



HAL
open science

Nouvelles phases supraconductrices de structure type K_2NiF_4 obtenues par méthodes d'halogénéation

Catherine Brisson

► **To cite this version:**

Catherine Brisson. Nouvelles phases supraconductrices de structure type K_2NiF_4 obtenues par méthodes d'halogénéation. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10565 . tel-00137434

HAL Id: tel-00137434

<https://theses.hal.science/tel-00137434>

Submitted on 19 Mar 2007

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.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Catherine BRISSON

Maître es Sciences.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

**NOUVELLES PHASES SUPRACONDUCTRICES DE STRUCTURE
TYPE K_2NiF_4 OBTENUES PAR METHODES D'HALOGENATION.**

Soutenue le : 3 Septembre 1993

Après avis de : MM. C.MICHEL Professeur Rapporteurs
J.P. ISSI Professeur

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	P.HAGENMULLER	Professeur	Président
	B.CHEVALIER	D.R, CNRS	
	J.ETOURNEAU	Professeur	
	J.P.ISSI	Professeur	Examineurs
	C.MICHEL	Professeur	
	A.TRESSAUD	D.R, CNRS	
MME	M.H.TUILIER	Maître de conférences	
M.	F.WEILL	C.R, CNRS	

A mes parents

A tous mes proches

A olivier

A celui qui va bientôt voir le jour

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université de BORDEAUX I.

*Je remercie **Monsieur le Professeur J.ETOURNEAU**, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, pour l'accueil qu'il m'a réservé, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir participé à ce jury de thèse.*

*J'exprime ma respectueuse reconnaissance à **Monsieur le Professeur P.HAGENMULLER** pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

***Monsieur J.P.ISSI**, Professeur à l'Université Catholique de Louvain et **Monsieur C.MICHEL**, Professeur à l'Université de Caen ont bien voulu examiner ce travail. Je suis sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait d'être présents à ce jury de thèse.*

***Madame M.H.TUILIER**, Maître de Conférences à l'Université de Mulhouse, m'a fait profiter de sa grande compétence dans les études par EXAFS et m'a fait l'honneur de participer à ce jury de thèse. Je la remercie sincèrement.*

***Messieurs A.TRESSAUD et B.CHEVALIER**, Directeurs de Recherche au CNRS, ont dirigé mes recherches avec beaucoup de compétences et d'efficacité. Leurs conseils quotidiens et leurs qualités humaines ont été pour moi une aide précieuse tout au long de ce travail. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude et ma profonde estime.*

*Je tiens à remercier vivement **Monsieur F.WEILL**, Chargé de recherche au CNRS, qui a participé à la réalisation de ce travail. Sa disponibilité et son aide constante dans le domaine de la microscopie électronique m'ont été précieuses. Je le remercie pour ses conseils judicieux et pour sa gentillesse.*

***Monsieur J.L.SOUBEYROUX** a apporté son aide efficace dans le domaine de la diffraction des neutrons. Qu'il en soit vivement remercié.*

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur L.LOZANO pour son savoir faire en matière de fluoration, son aide permanente et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs J.P.CAZORLA, J.M.DANCE, B.DARRIET, G.DEMAZEAU, P.DURAND, L.FOURNES, J.GRANNEC, A.LARGETEAU, B.LESTIENNE, E.MARQUESTAUT, L.RABARDEL, L.TRUT, J.J.VIDEAU, J.VILLOT.

*Aux étudiants du groupe fluor et du groupe magnétisme qui ont séjourné pendant la durée de ma thèse et en particulier à Mesdemoiselles H.GUENGARD, M.HAMADENE et Messieurs J.F.GERVAIS et E.BEN SALEM, je dirai simplement **Merci.***

SOMMAIRE

CHAPITRE I

HALOGENATION ET SUPRACONDUCTIVITE

	1
I.1 FLUORATION D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	5
I.1.1 Réactions à l'état solide	5
I.1.1.a <u>Utilisation de BaF_2</u>	
I.1.1.b <u>Utilisation de CuF_2, YF_3, YOF, ROF ($R=\text{Eu}$, La)</u>	
I.1.2 Implantation ionique	8
I.1.3 Réactions solide-gaz	8
I.2 FLUORATION DES PHASES DE TYPE K_2NiF_4 ET DERIVEES	13
I.2.1 Réactions à l'état solide	13
I.2.2 Implantation ionique	13
I.2.3 Fluoration gazeuse	14
I.3 OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE	15
REFERENCES	18

CHAPITRE II:

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

23

II.1	METHODES DE PREPARATION	25
II.1.1	Synthèse des oxydes	25
II.1.2	Techniques de fluoration et de chloration	26
II.2	TECHNIQUES PHYSICOCHEMIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	27
II.2.1	Analyse structurale	27
II.2.1.a	<i>Diffraction des rayons X</i>	
II.2.1.b	<i>Diffraction des neutrons</i>	
II.2.1.c	<i>Spectroscopie EXAFS</i>	
II.2.1.d	<i>Microscopie électronique en transmission (M.E.T)</i>	
II.2.2	Analyse chimique	30
II.2.2.a	<i>Dosage chimique de la teneur en Cu³⁺ par le sel de Mohr</i>	
II.2.2.b	<i>Analyse par spectrométrie des électrons Auger et par microsonde électronique</i>	
II.2.3	Caractérisations magnétiques et électriques	32

CHAPITRE III:

