution quasi-ferro à basses températures et la remonté de la susceptibilité, nous avons comparé les résultats obtenus sur un monocristal de Ho123-O6 (travail en collaboration avec Z. Kazei de l'université de Moscou) en mesurant au SQUID la susceptibilité à bas champ ($H=0,05$ T) et l'aimantation selon les trois directions dans le but d'étudier l'anisotropie du système. D'abord sur la figure V.9 on a tracé l'inverse de la susceptibilité pour les trois directions, nous avons aussi reporté les valeurs de la céramique de Ho-O6-Hj et on peut voir que l'anisotropie est très difficile à déterminer à haute température. Le détail à basse température (figure V.10) par contre, fait apparaître une légère différence par rapport à l'axe c qui semble de difficile aimantation.

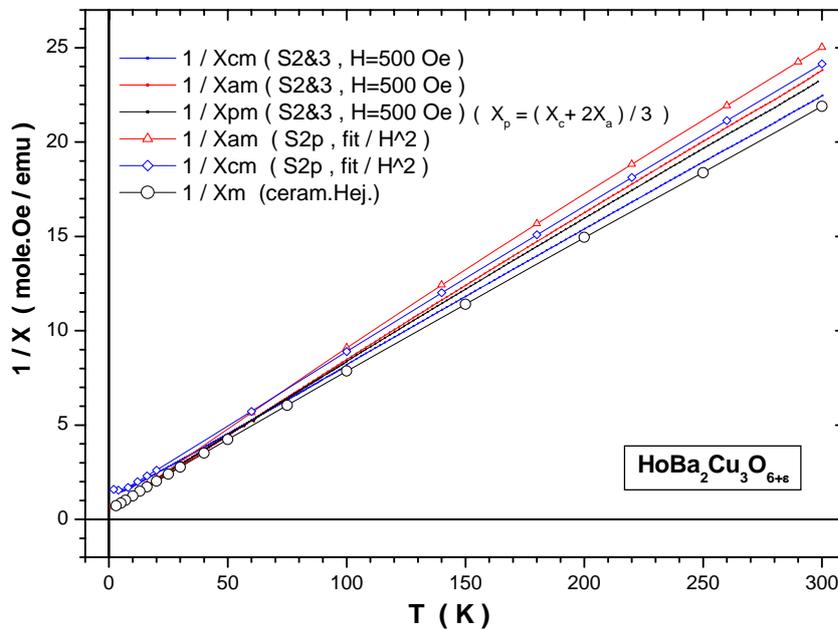


Figure V. 9 : Inverse de la susceptibilité à bas champ de Ho-O6 (Comparaison avec un monocristal).

En effet les mesures d'aimantation en fonction du champ à basse température, montre sur la figure V.11, qu'à 2K c'est bien l'axe a (100) du plan qui est de facile aimantation et non pas l'axe b (010) et l'axe c (001) reste toujours difficile. En champ faible la susceptibilité est la même dû a la symétrie tétragonale, c'est à dire carrée pour le plan (ab) mais les deux courbes $M(H)$ se distinguent en champ fort.

En conclusion nous remarquons que les effets de champ cristallin à basse température sont important pour les systèmes isolant TR123. De plus le système est anisotrope notamment en ce qui concerne les propriétés magnétique et $\chi(ab) > \chi(c)$ (Ho-O₆). Nous verrons ces effets sur les propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique et la dilatation thermique.

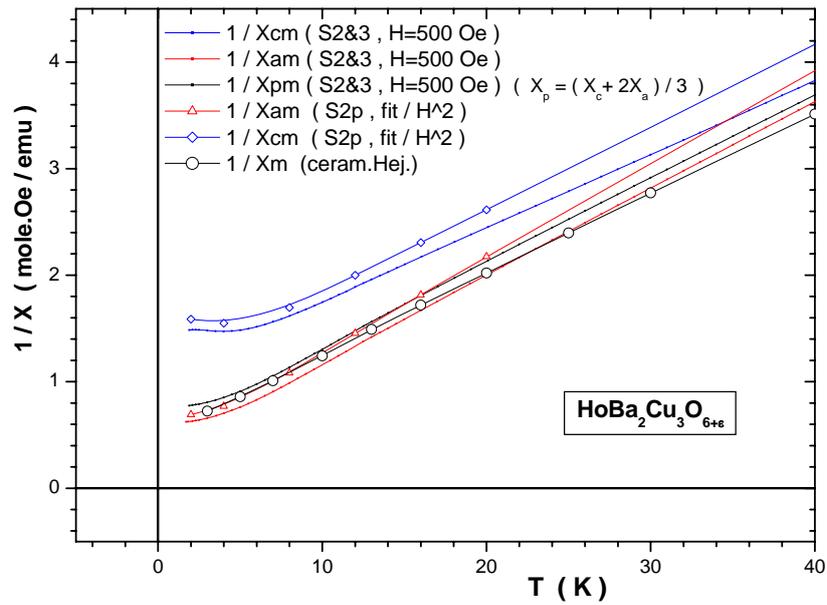


Figure V. 10 : Détail à basse température de $\chi^{-1}(T)$ de Ho123-O₆ (cristal +céramique).

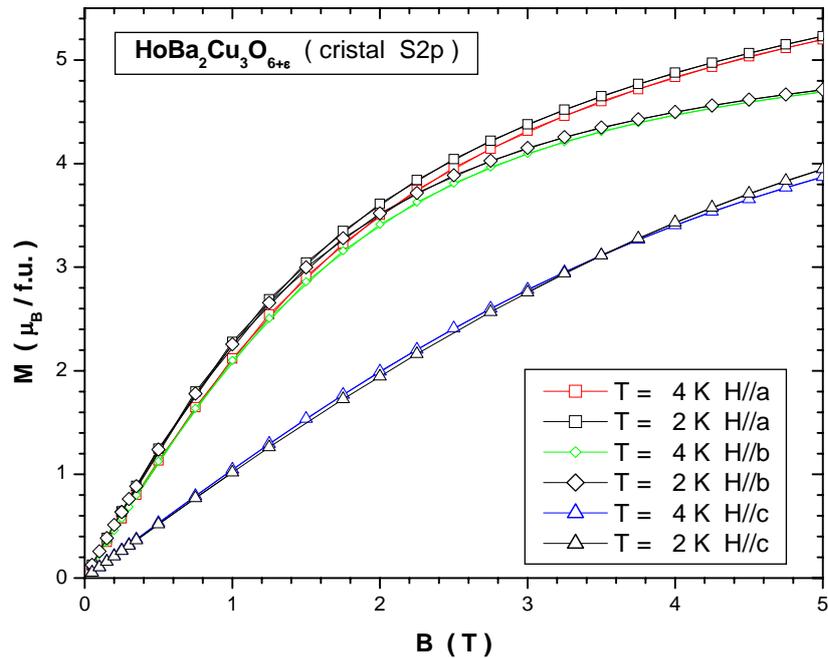


Figure V. 11 : Variation de l'aimantation d'un monocristal Ho123-O₆ selon les trois directions.

V.3. Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées sur tous les échantillons TR123 (dans les deux états isolant et supraconducteur) afin d'étudier les différentes contributions aux propriétés physiques, et d'essayer d'en déduire et de séparer l'influence du magnétisme de la terre rare de celui du cuivre. Les mesures obtenues sur les différents appareils sont en bon accord.

V. 3. 1. Y123 entre phase isolante et phase supraconductrice

Dans les systèmes SHTc, les mesures de chaleur spécifique ont permis d'étudier leur comportement près de la transition supraconductrice notamment la forme de l'anomalie qui nous renseigne sur la forte anisotropie dans ces cuprates. Cependant il y a eu peut d'intérêt aux autres contributions qui peuvent exister à travers toute la gamme de température. En effet, la chaleur spécifique permet d'avoir le comportement spontané du matériau et nous renseigne sur le spectre total d'excitation, chaque composant contribue avec une certaine entropie qui se rajoute à la valeur totale de l'entropie ($S(T) = \sum_i S_i(T)$), il est donc possible d'extraire l'information sur chaque terme à condition de connaître à quelles températures ce dernier est dominant.

Si on résume toutes les contributions possibles à la chaleur spécifique on aura :

$$C_{totale} = C_N + C_{ph} + C_e + C_M + C_{Sch}$$

Où : C_N : terme nucléaire, C_{ph} : terme de phonons du réseau, C_e : terme électronique, C_M : terme magnétique et C_{Sch} : terme de Schottky.

(le détail de chaque terme est donné dans l'annexe 2)

La chaleur spécifique du composé Y123-O_y dans ces deux états d'oxydation est montrée sur la figure V.12. On peut voir clairement l'anomalie due à l'apparition de la supraconductivité à T_c dans Y-O7.