<u>OBTENTION DE PHASES SUROXYGENEES PAR TRAITEMENT DE CHLORATION</u>	35
III.1 RAPPELS SUR L'OXYDE La_2CuO_4	38
III.2 MECANISME DE CHLORATION	41
III.2.1 Influence de la température	41
III.2.2 Influence de la pression	45
III.2.3 Purification et analyse chimique	47
III.2.4 Analyse par RPE	49
III.3 ANALYSE STRUCTURALE	53
III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X	53
III.3.2 Etude par diffraction des neutrons	53
III.3.3 Détermination de l'environnement du lanthane par spectroscopie EXAFS	60
III.3.4 Etude par microscopie électronique à transmission (M.E.T)	63
III.4 PROPRIETES PHYSIQUES	74
III.4.1 Caractérisations magnétiques de divers composés type $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	74
III.4.2 Propriétés électriques	76
III.5 COMPARAISON DE LA STABILITE THERMIQUE DE La_2CuO_4 TRAITE SOUS DIVERS HALOGENES: Cl_2 ET F_2	80
CONCLUSIONS	85
REFERENCES	86

CHAPITRE IV:

LE SYSTEME $La_{2-x-y}Nd_xSr_yCuO_4$ 91

IV.1	CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES PHASES Ln_2CuO_4 ET DERIVEES	95
IV.2	LE SYSTEME $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$	100
IV.2.1	Influence de microinhomogénéités cationiques sur les propriétés supraconductrices des matériaux	100
	<i>IV.2.1.a Analyse par microsonde électronique</i>	
	<i>IV.2.1.b Propriétés physiques des matériaux</i>	
IV.2.2	Propriétés structurales	103
	<i>IV.2.2.a Influence des substitutions cationiques dans le système $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$</i>	
	<i>IV.2.2.b Influence de la fluoration</i>	
	<i>IV.2.2.c Stabilité thermique des composés</i>	
IV.2.3	Propriétés supraconductrices	109
	<i>IV.2.3.a Mesures magnétiques</i>	
	<i>IV.2.3.b Propriétés de transport</i>	
	<i>IV.2.3.b.1 Influence des substitutions cationiques dans le système $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$</i>	
	<i>IV.2.3.b.2 Influence de la fluoration</i>	
IV.2.4	Conclusions	121

IV.3	LE SYSTEME $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$	122
IV.3.1	Propriétés structurales du système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$	122
	<i>IV.3.1.a <u>Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$</u></i>	
	<i>IV.3.1.b <u>Influence de la fluoration</u></i>	
IV.3.2	Analyses chimiques	126
	<i>IV.3.2.a <u>Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$</u></i>	
	<i>IV.3.2.b <u>Influence de la fluoration</u></i>	
IV.3.3	Propriétés physiques	131
	<i>IV.3.3.a <u>Propriétés magnétiques</u></i>	
	<i>IV.3.3.a.1 <u>Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$</u></i>	
	<i>IV.3.3.b.2 <u>Influence de la fluoration</u></i>	
	<i>IV.3.3.b <u>Propriétés électriques</u></i>	
	<i>IV.3.3.b.1 <u>Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$</u></i>	
	<i>IV.3.3.b.2 <u>Influence de la fluoration</u></i>	
IV.3.4	Conclusions	144
IV.4	TRANSITIONS DE PHASES STRUCTURALES DANS LES SYSTEMES DE TYPE K_2NiF_4	145
IV.4.1	Fonction d'énergie libre	145
IV.4.2	Considérations microscopiques	147
IV.4.3	Influence de la transition structurale LTO→LTT sur les propriétés supraconductrices des matériaux	149

CONCLUSIONS GENERALES

157

ANNEXES

ANNEXE I:	Analyse structurale	163
ANNEXE II:	Analyses chimiques	171
ANNEXE III:	Mesures des propriétés de transport	175

CHAPITRE I

HALOGENATION ET SUPRACONDUCTIVITE

HALOGENATION ET SUPRACONDUCTIVITE

I.1	FLUORATION DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	5
I.1.1	Réactions à l'état solide	5
	<i>I.1.1.a</i> <u>Utilisation de BaF_2</u>	
	<i>I.1.1.b</i> <u>Utilisation de CuF_2, YF_3, YOF, ROF ($R=\text{Eu}$, La)</u>	
I.1.2	Implantation ionique	8
I.1.3	Réactions solide-gaz	8
I.2	FLUORATION DES PHASES DE TYPE K_2NiF_4 ET DERIVEES	13
I.2.1	Réactions à l'état solide	13
I.2.2	Implantation ionique	13
I.2.3	Fluoruration gazeuse	14
I.3	OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE	15
	REFERENCES	18

Les cuprates supraconducteurs à haute température critique présentent des analogies frappantes: leur structure peut être décrite schématiquement par un empilement de couches de composition fixe en oxygène, formé par les plans CuO_2 dans lesquels se développe la supraconductivité et de couches dites "intermédiaires" dont la composition en oxygène est souvent variable.

La valence formelle du cuivre, généralement égale à deux dans les oxydes isolants ou semi-conducteurs, est toujours supérieure ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) ou inférieure ($\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$) à deux dans les oxydes supraconducteurs [1, 2].

Les plans CuO_2 , dans lesquels se développe la supraconductivité, sont séparés par des "réservoirs de charges" dont le rôle est d'ajuster la charge dans les plans CuO_2 en apportant soit des trous dans le cas des supraconducteurs de type p ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par exemple), soit des électrons dans celui des supraconducteurs de type n ($\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$). Ainsi pour le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, l'oxydation des ions Cu^{2+} dans les motifs perovskite résulte d'un transfert de trous à partir des plans intermédiaires.

L'état de valence mixte du cuivre, nécessaire à l'apparition de la supraconductivité dans les cuprates, peut être obtenu en jouant sur les substitutions cationiques ou sur la modification du réseau anionique. Cette dernière méthode consiste à remplacer l'oxygène par d'autres éléments monovalents tels que les halogènes par exemple ou à intercaler ces espèces. Les premiers travaux dans ce domaine ont été réalisés en 1987 par Ovshinsky et al. [3] qui ont annoncé avoir trouvé un nouveau composé supraconducteur au-dessous de 155K. Un tel résultat a bien évidemment suscité de nombreuses études visant à substituer le fluor à l'oxygène dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Par contre peu de travaux ont porté sur l'halogénéation des phases de structure type K_2NiF_4 . C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de développer au laboratoire cette méthode de préparation de nouveaux composés supraconducteurs. Aussi dans un premier temps, nous rappellerons les principaux résultats obtenus sur la fluoration de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, puis nous présenterons ceux relatifs à la fluoration des phases type K_2NiF_4 .

I.1 FLUORATION DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Après les premiers travaux réalisés par Ovshinsky et al. [3] à partir de réactions à l'état solide entre l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et un mélange de composition 0,5 Y_2O_3 , 2 BaF_2 , 3 CuO , d'autres groupes ont essayé de fluorer ce composé par diverses techniques. Celles-ci peuvent être classées en trois catégories principales:

- (i) les réactions à l'état solide à partir d'oxydes, de carbonates, de fluorures MF_2 ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Cu}, \dots$) ou d'oxyfluorures ROF ($\text{R}=\text{Y}, \text{Eu}, \dots$),
- (ii) l'implantation ionique,
- (iii) les réactions solide-gaz sous F_2 ou NF_3 .

I.1.1 Réactions à l'état solide

I.1.1.a Utilisation de BaF_2

Après l'annonce des premiers résultats, de nombreux groupes ont essayé de fluorer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en utilisant la méthode de synthèse décrite par Ovshinsky et une polémique s'est rapidement installée. Les résultats annoncés n'ont pu en effet être reproduits. Dans la plupart des cas, la présence de BaF_2 et de phases secondaires accompagnaient toujours la réaction. En général aucune modification significative [4, 5, 7] n'a été observée ou seulement une très faible variation des paramètres de maille [10, 11]. Enfin, c'est bien au contraire une diminution de la température critique qu'ont noté la plupart des auteurs [4, 11].

I.1.1.b Utilisation de $\text{CuF}_2, \text{YF}_3, \text{YOF}, \text{ROF}$ ($\text{R}=\text{Eu}, \text{La}$)

D'autres réactions à l'état solide ont été réalisées utilisant comme agent fluorant CuF_2 [6, 12, 13], YF_3 [6, 9, 14], YOF [15], ROF ($\text{R}=\text{Eu}, \text{La}$) [16]. La plupart des résultats ont fait état là encore de la présence de BaF_2 et d'autres phases secondaires dans les produits après réaction. Certains auteurs ont affirmé qu'un très faible taux de fluor pouvait être incorporé dans la structure par cette méthode de synthèse, conduisant alors à une très faible variation des paramètres de maille [12, 16]. En ce qui concerne la température critique, les résultats sont en partie contradictoires: aucune augmentation importante de la température critique n'est observée mais dans de nombreux cas celle-ci est au contraire abaissée d'environ 20 à 25K [16].

L'effet observé sur des échantillons préparés à partir de BaF_2 , YF_3 ou CuF_2 par voie solide correspond en général à une diminution progressive de T_c quand le taux de fluor présent dans les échantillons augmente [10, 14]. L'explication de ce phénomène a fait l'objet de plusieurs hypothèses. Certains auteurs ont proposé que l'incorporation du fluor dans la structure de l'oxyde affectait la chaîne Cu-O, responsable de la supraconductivité [10]. D'autres ont mis en évidence une décomposition de leurs échantillons en plusieurs phases [14]. D'autres fluorures ou oxyfluorures ont été utilisés. Les principaux résultats sont reportés dans le tableau I.1.

Un des points communs à toutes ces études est la présence marquée de fluorure de baryum après chaque préparation, qui est responsable de la détérioration des propriétés supraconductrices. Pour éviter un tel inconvénient, certains auteurs [15] ont établi une méthode originale pour essayer d'incorporer le fluor par voie solide. Ils ont montré par exemple que l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ réagit facilement avec NH_4HF_2 à basse température:



Bien que les analyses par diffraction X confirment l'absence de formation de BaF_2 , aucune amélioration de T_c n'a cependant été observée.

Cependant dans certains cas, en particulier pour l'élaboration de couches minces, la présence de BaF_2 n'est nullement nuisible aux propriétés supraconductrices du matériau. Bien au contraire, elle permet d'orienter préférentiellement la phase supraconductrice. La température critique est même améliorée de 2 à 3K [23, 24].

Enfin en ce qui concerne les chutes de résistivité observées à haute température, certains auteurs ont relié la présence de ces anomalies à des problèmes de mesure [22]. Ils ont en effet observé des anomalies dans des échantillons très résistifs après mesure à basse température par la méthode des 4 points. Ces effets ont été expliqués par Drifford et Lambard par une continuelle augmentation de la résistance de contact au niveau des conducteurs de prise de tension, au cours du refroidissement. Ce phénomène entraîne une saturation du détecteur de tension, ce qui se traduit par la chute du signal et une apparente perte brutale de résistance de l'échantillon pouvant couvrir plusieurs ordres de grandeur. Dans ce cas, les apparentes chutes de résistance à basse température sont susceptibles de se reproduire lorsque l'échantillon est cyclé thermiquement, mais sont étrangères à une transition dans le matériau et à fortiori, à l'apparition de la supraconductivité.