Nos données de C(Y-O7) sont en bon accord avec la majorité des données de la littérature [Junod90, Shaviv90]. En comparant avec la chaleur spécifique de l'échantillon désoxygéné Y-O6, on remarque un croisement, avec C(O6)>C(O7) en dessous de 77K puis pour T>77K : C7>C6. Ceci peut traduire des contributions différentes pour chacun des composés, surtout que YO7 comporte la partie supraconductrice et YO6 le magnétisme du cuivre sans doute. Ces contributions doivent être importantes dans une certaine gamme de température. Ceci n'est pas le cas pour les mesures de Braun et al [Braun88] qui trouvent une C(O6)>C(O7) sur toute la gamme de température.

On remarque cependant que si on se ramène à 1 atome-gramme en divisant par le nombre n d'atomes par maille élémentaire (n = 13 pour Y-O7 et 12 pour Y-O6), alors le tracé des graphes $\Gamma(T) = C(T)/nR$ (J/atom.g/K), sur la figure V.14, montre que cette fois $\Gamma(O6)>\Gamma(O7)$ sur toute la gamme de température sauf vers 200 K où elles se rejoignent, ce qui correspond d'ailleurs bien au fait qu'on trouve la même $\theta_D \sim 515$ K dans cette gamme (T > 200 K), pour les deux états d'oxydation.

Généralement dans la littérature, on ajuste la chaleur spécifique de ce système Y123 avec des polynômes de différents degrés en T : T^{-2} , T , T^3 , T^5 mais ceci dépend de la gamme de température où chaque terme est important (voir annexe 2), comme cela a été bien mentionné par Wette et al [Wette 1990]. Par exemple, dans l'étude de Schnelle et al [Schnelle90], pour ajuster la supraconductivité, on retranche un background polynomial, sans se préoccuper de la nature des différents termes.

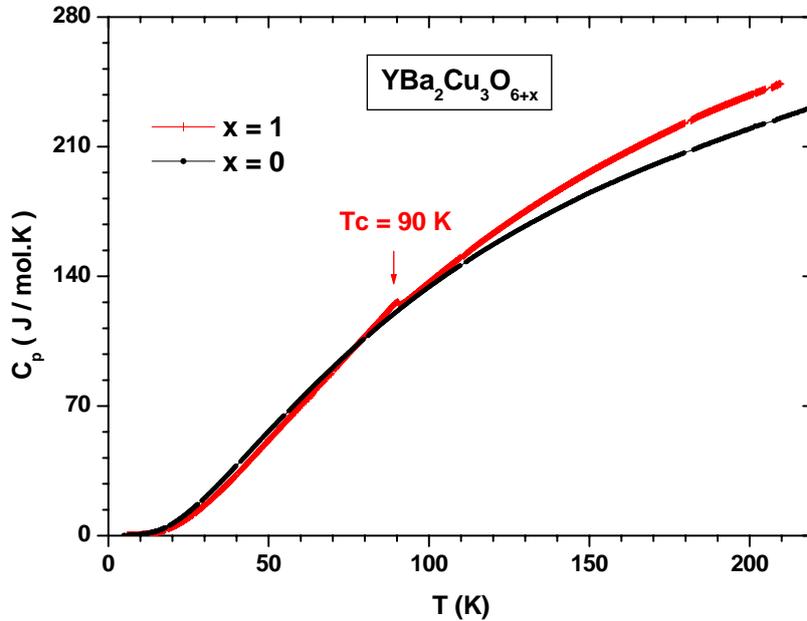


Figure V. 12 : Chaleur spécifique de Y123-O_{6+x} – Hj (nos mesures au CEA, Grenoble).

Tout d'abord, à basse température, c'est à dire pour $T < \theta_D/50$ ou $T < 10\text{K}$ environ, nous pouvons nous limiter, pour le terme C_{ph} dû au réseau, au premier terme βT^3 du développement de la loi de Debye. En ajoutant un terme linéaire γT pour tenir compte d'éventuelles contributions de C_e ou C_M , nous devons donc essayer d'ajuster les valeurs de β et γ de l'équation : $C = \gamma T + \beta T^3$. Pour cela, l'ajustement linéaire de C/T en fonction de T^2 pour nos deux échantillons dans la gamme [8-12 K] donne : (figure V.13)

$$\text{Y-O7} : \beta = 4,77 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol. K}^4 \rightarrow \theta_D = 375 \text{ K} ; \gamma = 1,19 \text{ mJ/mol.K}^2.$$

$$\text{Y-O6} : \beta = 6,50 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol. K}^4 \rightarrow \theta_D = 330 \text{ K} ; \gamma = 2,3 \text{ mJ/mol.K}^2.$$

Les valeurs de θ_D , obtenues par la formule $\beta = 12/5 \cdot R \cdot n \cdot \pi^4 (T/\theta_D)^3$, sont en accord avec la majorité des études faites sur ce système. La valeur maximale étant 470 K dans cette gamme de température [Wette90].

En fait, d'une part, le modèle de Debye n'est pas valable sur toute la gamme de température (figure V.14), car la température de Debye θ_D varie continûment avec la température (figure V. 15) [♦] et n'est pratiquement constante que dans deux domaines bien séparés : $T < \theta_{D\text{max}}/50$ et $T > \theta_{D\text{max}}/2$ [Gopal66]. Elle prend des valeurs différentes dans chaque gamme ($\theta_D \approx 300\text{-}350$

[♦] La température de Debye θ_D est obtenue par inversion de la fonction intégrale de Debye $f_D(T/\theta_D)$: il s'agit en fait de résoudre l'équation intégrale $C(T)/nR = f_D(T/\theta_D)$ et trouver la valeur de θ_D qui vérifie cette équation pour chaque couple de valeurs (C,T).

K à basse température et $\theta_D \approx 515$ K à haute température). Ceci a été attribué, outre à des effets d'anharmonicité qui commencent à être importants vers $T \approx \theta_D$, à la dispersion des phonons : la vitesse de propagation de l'onde est une fonction de la fréquence. Il s'en suit un spectre d'énergie des phonons bien différent de celui supposé par la théorie de Debye (spectre régulier avec une fréquence de coupure $\nu = k\theta_D/h$). La bonne méthode serait de mesurer le spectre des phonons et d'obtenir, par intégration, la courbe réelle de leur chaleur spécifique. A l'heure actuelle, il existe des modèles théoriques de calcul numérique des modes de vibrations qui peuvent être testés par des mesures d'effet Raman. Nous espérons, dans un avenir très proche, pouvoir faire ces calculs en collaboration avec Hlil El Kébir et Pierre Wolfers, de l'équipe de Daniel Fruchart au Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble, qui ont implanté un programme de calcul de ce type sur leurs ordinateurs. La comparaison avec nos mesures devrait permettre à la fois de valider de tels calculs et de nous éclairer sur les contributions de réseau dans nos composés et par suite sur les autres contributions.

D'autre part, dans notre cas, l'existence d'autres différences dans les contributions plus faibles comme l'ordre magnétique du cuivre ou la supraconductivité, nous empêche d'attribuer l'abaissement du θ_D de Y-O6 par rapport à celle de Y-O7 uniquement au réseau et à l'adoucissement ("softning") des modes dû à la présence ou pas de l'oxygène des chaînes O(1)).

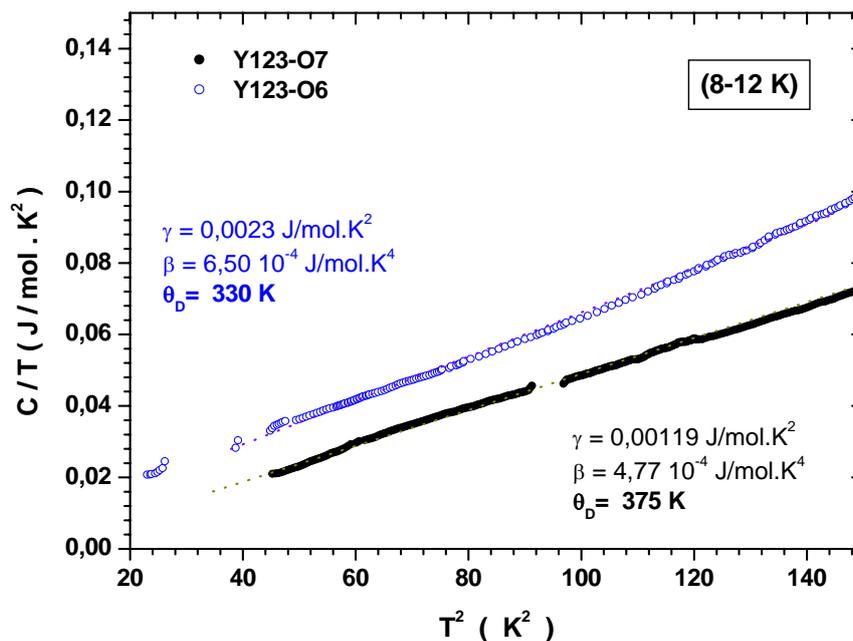


Figure V. 13 : Ajustement de la chaleur spécifique de Y123 à basse température à l'équation $\gamma T + \beta T^3$.