Agent fluorant	Auteurs	Observations
BaF ₂	Ovshinsky et al. [3] (1987)	Obtention d'un matériau polyphasé mais supraconducteur au-dessous de 155K.
BaF ₂	Bhargava et al. [17] (1987)	L'augmentation de la température critique dépend de la concentration de fluor. Les auteurs associent cette augmentation de T _c à une possible transition structurale.
BaF ₂	H.H.Wang et al. [6] (1988)	BaF ₂ n'est jamais décomposé même lorsque la température de synthèse est de 1150°C. Le produit obtenu est un mélange de BaF ₂ , CuO et Y ₂ BaCuO ₅ (ou Y ₂ CuO ₅). Les propriétés supraconductrices observées sont seulement dues au composé standard YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} .
CuF ₂ , YF ₃ , YOF, ROF (R=Eu, La)	H.H.Wang et al. [6] (1988) H.Nakayama et al. [12-16] (1988)	Les auteurs notent toujours la présence de BaF ₂ et d'autres phases secondaires, mais aucune augmentation de la température critique.
AgF	H.Gruber et al. [18] (1988) Cahen et al. [19] (1987)	D'après ces auteurs, la fluoration d'YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} par AgF conduit à un matériau supraconducteur, mais la substitution du Cu par l'argent détruit assez rapidement la supraconductivité.
ZnF ₂	Kim et al. [20] (1988)	YBa ₂ Cu ₃ O _{6,94} est traité avec ZnF ₂ à 290°C pendant 2 jours. ZnF ₂ est transformé en ZnO. Une faible variation des paramètres de maille orthorhombique est observée. La composition de l'oxyfluorure est déterminée: YBa ₂ Cu ₃ O _{6.6F0.4} . La phase obtenue est semi-conductrice. YBa ₂ Cu ₃ O ₆ traité dans les mêmes conditions est complètement décomposé.

Tableau I.1: Premiers travaux sur la fluoration d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} par réactions à l'état solide.

I.1.2 Implantation ionique

Cette technique a d'abord été proposée par Meng Xian-Ren et al. [25]. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ préparé par réaction à l'état solide est irradié à température ambiante par un faisceau d'ions F^- d'une énergie de 180 keV. Après irradiation, le comportement supraconducteur disparaît. Toutefois après recuit sous argon à 600°C pendant 30 minutes, la supraconductivité est partiellement restaurée. Après traitement à 800°C , la transition résistive commence à 265K et serait complète à 148,5K. Les auteurs ont alors clamé avoir trouvé une nouvelle phase supraconductrice, mais très instable puisqu'après plusieurs cycles thermiques entre la température ambiante et la température de l'azote liquide la supraconductivité disparaît de nouveau.

Une technique similaire a été utilisée par R.P.Gupta et al. [26]. Après recuit à 900°C , la variation thermique de la résistivité montre une diminution importante vers 300K et finalement s'annule au-dessous de 89K. Les spectres de diffraction X révèlent la présence de pics additionnels. Ces résultats n'ont jamais été confirmés par d'autres groupes.

Dans tous les cas, l'implantation ionique est une réaction de surface et seulement quelques μm sont affectés.

I.1.3 Réactions solide-gaz

Les réactions à l'état solide étant apparues comme n'étant pas des méthodes de synthèse permettant la substitution ou l'insertion de fluor dans la structure d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et l'implantation ionique semblant être une technique difficile à mettre en oeuvre et peu reproductible, une nouvelle méthode de préparation a été proposée mettant en jeu les réactions solide-gaz.

Des échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ préparés à 950°C par réaction à l'état solide ont été traités sous différents gaz fluorants: HF , F_2 , NF_3 ... selon différentes conditions de pression et de température. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau I.2.

Ainsi parmi les nombreux travaux réalisés par fluoration gazeuse du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, on peut citer les travaux de Perrin et al. [41-44] qui ont annoncé que l'incorporation du fluor dans la structure pouvait être réalisée par action de NF_3 sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ contenant un taux d'oxygène voisin de 6.7 et s'accompagnait d'une augmentation de T_c . Ces travaux ont été complétés par des études RMN [46]. La Graff

et al. [40] ont également utilisé NF_3 gazeux. Ces auteurs ont annoncé que le fluor pouvait être incorporé dans la chaîne (CuO) dirigée le long de l'axe b . Cette incorporation ne semble pas affecter la température critique. Ce résultat mettrait en doute, selon ces auteurs, la responsabilité directe de ces chaînes sur le mécanisme de la supraconductivité des oxydes. Une amélioration du diamagnétisme serait même observée ainsi qu'une augmentation de la densité du courant critique. Une telle augmentation a été également annoncée par Hakuraku [21] qui a noté une augmentation de la densité de courant d'un facteur huit après introduction d'une quantité de fluor dans l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. D'autres travaux ont porté sur l'utilisation du fluor gazeux F_2 à des températures souvent élevées: $T_{\text{F}_2} \sim 300-400^\circ\text{C}$. Une incorporation du fluor dans la structure de l'oxyde de départ a été annoncée par plusieurs auteurs utilisant cette méthode [30, 34].

En ce qui concerne les travaux réalisés au Laboratoire [35-39], nos études ont montré que le fluor n'était pas incorporé dans la structure de l'oxyde du moins dans nos conditions opératoires. La fluoration de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 7}$ ou de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.7}$ correspond à une réaction de décomposition de surface conduisant à l'obtention d'une phase amorphe contenant du cuivre trivalent. Cette fine couche, à la périphérie des grains, permettrait d'améliorer certaines des propriétés chimiques et physiques et en particulier de jouer un rôle passivant pouvant être mis à profit pour la protection chimique de couches minces supraconductrices en vue de leur application en microélectronique.

D'autre part, une étude de la fluoration d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par l'intermédiaire d'un plasma $\text{CF}_4\text{-O}_2$ a montré que ce type de traitement améliore la densité de courant critique (J_c) du matériau.

Une étude par spectrométrie des photoélectrons X (XPS) a permis de montrer que le traitement de fluoration par voie plasma ne décompose pas la phase supraconductrice au coeur du matériau et qu'une faible quantité de fluor atomique F^\bullet serait à même d'engendrer une oxydation de la phase supraconductrice et de conduire à des liaisons fluor-métal au sein du matériau [47-49].

Ce rapide panorama montre bien la diversité des méthodes qui ont été utilisées pour essayer d'incorporer des atomes de fluor dans les oxydes supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Les résultats obtenus sont souvent tout à fait contradictoires. La plupart des auteurs ne notent aucun effet particulier sur les propriétés supraconductrices et souvent même observent une diminution progressive de T_c en fonction du taux de fluor introduit, d'autres, par contre, parlent d'une amélioration de la

Agent fluorant	Auteurs Réf.	Conditions de fluoration	Observations
F ₂	P.K.Davies [30] (1987)	Courant F ₂ T ≤ 450°C	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} (0.015 ≤ δ < 1) traité sous F ₂ à 450°C conduit à une décomposition du matériau de départ avec formation d'oxyfluorures. Au-dessous de 300°C, YBa ₂ Cu ₃ O _{6.885} atteint une composition nominale YBa ₂ Cu ₃ O _{6.465} F _{0.74} . Les matériaux sont supraconducteurs avec 80K ≤ T _c < 89K. Les auteurs rappellent que la fluoration est une compétition entre l'insertion et la décomposition, c'est pourquoi ils ont utilisé par la suite des conditions plus douces [31].
F ₂	A.Tressaud et al. [35-39] (1988)	P _{F₂} ~ 1 bar 20 ≤ T _{F₂} ≤ 100°C 20 heures	La fluoration de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} ou de YBa ₂ Cu ₃ O _{6.7-δ} correspond à une réaction de décomposition de surface conduisant à l'obtention d'une phase amorphe contenant du Cu (+III). Cependant cette phase amorphe formant une fine couche à la périphérie des grains de l'oxyde supraconducteur améliore certaines de ces propriétés chimiques et physiques. Cette fine couche de fluorures est thermiquement stable au moins jusqu'à 350°C. Elle joue un rôle passivant qui pourrait être mis à profit pour la protection chimique de couches minces supraconductrices en vue de leur application en micro-électronique.
F ₂	K.M.Cirillo et al. [32] (1988)	F ₂ dilué dans N ₂ T _{F₂} = 350°C 0.5-2 heures	Les produits fluorés obtenus sont YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} F _z (z < 0.5) et EuBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} F _z . Dans le premier cas, T _c est améliorée. Dans le deuxième cas, les propriétés supraconductrices sont dégradées.
F ₂	S.M.Zahurak [33] (1989)	525 Torr F ₂ à 200°C (δ=1) et 250°C (δ=0)	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} traité sous F ₂ est monophasé. Aucune modification des paramètres et aucune modification de T _c ne sont observées. La microscopie électronique révèle la présence d'une phase amorphe autour des grains.

Tableau I.2: Principaux résultats obtenus par fluoration gazeuse du composé YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

F ₂	M. Takashima [34] (1989)	20 ≤ T _{F₂} ≤ 450°C P _{F₂} = 10 Torr	La fluoration de YBa ₂ Cu ₃ O _{6.93} conduit à l'incorporation du fluor dans YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} sans détruire la structure. Le composé obtenu a pour formule YBa ₂ Cu ₃ O _{6.93-x/2} F _x (0 < x < 2) où la valeur de x est contrôlée par la température et le temps de réaction. Les spectres de diffraction X présentent une symétrie orthorhombique pour 0 < x < 0.5, une symétrie pseudo-quadratique ou quadratique pour 0.5 < x < 1.0. Pour 1.0 ≤ x < 2.0, la symétrie quadratique est conservée. Les propriétés diamagnétiques révèlent une diminution de l'effet Meissner en fonction de x (x ≤ 1.0) et aucune augmentation de la température critique.
NH ₄ HF ₂	U.R.K.Rao [27,28] (1988)	T = 325°C vitesse de montée 10°C/min	La température critique n'est pas affectée. Les spectres X révèlent la présence de pics supplémentaires. Les auteurs concluent que le fluor est incorporé dans la structure. Cependant d'après Perrin et al. [29], ces pics supplémentaires sont vraisemblablement dus à des phases de décomposition.
NF ₃	C.Perrin et al. [41-44] (1988)	T = 300°C (10% NF ₃ , 90% N ₂)	Les auteurs ont étudié sous NF ₃ trois types de composés YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} avec x ~ 6 (non supraconducteur), x ~ 6.7 (T _c = 70K) et x ~ 7 (T _c = 90K). L'insertion du fluor dans la structure a été déterminée par une augmentation de la prise de masse, par une évolution des spectres de diffraction X et par une modification des propriétés supraconductrices. Contrairement à LaGraff et al., Perrin et al. ont montré que l'augmentation de la température critique en fonction du taux de fluor dans la structure s'accompagnait d'une diminution de l'amplitude Meissner. Du fait qu'aucune impureté n'a pu être décelée durant le traitement de fluoration, les auteurs concluent que les variations observées sur les propriétés supraconductrices (évolution de T _c et amplitude Meissner) sont intrinsèques aux phases YBa ₂ Cu ₃ O _x F _y et peuvent être reliées à une localisation différente des atomes de fluor dans la structure: occupation du site O(1) (0, 1/2, 0) ou O(5) (1/2, 0, 0) suivant la concentration de fluor.