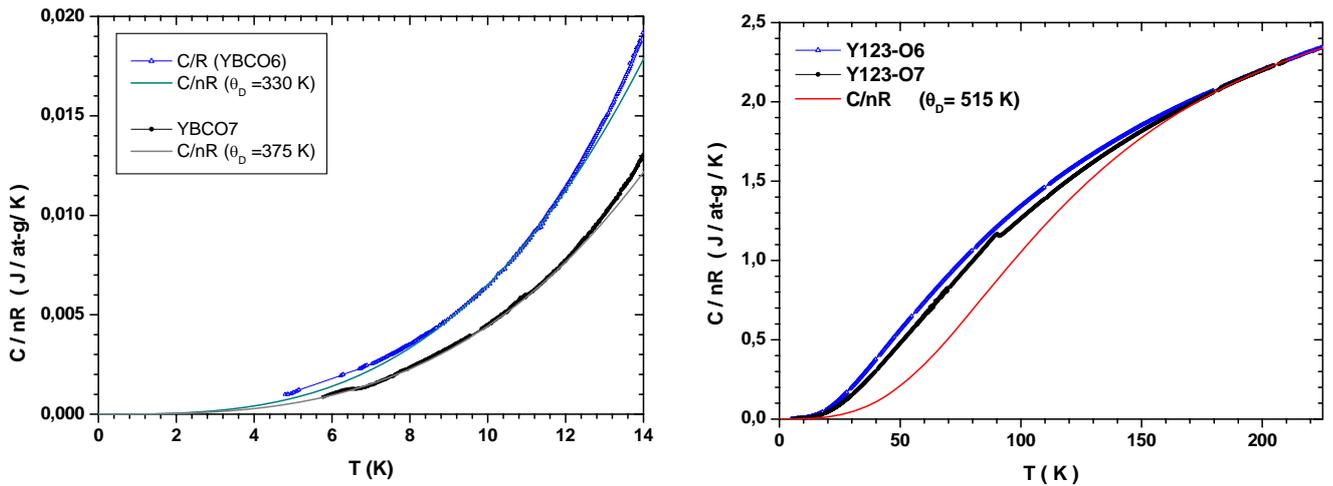


Figure V. 14 : Ajustement à la loi de Debye à basse et haute température de Y123-Oy.

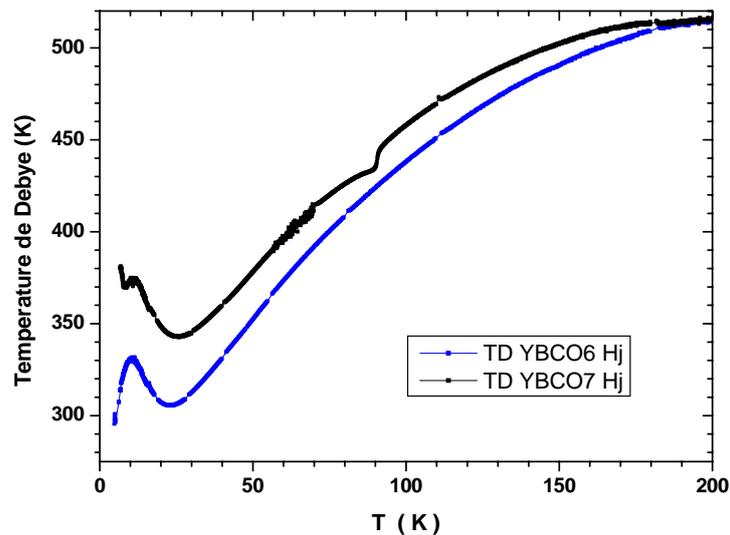


Figure V. 15 : Variation de la température de Debye de Y123, déduite des valeurs expérimentales par inversion de la fonction de Debye, en fonction de la température.

Le facteur linéaire γ de Y-O6 est légèrement supérieur à celui de Y-O7, cependant on ne peut rien conclure à ce stade car les valeurs trouvées dans la littérature varient beaucoup d'un échantillon à un autre mais on retrouve toujours le même ordre de grandeur, généralement entre 1,2 et 7,5 mJ/mol.K² [Braun88, Moler97].

L'origine de ce terme linéaire qu'on dénote plus exactement $\gamma(0)$ est souvent liée à la présence de moments Cu²⁺ qui s'ordonnent à très basses températures sous champ magnétique [Phillips92, Moler97]. Il peut aussi contenir une autre contribution liée à la présence de moment Cu²⁺ de la phase parasite BaCuO₂ [Phillips92] qui s'ordonnent à environ 12 K.

V. 3. 2. Dy123-O_y (y ≅ 6 ; 7)

La chaleur spécifique des composés Dy123 dans les deux états d'oxydation est représentée sur la figure V.16 dans la gamme [4,6 K-300 K]. On peut voir apparaître une anomalie à la température de transition supraconductrice de Dy-O7 ($T_c = 89,5$ K) identique à celle obtenue par les mesures de susceptibilité. Les données de notre Dy-O7 sont en bon accord avec celles de Schnelle et al [Schnelle90] et celles de Lee et al [Lee88] à basse température. En ce qui concerne cette dernière étude, on observe par contre une anomalie à 10,8 K qui n'est pas présente dans notre échantillon, elle dénote la présence de la phase verte parasite dans leur échantillon. En comparant entre les deux états d'oxygénation de Dy123, on remarque la même variation que pour Y123. En effet il y a croisement à 83 K avec $C(\text{Dy-O6}) > C(\text{Dy-O7})$ en dessous de cette température et $C(\text{Dy-O7}) > C(\text{Dy-O6})$ au dessus. Une remarque importante est que l'excès de Dy-O7 par rapport à Y-O7 est présent sur toute la gamme de température et l'écart reste constant. Pourtant ce n'est pas le cas pour Pr123 où on a vu que $C(\text{Pr123})$ rejoint celle de Y123 à haute température.

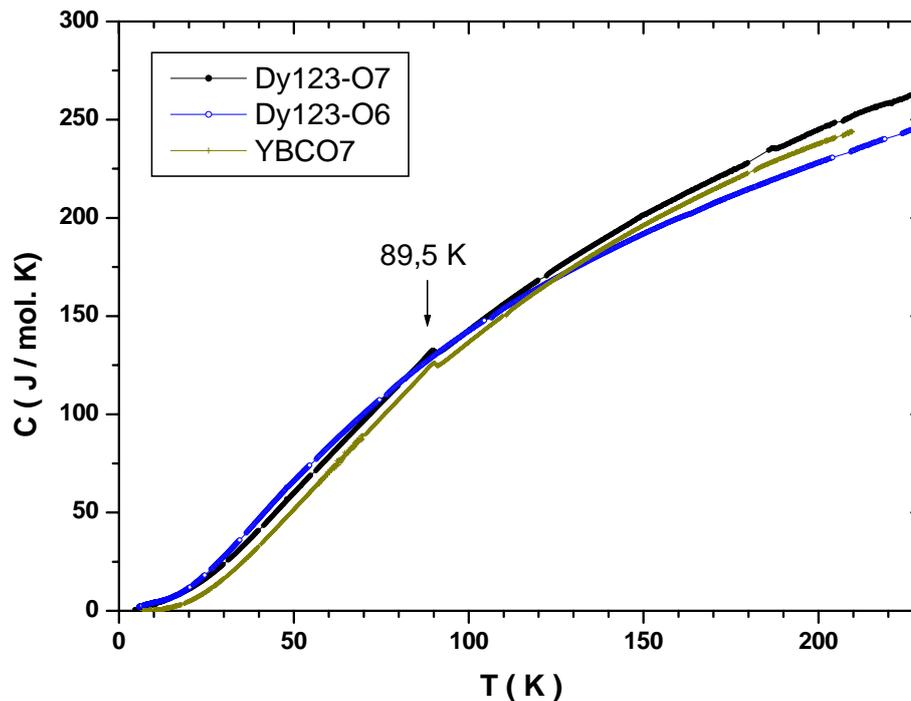


Figure V. 16 : Chaleur spécifique de Dy123-O_{6+x} – Hj (nos mesures au CEA, Grenoble).

Toutefois si on trace C/nR on retrouve la même chose que pour Y123 c'est-à-dire que $C(\text{Dy-O6}) > C(\text{Dy-O7})$ sur toute la gamme de température.

V. 3. 3. Ho123-O_y (y ≃ 6 ; 7)

Sur la figure V.17, on montre nos mesures sur les échantillons Ho123 dans les deux états d'oxydation. La comparaison de nos données de Ho123-O7 avec celles de Meulen et al, à basses températures [Meulen 88] montre un bon accord.

Sur la figure ci-dessous, on note que l'excès de la chaleur spécifique de Ho123-O7 par rapport à Y123 existe sur toute la gamme de température par contre Ho123-O6 rejoint Y123-O7 vers 150 K. Les valeurs de Cp de Ho123-O6 sont presque égales à celles de Ho123-O7 jusqu'à 40 K puis C7>C6 jusqu'à l'ambiante. La remarque à faire c'est que l'excès de C(Ho-O7) par rapport à C(YO7) est supérieur à l'excès observé pour Dy123. Nous remarquons aussi qu'il y a autre écart à T>180 K, celui-ci est souvent observé dans ces systèmes. Dans cette gamme de température nous pouvons penser à un effet lié à la mesure comme par exemple une contribution additive due à la colle qu'on utilise pour fixer l'échantillon, ou ça peut être lié à l'ordre de l'oxygène dans la structure.

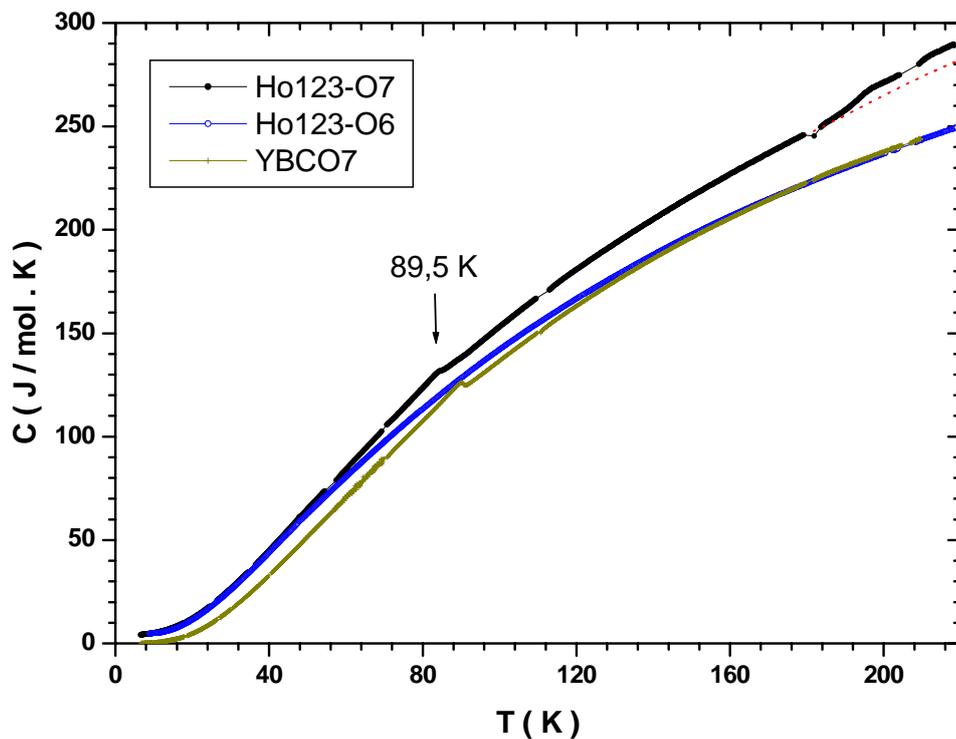


Figure V. 17 : Chaleur spécifique de Ho123-O_{6+x} – H_j (nos mesures au CEA, Grenoble).

Les données de chaleur spécifique des autres TR123 sont aussi ajustées l'équation :

$$C = A \cdot T + \beta T^3$$

L'ajustement à l'équation précédente se fait à basse température [4-30K], nous traçons pour cela la courbe de C/T en fonction de T² (figure V.18). On obtient des droites au dessus de T_N(Pr) pour les Pr123 et entre 17 K et 30 K pour Ho123 et Dy123, ce qui indique un bon ajustement. L'ajustement pour les trois TR123-O7, nous permet de retrouver les valeurs du terme linéaire A et le terme phononique β dans le tableau ci-dessous :

Pr-Col

Domaine de température	Pr-O7		Pr-O6,48	
	β(mJ/mol.K ⁴)	A (mJ/mol. K ²)	β(mJ/mol.K ⁴)	A (mJ/mol. K ²)
T _N <T<30 K	0,535	244	0,552	264

Pr-Hj

Domaine de température	Pr-O6,9		Pr-O6,4	
	β (mJ/mol.K ⁴)	A (mJ/mol. K ²)	β (mJ/mol.K ⁴)	A (mJ/mol. K ²)
T _N <T<30 K	0,540	268	0,558	259

Dy123

Domaine de température	Dy-O7		Dy-O6	
	β (mJ/mol.K ⁴)	A (mJ/mol. K ²)	β (mJ/mol.K ⁴)	A (mJ/mol. K ²)
5,4 K<T<8 K	31,8	30	-	-
17 K <T<30 K	0,518	341	0,806	256

Ho123

	Ho-O7		Ho-O6	
	β (mJ/mol.K ⁴)	A (mJ/mol. K ²)	β (mJ/mol.K ⁴)	A (mJ/mol. K ²)
17 K <T<30 K	0,609	359	0,665	301

Tableau V.2 : Constantes d'ajustement de la chaleur spécifique des TR123 à basse température.

D'après les valeurs obtenues, on remarque que le facteur phononique β ne varie pas de façon remarquable entre les TR123, et on obtient des températures de Debye légèrement inférieures à celles de Y123, ceci s'explique dans la mesure où la masse des atomes Pr, Dy et Ho est supérieure à celle de Y, ce qui donne des phonons de plus basse énergies. Les valeurs de θ_D obtenues à partir du coefficient β sont d'ailleurs en bon accord avec celles obtenues dans l'étude de la chaleur spécifique des TR123 à basse température faite par Meulen et al [Meulen88]. Par ailleurs pour chaque TR123, β est supérieur dans le composé désoxygéné c'est-à-dire θ_D est inférieure pour TR123-O6.

Par contre la valeur du terme linéaire A est très grande par rapport à celle de Y123. Elle est encore plus grande pour Dy123 et Ho123 par rapport à Pr123, mais elle n'est pas très différente pour les deux états d'oxygénation. Nous pensons que ce terme est lié aux effets de champ cristallin de la terre rare dans cette gamme de température.

* Nous adoptons un terme linéaire A à la différence du terme linéaire γ(0) dans Y123 qui n'a pas la même origine.

La petite remontée "upturn" à basse température qui est observé dans Ho123-O7 est souvent observée ; d'après certains auteurs elle est liée à une autre anomalie de schottky qui vient du "splitting" du niveau hyperfin nucléaire [Dunlap87], il pourrait aussi s'agir de la mise en ordre des ions Ho^{3+} qui se fait à $T_N(\text{Ho}) = 0,17 \text{ K}$.

Afin de vérifier la contribution du champ cristallin à la chaleur spécifique et déterminer l'origine de l'excès à basse température de TR123 par rapport à Y123, nous avons essayé de tirer la contribution de TR, et spécialement la contribution de Pr dans Pr123.

D'abord, les données de Y-O7 sont souvent utilisées comme ligne de base, représentant essentiellement la contribution du réseau, qu'on soustrait aux données de Pr123 afin de déterminer la contribution du praséodyme. Cependant il serait plus juste de soustraire Y-O6 car non seulement il est isolant comme Pr123 mais l'ordre des cuivres Cu(2) dans Y-O6 est semblable à celui dans les Pr123 (T_{N1} environ 300-400 K), ainsi on retranche une éventuelle contribution venant de l'ordre AF des cuivres Cu(2).