Tableau I.2: Principaux résultats obtenus par fluoration gazeuse du composé YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

NF ₃	LaGraff et al. [40] (1989)	T=300°C 5 à 30 minutes	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} F _v , 0.08 < y < 1.11, a été obtenu par traitement sous NF ₃ du composé YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} . Des études par diffraction X et par diffraction des neutrons ont montré l'occupation des sites O(5) normalement vacants. Les matériaux présentent une augmentation du signal diamagnétique à 6K en fonction du taux de fluor mais aucune augmentation de T _c . Après une durée de traitement beaucoup plus longue, les composés présentent une transition de phase orthorhombique → quadratique et ne sont plus supraconducteurs. Une phase amorphe apparaît.
CF ₄	C.Magro et al. [47-49] (1992)	Plasma radiofréquence (CF ₄ + O ₂) T ~ 80°C	Les auteurs notent une amélioration de la densité de courant critique dans la céramique d'YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} . Cette amélioration de J _c pourrait avoir deux origines: (i) l'oxydation de la phase supraconductrice par les espèces actives du plasma (principalement F [•]), (ii) la présence au cœur du matériau de fluor susceptible de constituer des défauts permettant l'encreage des vortex. L'insertion du chlore dans la structure entraîne une légère modification des paramètres de maille pour les compositions x=6.7 et 7 et un changement de symétrie pour x=6. Par comparaison avec les résultats obtenus lors de la fluoration de ces mêmes phases, les auteurs concluent que l'occupation de deux sites différents par l'halogène conduit à deux types d'évolution: augmentation de T _c et diminution de l'amplitude de l'effet Meissner.
Cl ₂ ou CCl ₄	C.Perrin et al. [45] (1990)	Cl ₂ dilué dans l'azote ou vapeurs de CCl ₄ 180 ≤ T ≤ 280°C	

Tableau I.2: Principaux résultats obtenus par fluoration et chloration gazeuse du composé YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

température critique de leurs échantillons avec incorporation du fluor dans la structure de l'oxyde. Cependant, les propriétés supraconductrices d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont très sensibles au taux d'oxygène. C'est pourquoi, il faut faire attention à la possibilité d'oxydation des matériaux lors de la fluoration. Comme nous le verrons dans le chapitre III de ce mémoire, un traitement de chloration a permis d'obtenir des phases suroxygénées présentant des propriétés supraconductrices.

Nous allons voir maintenant que dans un système de structure dérivée du type K_2NiF_4 , l'insertion a pu être réalisée avec formation de phases oxyfluorées bien identifiées et présentant des propriétés supraconductrices.

I.2 LA FLUORATION DES PHASES TYPE K_2NiF_4 ET DERIVEES

La_2CuO_4 stoechiométrique est antiferromagnétique, mais traité sous pression d'oxygène il devient supraconducteur [50]. La substitution partielle de La^{3+} par Sr^{2+} dans le système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ supprime ce comportement antiferromagnétique pour donner lieu à un comportement supraconducteur pour $0.1 \leq x \leq 0.3$ [51, 52] avec un maximum de $T_c = 36\text{K}$ pour $x = 0.15$. Les propriétés physiques de ces phases sont extrêmement sensibles au taux d'oxygène excédentaire. C'est pourquoi l'étude de l'insertion d'espèces anioniques, comme par exemple le fluor, dans ces phases a été envisagée.

I.2.1 Réactions à l'état solide

T.S.Radhakrishnan et al. [5] ont préparé des échantillons de composition $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ pour lesquelles les mesures de résistivité électrique ont révélé un comportement supraconducteur au-dessous de 41K. Pour les échantillons fluorés, ils ont choisi la composition $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_3\text{F}$ avec $x = 0.85$ et 0.80 , préparée par réaction à l'état solide à 950°C . Les spectres de diffraction X ont révélé la présence d'impuretés telles que SrF_2 et SrCuO_2 et l'absence de la phase type $\text{Sr}_2\text{CuO}_3\text{F}$. Le produit obtenu n'était bien évidemment pas supraconducteur.

I.2.2 Implantation ionique

C.V.N. Rao et al. [53] ont montré que la supraconductivité pouvait réapparaître dans le système $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{4-y}$ fluoré par implantation ionique ou par réaction à

l'état solide avec SrF_2 . D'après la première méthode, l'échantillon présente un caractère métallique au-dessus de la température de transition supraconductrice, tandis que dans le deuxième cas, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_2\text{F}_y$ présente un caractère semiconducteur au-dessus de T_c . D'après ces auteurs, cette différence de comportement a été attribuée à une différence de concentration de fluor dans les composés; cependant aucune analyse chimique n'a été signalée.

I.2.3 La fluoration gazeuse

Les travaux consacrés à la fluoration gazeuse de La_2CuO_4 sont peu nombreux. Pourtant les résultats obtenus sont beaucoup plus clairs que ceux obtenus sur le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

B.M.Tissue et al. [54] ont traité des échantillons polycristallins de La_2CuO_4 sous F_2 gazeux à 350°C avec des durées de réaction relativement courtes (quelques secondes). Tandis que l'échantillon non traité ne présente pas de comportement supraconducteur, après traitement sous fluor, La_2CuO_4 devient supraconducteur avec une température critique de l'ordre de 35K, mais avec un signal diamagnétique à 6K relativement faible. Le même échantillon fluoré, traité sous air à 400°C pendant 1 heure voit sa température critique diminuer $T_c=13\text{K}$ (Fig.I.1). Les spectres de diffraction X restent identiques avant et après fluoration, seules les intensités de certains pics sont modifiées et une phase d'impureté non identifiée est observée. Les auteurs concluent néanmoins que le fluor est incorporé dans la structure et en particulier dans les sites oxygénés. Cependant la concentration de fluor n'a pas été déterminée.

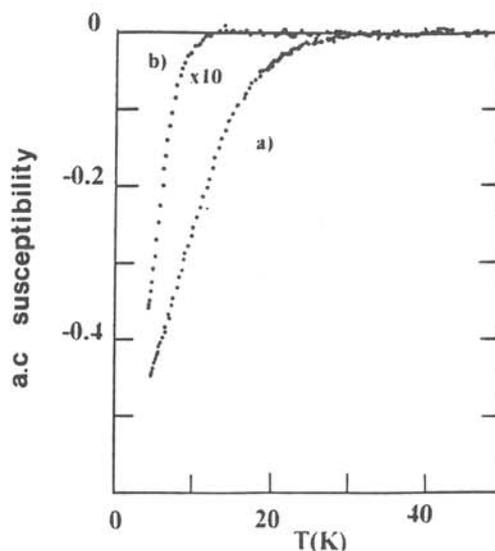


Fig.I.1: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 fluoré (a), puis recuit sous air à 400°C pendant 1 heure (b) [54].

Une étude plus approfondie a été effectuée au Laboratoire [38, 55-58]. Les conditions optimales de fluoration sont obtenues pour $T_{F_2}=200^\circ\text{C}$ et $P_{F_2}\sim 1$ bar avec un temps de réaction de 20 heures. Une augmentation de la distorsion orthorhombique (Fig.I.2) est associée à une augmentation de la prise de masse avec la température de fluoration (Fig.I.3). Le composé est supraconducteur avec une température critique de 40K (Fig.I.4); au-dessus de la température de transition $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O}, \text{F})_{4+y}$ présente un caractère métallique (Fig.I.5). Une étude par diffraction des neutrons a montré comme pour l'oxyde $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ que des espèces anioniques étaient insérées dans les sites tétraédriques localisés entre les plans (La-O) de la structure dérivée de K_2NiF_4 et que le taux d'occupation du site O4 était $n=0.089(2)$ conduisant à la formulation chimique $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O}, \text{F})_{4,18}$. Le principal résultat de cette étude est la conversion d'un matériau semiconducteur en un matériau supraconducteur, avec un pourcentage de phase supraconductrice relativement important.

I.3 OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE

Alors que la fluoration par voie solide ou par voie gazeuse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ a dans de nombreux cas conduit à l'obtention d'une phase amorphe, le traitement de La_2CuO_4 , au contraire, a permis de préparer le premier oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O}, \text{F})_{4+y}$ supraconducteur au-dessous de 40K et dont la structure est dérivée du type K_2NiF_4 .

La possibilité d'incorporer du fluor dans le réseau cristallin de l'oxyde La_2CuO_4 et d'obtenir un matériau supraconducteur nous a ouvert de nouvelles voies de recherche sur l'halogénéation de systèmes de structure type K_2NiF_4 .

Le mémoire présenté ici se décomposera comme suit:

- Dans les deux prochains chapitres seront tout d'abord présentées les techniques de caractérisations microstructurales, chimiques et physiques utilisées; puis l'application de la méthode de chloration appliquée à l'oxyde La_2CuO_4 sera également développée.
- Dans un deuxième temps, la fluoration gazeuse appliquée à d'autres systèmes de type K_2NiF_4 comme par exemple $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ sera présentée. L'influence de la fluoration gazeuse sur les transitions structurales observées à basse température dans ces systèmes, et qui sont en partie à l'origine de la perte de la supraconductivité, sera particulièrement étudiée.