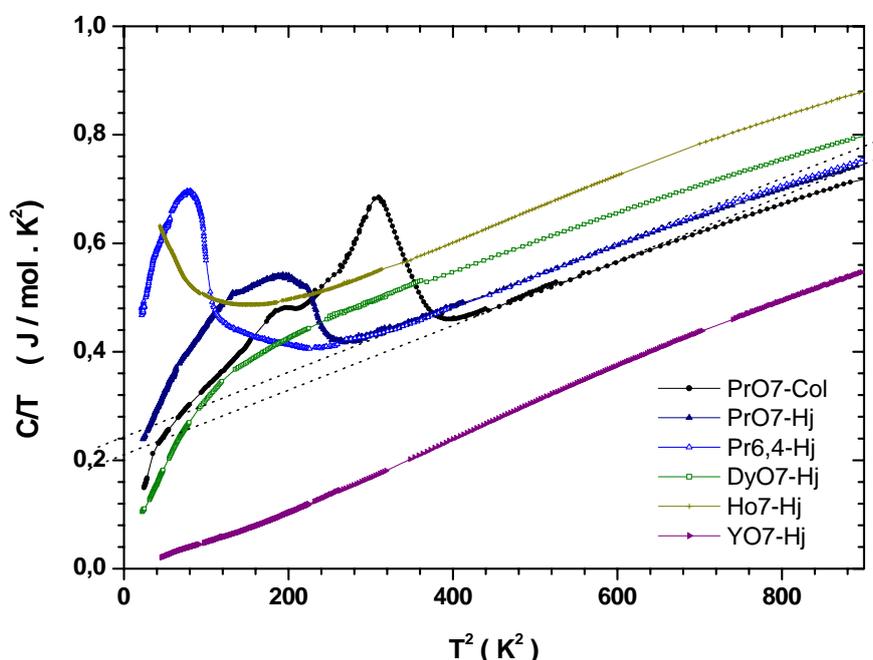


Figure V. 18 : Variation de C/T en fonction de T^2 des échantillons TR123.

Le résultat de la soustraction $C(\text{Pr123}) - C(\text{Y123})$ est montré sur la figure V.19. Nous présentons aussi la comparaison avec les résultats de la chaleur spécifique calculée théoriquement par la fonction de Schottky[♦] (Gopal66) qui donne les anomalies liées au "splitting" du niveau fondamental du Champ cristallin. Le calcul est basé sur les niveaux de Pr123-O7 obtenus du programme « REHXHAM ». Nous remarquons bien que la schottky se rapproche plus avec les données $C(\text{Pr-O7}) - C(\text{Pr-O6})$. On comprend donc que l'excès vient d'une grande partie de cette contribution du champ cristallin comme l'a été souligné par V. Nekvasil [Hilscher94]. La représentation à l'entropie ΔS (contribution du Pr) en fonction de la température, (figure V.20) montre qu'au dessus de 40 K, ΔS tend vers $R \ln 3$, ce qui atteste du fait que le triplets fondamental qui est dans une gamme de 40 K (figure 34, chapitre IV), est totalement peuplé au dessus de cette température.

[♦] Le calcul est fait à l'aide du logiciel de calcul Mathcad.

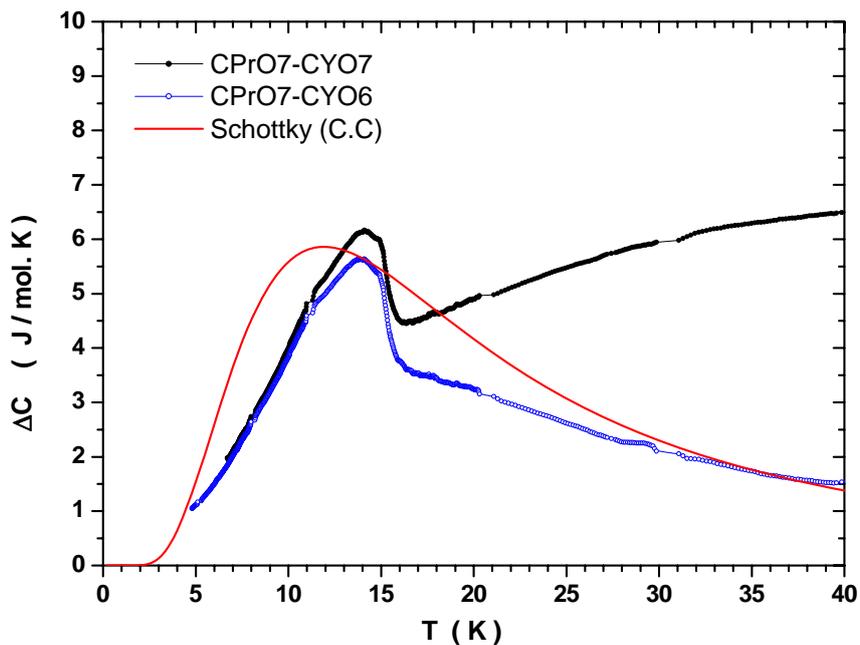


Figure V. 19 : Contribution du Pr à la chaleur spécifique : comparaison avec le calcul de la chaleur spécifique théorique.

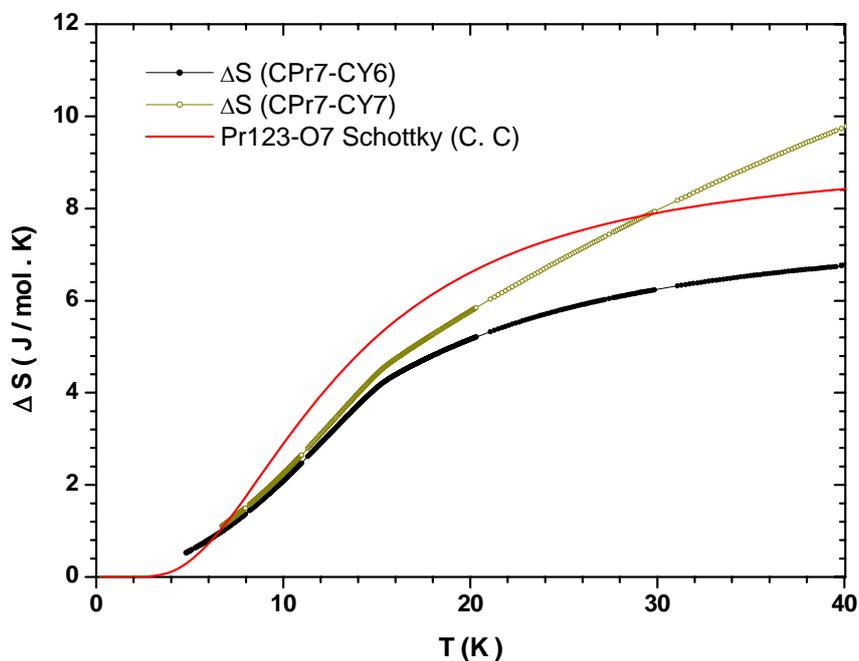


Figure V. 20 : Comparaison de l'entropie du Pr avec celle calculée (splitting de l'état fondamental du C.C).

Pour conclure cette partie, il semble donc très difficile de séparer les diverses contributions à la chaleur spécifique, notamment celle du réseau. Il faudrait disposer d'une meilleure modélisation que la simple théorie de Debye qui n'est visiblement pas suffisante, pour pouvoir en tirer la partie électronique sur Y123 et la reporter dans les autres.

D'autre part, la contribution magnétique à ces températures basses est un mélange entre ondes de spin et effets de champs cristallin. Ce qui est sûr c'est que les gens ont attribué la forte valeur d'un γ à des électrons dans les plans alors que la valeur de ce γ vient surtout du champ cristallin et aussi peut être, comme pour la susceptibilité, des cuivres des chaînes.

V. 3. 3. Dilatation thermique et facteur de Grüneisen

La dilatation thermique des échantillons Pr123-Hj et Y123-Hj a été mesurée dans la gamme de température 2,4 - 250 K. Pour comparaison on reporte aussi la dilatation de l'échantillon DyO7-Hj qui a été mesuré auparavant [Harat98] dans la gamme 5 - 70 K. La mesure permet de donner le coefficient linéaire de dilatation thermique :

$$\alpha(T) = 1/L \cdot \Delta L/T$$

La variation de α en fonction de la température est montrée sur la figure III-17. D'abord on remarque que $\alpha(T)$ a la même tendance que $C_p(T)$. Nos mesures concernant l'échantillon Y123 sont en bon accord avec celles obtenues dans l'étude sur plusieurs céramiques [Swenson89] et sur monocristal [Meingast91, Pasler98] et ce malgré la forte anisotropie qui apparaît. Nous notons aussi les points suivants :

- D'abord à basses températures $\alpha(T)$ comme $C(T)$ montrent un excès pour les échantillons Pr123 avec $\alpha(\text{PrBCO}_{6,4}) > \alpha(\text{PrBCO}_{6,9}) \gg \alpha(\text{YBCO}_7)$. Cet écart tend à diminuer à haute température, vers 200 K.
- Nous observons des pics centrés aux $T_N(\text{Pr})$ respectives : à 14,5 K pour PrO6,9 et 9,5 K pour PrO6,4.
- Une comparaison avec α du Dy-O7 (fait de la même préparation) montre qu'il a un excès à celui de Y-O7 mais celui-ci reste inférieur à celui des deux échantillons Pr123. Cela montre bien que le système Pr123 est bien différent surtout si on considère l'ordre antiferromagnétique des cuivres Cu(2). De plus dans notre précédent travail [Harat98], nous avons montré le bon comportement linéaire de $\alpha(T)$ en fonction de T^3 , pour Y123 et Dy123, ce qui indique qu'il y a seulement la contribution du réseau (phonos) à la dilatation thermique de ces composés.
- Le fait qu'on n'observe pas d'anomalie à T_c dans $\alpha(\text{Y123})$ se comprend dans la mesure où il existe une forte anisotropie qui a été observée par Pasler et al [Pasler98] et que l'anomalie disparaît dans la céramique (moyenne des trois directions).

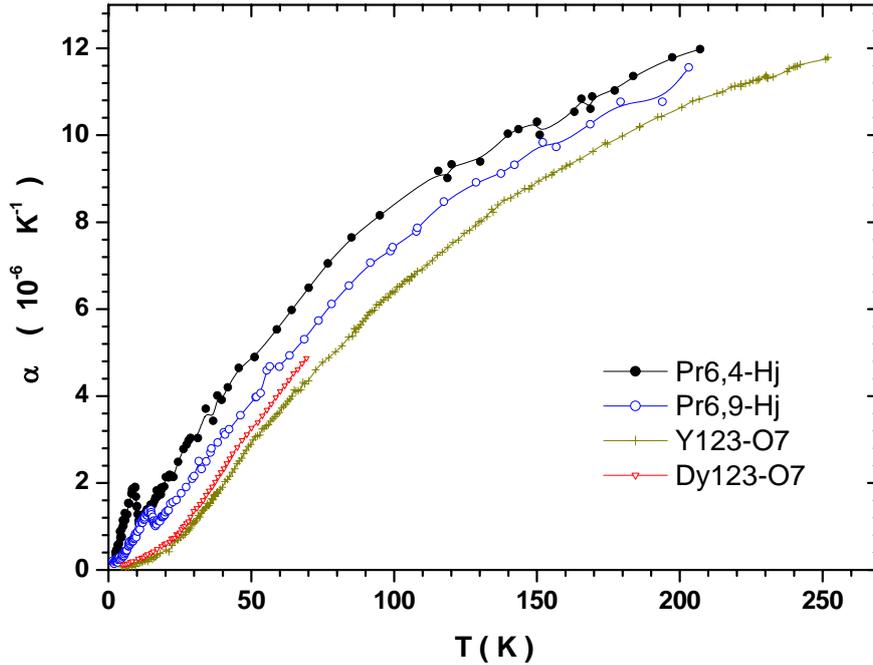


Figure V. 21 : Facteur de dilatation thermique des échantillons Pr123-Hj/Y123-O7/Dy123-O7.

A partir des données de la chaleur spécifique et celles de la dilatation thermique, on peut déduire la variation du facteur (sans dimension) de Grüneisen Γ_{eff} . Il est important dans la détermination du rôle de la structure (contribution des phonons) dans ces cuprates.

Ce facteur est donné par la formule :

$$\Gamma_{\text{eff}} = \frac{V_m \alpha_V(T)}{\kappa_s C_p(T)}$$

Où

V_m représente le volume molaire : calculé à partir des paramètres de maille de chaque échantillon, κ_s^\diamond est la compressibilité, $\alpha_V(T) = 3 \alpha(T)$ et $C_p(T)$ la chaleur spécifique.

La variation de Γ_{eff} en fonction de la température est montrée sur la figure V.22. A haute température, c'est-à-dire lorsque $T > 80$ K, Γ_{eff} tend vers une valeur constante et comparable pour tous les TR123 : environ 1,5 à 2. Swenson et al obtiennent la même valeur pour leurs échantillons Y123 [Swenson89]. Cependant, pour les Pr123 ce facteur commence à augmenter en dessous d'environ 50 K et il continue au fur et à mesure que la température diminue. Puis il présente une rapide augmentation à très basse température, c'est-à-dire en dessous de 5K. Cette variation du facteur de Grüneisen nous fait penser à la similaire variation en dessous de 40- 50 K de la faible composante ferromagnétique M_s observée dans Pr123. Ce qui peut être lié au changement de couplage entre les moments du Pr et les moments du cuivre.

$^\diamond \kappa_s = 3 \langle \kappa_s \rangle$, pour Pr123 $\langle \kappa_s \rangle = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ [Weishaupt98].

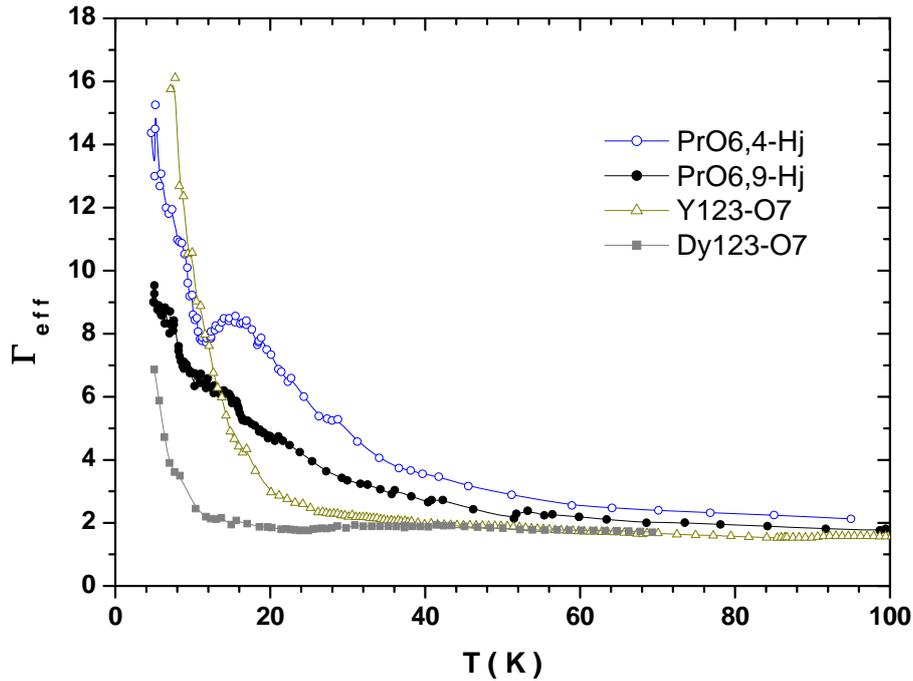


Figure V. 22 : Facteur de Grüneisen des échantillons Pr123-Hj/Y123/Dy123

En ce qui concerne Y123, la valeur de Γ_{eff} reste pratiquement constante jusqu'à environ 20 K, puis elle augmente brusquement. Swenson et al obtiennent la même variation de Γ_{eff} mais les valeurs atteintes à basses températures de l'ordre de 6 restent bien inférieures à celles qu'on obtient ~ 16 !

Quant à Dy123, Γ_{eff} ne varie presque pas à haute température mais présente une augmentation brutale en dessous de 10 K, il atteint cependant des valeurs inférieures à Pr123 et Y123.

En somme, les propriétés magnétiques et thermodynamiques nous ont permises de noter que les effets de champ cristallin sont importants dans les TR123-O6 à basses températures.

Références

- [Boucherle93] J. X. Boucherle, J. Y. Henry, R. J. Papoular, J. Rossat-Migod, J. Schweizer, F. Tasset, and G. Uimin, *Physica B* **192**, 25 (1993).
- [Braun88] E. Braun, G. Jackel, B. Roden, J. G. Sereni, and D. Wohllenben, *Z. Phys. Condensed Matter* **72**, 169 (1988).
- [Brewer88] J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, J. F. Carolan, A. C. D. Chakladar, W. N. Hardy, D. R. Harshman, M. E. Hayden, M. Ishikawa, N. Kaplan, R. Keitel, J. Kempton, R. F. Kielf, W. J. Kossler, S. R. Kreitzman, A. Kulpa, Y. Kuno, G. M. Luke, H. Miyatake, K. Nagamine, Y. Nakazawa, N. Nishida, K. Nishiyama, S. Ohkuma, T. M. Riseman, G. Roehmer, P. Schleger, D. Shimida, C. E. Stronach, T. Takabatake, Y. J. Uemura, Y. Watanabe, D. L. Williams, T. Yamazaki, and B. Yang, *phys. Rev. Lett.* **60**, 1073 (1988).
- [Dunlap87] B. D. Dunlap, M. Slaski, D. G. Hinks, L. Soderholm, M. Beno, K. Zhang, C. Segre, G. W. Cratree, W. K. Kwok, S. K. Malik, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen, and Z. Sungaila, *J. M. M. M.* **68**, L139-L144 (1987).
- [Emerson94] J. P. Emerson, R. A. Fisher, N. E. Phillips, N. A. Wright, and E. M. McCarron, *Phys. Rev. B.* **49**, 9256 (1994).
- [Gopal66] E. S. R. Gopal, *Specific heat at low temperatures* (Plenum, New-York, 1966).
- [Haen00] P. Haen, M. Lahoubi, A. Harat, G. Fillion, D. Schmitt, H. Bioud, and J. Hejtmanek, *Physica B* **284**, 1035 (2000).
- [Harat98] Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, (1998).
- [Johnston88] D. C. Johnston, S. K. Sinha, A. J. Jacobson, and J. M. Newsam, *Physica C* **153-155**, 572 (1988).
- [Kadowaki88] H. Kadowaki, M. Nishi, M. Yamada, H. Takeya, H. Takei, S. M. Shapiro, and G. Shirane, *Physical Review B* **37**, 7932 (1988).
- [Lee88] B. W. Lee, J. M. Ferreira, Y. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **37**, 2368 (1988).
- [MacFarlane00] W. A. MacFarlane, P. Mendels, J. Bobroff, A. V. Dooglav, A. V. Egorov, H. Alloul, N. Blanchard, G. Collin, P. G. Picard, A. Keren, P. J. C. King, and J. Lord, *Physica B* **289-290**, 291 (2000).
- [Manca00] P. Manca, S. Sanna, G. Calestani, A. Migliori, R. D. Renzi, and G. Allodi, *Phys. Rev. B.* **61**, 15 450 (2000).
- [Meingast91] C. Meingast, O. Kraut, T. Wolf, H. Wühl, A. Erb, and G. Müller-Vogt, *phys. Rev. Lett.* **67**, 1634 (1991).
- [Meulen88] H. P. Van Der Meulen, J. J. M. Franse, Z. Tarnawski, K. Kadowaki, J. C. P. Klaasse, and A. A. Menovsky, *Physica C* **152**, 65 (1988).

- [Moler94] K. A. Moler, G. J. Baar, J. S. Urbach, R. Liang, W. N. Hardy, and A. Kapitulnik, *phys. Rev. Lett.* **73**, 2744 (1994).
- [Moler97] K. A. Moler, D. Sisson, J. S. Urbach, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, D. J. Baar, R. Liang, and W. Hardy, *Phys. Rev. B.* **55**, 3954 (1997).
- [Norman03] M. R. Norman and C. Pepin, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1547-1610 (2003).
- [Parkin88] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, V. Y. Lee, and R. B. Beyers, *Phys. Rev. B.* **37**, 131 (1988).
- [Pasler98] V. Pasler, P. Schweiss, C. Meingast, B. Obst, H. Wühl, A. I. Rykov, and S. Tajima, *phys. Rev. Lett.* **81**, 1094 (1998).
- [Phillips92] N. E. Phillips, R. A. Fisher, and J. E. Gordon, *Chinese Journal of Physics* **30**, 799 (1992).
- [Renzi01] R. D. Renzi, S. Sanna, P. Manca, and G. Allodi, "Influence of oxygen order on magnetic properties of YBa₂Cu₃O_{6+x}," Report No. 11677 (2001).
- [Rossat-Mignod88] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, M. J. G. M. Jurgens, J. Y. Henry, and C. Vettier, *Physica C* **152**, 19 (1988).
- [Schaviv90] R. Shaviv, E. F. Westrum, M. Sayer, X. Yu, and R. D. Weir, *J. Chem. Phys.* **92**, 6794 (1990).
- [Schnelle90] W. Schnelle, E. Braun, H. Broicher, R. Dömel, S. Ruppel, W. Braunisch, J. Harnischmacher, and D. Wohlleben, *Physica C* **168**, 465 (1990).
- [Swenson89] C. A. Swenson, R. W. McCallum, and K. No, *Phys. Rev. B.* **40**, 8861 (1989).
- [Tomy88] C. V. Tomy, R. Prasad, N. C. Soni, and S. K. Malik, *physica C* **153-155**, 174 (1988).
- [Tranquada88] J. M. Tranquada, D. E. Cox, W. Kunnmann, H. Moudden, G. Shirane, M. Suenaga, P. Zolliker, D. Vaknin, S. K. Sinha, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, and D. C. Johnston, *phys. Rev. Lett.* **60**, 156 (1988).
- [Vonsovskii74] S. V. Vonsovskii, *Magnetism*, vol 1, p75, Halsted Press, Wiley, 1974.
- [Weishaupt98] K. Weishaupt, J. T. Held, H. D. Hochheimer, S. B. Qadri, E. F. Skelton, and K. Brister, *J. Phys. Chem Solids* **59 n°2**, 211-214 (1998).
- [Wette90] F. W. Wette, A. D. Kulkarni, J. Prad, U. Schroder, W. Kress, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 6707.

Conclusion et perspectives

"The opposite of a correct statement is a false statement. But the opposite of a profound truth may well be another profound truth."

Niels Bohr

En fait, nous avons montré que les mesures magnétiques s'avèrent très sensibles pour mettre en évidence les diverses anomalies observées par ailleurs par d'autres techniques et d'en préciser la température comme les mises en ordre des moments Pr et Cu et leurs réorientations. En conclusion l'étude des propriétés magnétiques des composés Pr123, Pr_xY_{1-x}123 et TR123 (TR= Dy, Ho et Y) dans leurs différents états oxydations nous a permis de mettre en évidence quelques points que nous résumons :

- ✓ En ce qui concerne **l'ordre AF du Pr** dans Pr123, il est clair qu'il est étroitement lié aux plans CuO₂, à cause de la forte hybridation des couches 4f du praséodyme avec celles de l'oxygène 2p qui se trouvent justement au niveau des plans supposés êtres conducteurs !
La différence essentielle entre Pr123 et les autres TR123, réside justement en ce fait que Pr tend à former ces bandes hybrides où d'une part les porteurs de charges se trouvent localisés impliquant la disparition de la supraconductivité, d'une autre part lie fortement le sous réseau magnétique des ions Pr³⁺ avec de grande T_{N2}. Le fait que cette température augmente avec le taux d'oxygène, suggère que l'interaction d'échange entre les ions Pr³⁺ dépend du nombre de charges localisées dans les bandes F-R, ce qui est loin d'un superéchange classique. Cette idée est justifiable surtout quand on voit que la diminution de T_{N2} dans les système Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7+y} / PrBa_{2-x}La_xCu₃O_{7+y} en fonction de x est du même ordre de grandeur que la diminution de T_{N2} dans le système Pr123 avec la diminution du taux d'oxygène.
- ✓ Le désordre structural dans Pr123, notamment la substitution et la décomposition spinodale Pr/Ba et Ba/Pr a un effet sur les propriétés magnétiques : abaissement de T_{N2}(Pr) probablement engendré par la diminution du nombre de porteurs de charges lors du remplissage d'un trou par la substitution Pr³⁺/Ba²⁺. la différence entre les données trouvées dans la littérature se comprend donc par le fait que même pour un même taux d'oxygène, selon les conditions de préparation, on aura forcément une distribution différente des atomes Pr dans le réseau.
- ✓ Pour la remontée de la susceptibilité en dessous de T_{N2}, qui est observée dans tous nos échantillons Pr123 et dans les échantillons Pr_xY_{1-x}123 isolants, nous penchons pour une explication faisant intervenir le magnétisme des cuivres Cu(1) dans les chaînes : le bon ajustement avec une loi Curie-Weiss dans cette gamme de température veut dire qu'il reste un nombre important de centres paramagnétiques attribués aux Cu(1) désordonnés ou en clusters plus ou moins frustrés.

- ✓ Les anomalies observées à basse température (en dessous de T_{N2}) et la composante quasi-ferro en dessous d'environ ~ 40 K sont respectivement attribuées aux réorientations des Cu(2) comme suggéré par les mesures de neutrons, et la mise en ordre des Cu(1) dans les chaînes.
- ✓ Une bonne partie des propriétés comme le faible moment magnétique, essentiellement la grande valeur de χ_0 , la valeur de θ_p , et la grande valeur de la chaleur spécifique à basse température sont expliquées par des effets de champ cristallin sur les ion Pr^{3+} : Avec un coefficient d'échange AF d'environ $-20 \text{ T}/\mu_B$ nous retrouvons bien la faible valeur du moment ordonné de $\sim 0,8\mu_B$ avec une température de Néel T_N de 20 K et un champ d'échange de 14 T à 0K comme observé expérimentalement dans Pr123.
- ✓ En ce qui concerne la supraconductivité, il est maintenant évident que c'est Pr dans le site Pr qui détruit la supraconductivité dans Pr123, l'effet de la substitution Pr/Ba contribuant et renforçant le caractère isolant du composé, mais ne peut être à lui seul l'origine de cet état isolant. Le caractère isolant de Pr123 peut être expliqué par plusieurs effets combinés :
 - d'abord la localisation des trous dans les orbitales hybrides Pr-O.
 - lacunes en oxygène dans les plans CuO_2 et les chaînes CuO par effet du désordre dans la structure dans le système Pr123.
 L'existence de la supraconductivité dans certains échantillons élaborés par certaines méthodes peut être liée à des mécanismes de séparation de phase comme a été suggéré par certains auteurs.
- ✓ Du côté chaleur spécifique et dilatation thermique :
 Il semble très difficile de séparer les diverses contributions et notamment celle du réseau. Il faudrait disposer d'une meilleure modélisation que la simple théorie de Debye qui n'est visiblement pas suffisante, pour pouvoir en tirer la partie électronique sur Y123 et la reporter dans les autres.
 D'autre part, la contribution magnétique à ces températures basses est un mélange entre ondes de spin et effets de champs cristallin. Ce qui est sûr c'est que les auteurs ont longtemps attribué la forte valeur d'un gamma à des électrons dans les plans, alors que la valeur de ce gamma vient surtout du champ cristallin et aussi peut être, comme pour la susceptibilité, des cuivres des chaînes.
 Enfin, la remontée du coefficient de Grüneisen à basse température n'a pour l'instant reçu aucune confirmation et demanderait à être validée, de même que la "transition" magnétique à 5 K qui lui est peut être associée.

Alors parmi les perspectives envisagées dans ce travail :

Nous espérons pouvoir prochainement disposer de calculs numériques élaborés qui déterminent le spectre complet des phonons et, partant, leur contribution aux diverses grandeurs thermiques. Ces calculs sont actuellement faits sur des mailles moins complexes et sont très prometteurs.

ANNEXE 1

1- Ajustement de la partie paramagnétique

Dans le domaine paramagnétique, les courbes de la susceptibilité $\chi(T)$ sont ajustées à la loi modifiée Curie-Weiss :

$$\chi = \chi_0 + C / (T - \theta_p) \quad (1)$$

où χ_0 : terme indépendant de la température, C : constante de Curie et θ_p : température paramagnétique. Cependant ces paramètres sont souvent corrélés et dépendent de la gamme de température où on effectue l'ajustement.

A partir de l'équation (1), on peut écrire :

$$\chi \cdot T = \chi_0 \cdot T + C / (1 - \theta_p/T) \quad (2)$$

$$\chi \cdot (T - \theta_p) = \chi_0 \cdot (T - \theta_p) + C \quad (3)$$

En traçant les courbes $\chi \cdot T$ ou $\chi \cdot (T - \theta_p)$ en fonction de la température, on devrait avoir une partie linéaire ou un plateau sur une gamme de température assez large pour garantir que les trois paramètres sont indépendants de la température et peuvent ainsi avoir leurs sens physiques respectifs.

C'est ainsi qu'il apparaît généralement trois domaines de températures dans Pr123 où les paramètres diffèrent :

- $T > T_{N1}$
- $T_{N2} < T < T_{N1}$
- $T < T_{N2}$

Où :

T_{N1} : température d'ordre des Cu(2)

T_{N2} : température d'ordre des ions Pr³⁺

2- Correction de diamagnétisme

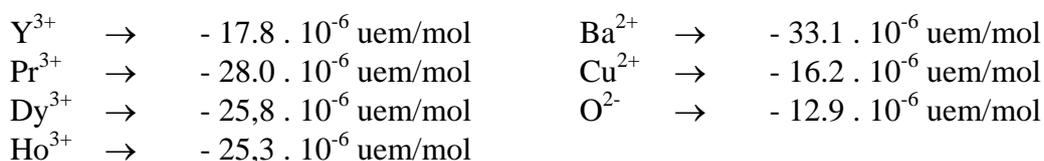
On résume ici la contribution diamagnétique qui est importante surtout à haute température dans les mesures de la susceptibilité :

D'après les constantes de Pascal (Landolt - Börnstein):

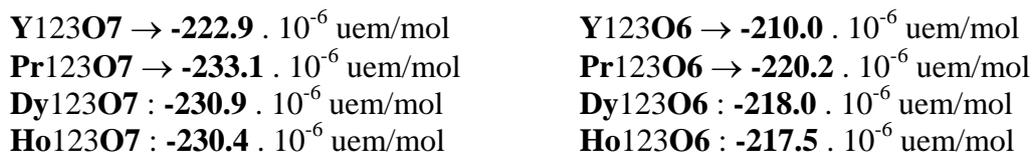


d'où : **Y123O7** \rightarrow **-177** $\cdot 10^{-6}$ uem/mol

D'après la formule de Slater :



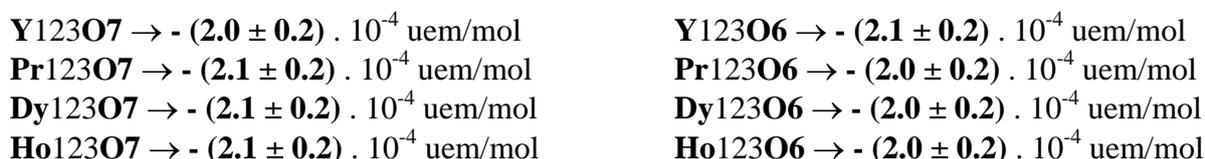
d'où :



ces valeurs sont sans doute trop fortes, mais les valeurs trouvées par les constantes de Pascal (Landolt - Börnstein) qui tiennent compte de l'écrantage à partir des valeurs expérimentales qui sont toujours trouvées trop faibles, sont sans doute trop faible.

En prenant la moyenne pour **Y123O7** : $177 + 223 = 200 \pm 23 \cdot 10^{-6}$ uem/mol , on obtient une valeur proche de celle de Larkin et al. ($-193 \cdot 10^{-6}$ uem/mol), obtenue à partir de constantes de Pascal de Selwood et al. (1958)

On peut donc prendre les valeurs suivantes :



Pour **Ho123O6** : $\chi_{\text{dia}} = 2 \cdot 10^{-4}$ uem/mol = $0.275393 \cdot 10^{-6}$ uem/g/Oe = $0.00275393 \text{ Am}^2/\text{kg/T}$

ANNEXE 2

Chaleur spécifique

De façon générale la chaleur spécifique comporte plusieurs contributions :

$$C_{totale} = C_N + C_p + C_e + C_M + C_{Sch}$$

C_N : terme nucléaire, C_p : terme de phonons du réseau, C_e : terme électronique, C_M : terme magnétique et C_{Sch} : terme de Schottky.

C_N est généralement ajusté avec un terme A/T^2 à basse température.

C_p est ajusté avec une loi **de Debye**, à basse température c'est à dire environ pour $T < \theta_D/50$:

$T < 30K$ en général, on prend l'équation $\beta T^3 + \epsilon T^5$, d'où on calcule θ_{D0} . ($\theta_D = \sqrt[3]{\frac{1944 \cdot n}{\beta}}$),

n : nombre d'atomes par maille, ici pour C en (J/mol.K).

C_e : terme électronique

- $\sim \gamma \cdot T$: (γ constante de Sommerfeld) : limite à basse température des électrons de conduction pour un conducteur
- Le terme électronique pour les supraconducteur est décrit par une contribution de type champ moyen:

Dans l'état normal c'est-à-dire à $T > T_c$ et en l'absence de fluctuations : $C_{cm}/T = \gamma_S$

En dessous de T_c ($T < T_c$) avec généralement le modèle à deux fluides (couplage moyen et fort) pour lequel la formule s'écrit :

$C_{cm}/T = (p+1)\gamma_S (T/T_c)^p$ (pour le couplage fort , $p = 4$; et $p = 2$ pour le couplage moyen,) / ici c'est dans le cas de YBCO7 et DyBCO7.

C_M : Contribution relative à un ordre magnétique ($T < T_{ord}$) : (ondes de spin)

$C_M(T) : \sim M \cdot T^{3/2}$ (ordre ferro- et ferri.)

$C_M(T) : \sim M \cdot T^3$ (ordre antiferro.)

C_{Sch} : liée aux anomalies dues à la levée de la dégénérescence de systèmes à plusieurs niveaux (par exemple dans notre cas c'est le champs cristallin dans Pr et Dy123 ou le terme nucléaire qui est évoqué plus haut)

$$C_{Sch} = R \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1 + e^{\Delta/k_B T})^2} / \Delta \text{ est le gap d'énergie pour un système à deux niveaux.}$$