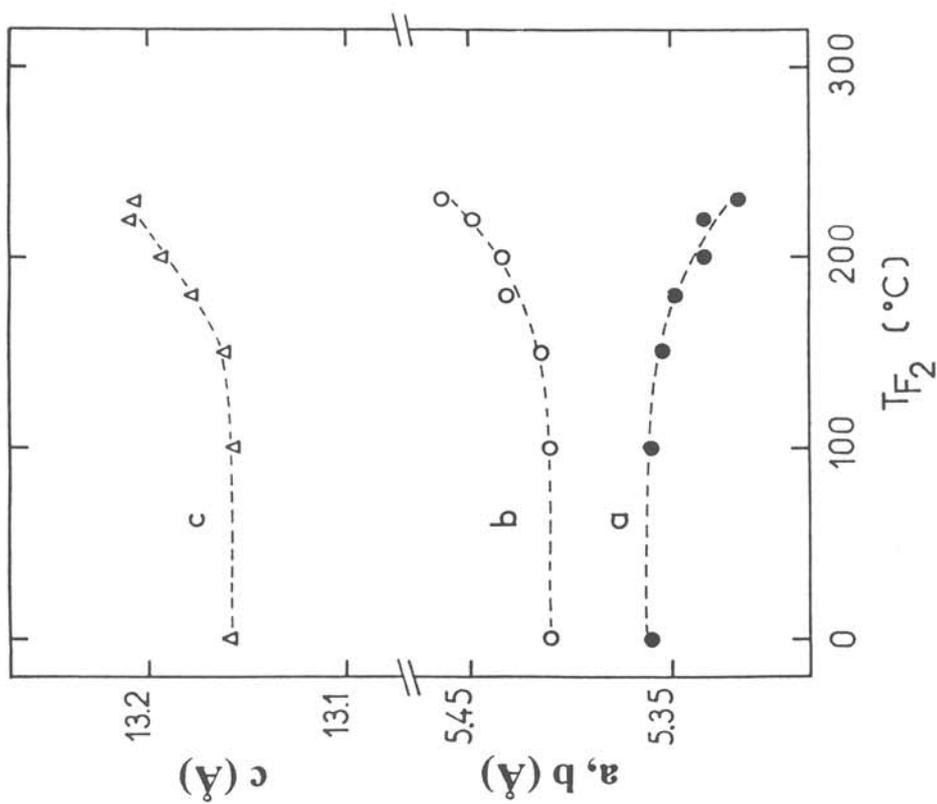


Fig.I.2 Variation des paramètres cristallins de l'oxyfluorure $La_2Cu(O,F)_{4+y}$ en fonction de la température de fluoration.

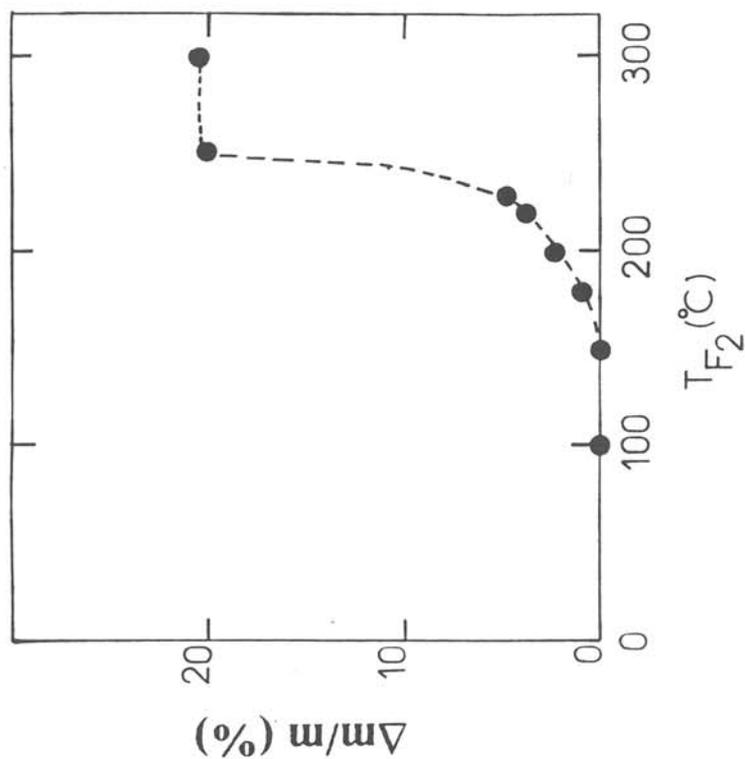


Fig.I.3 Variation de la prise de masse de La_2CuO_4 traité sous fluor à différentes températures T_{F_2} .

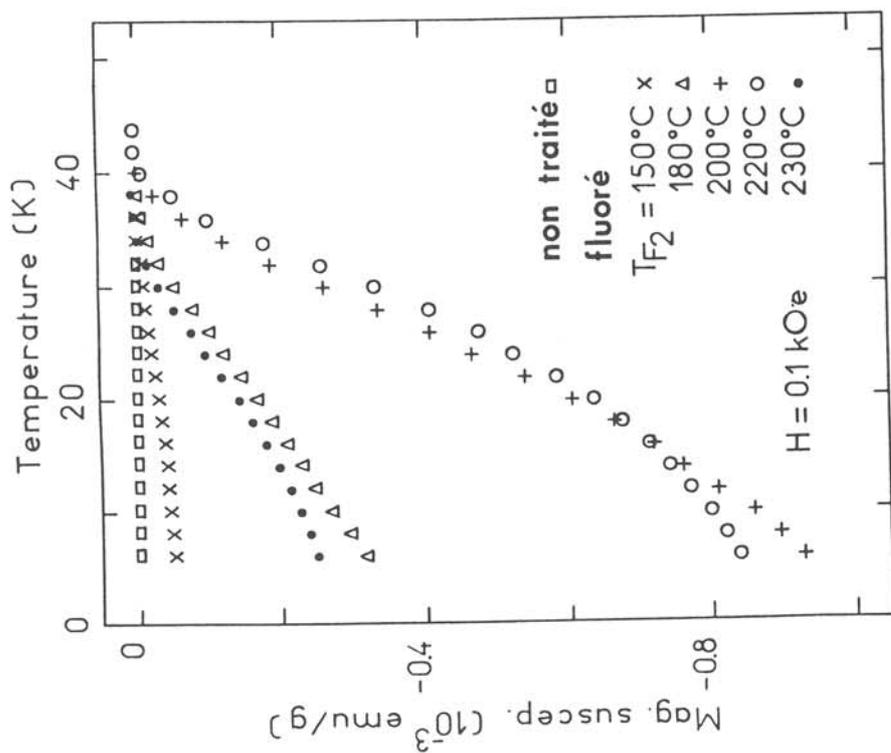


Fig.I.4 Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 non fluoré et fluoré à diverses températures T_{F2} .

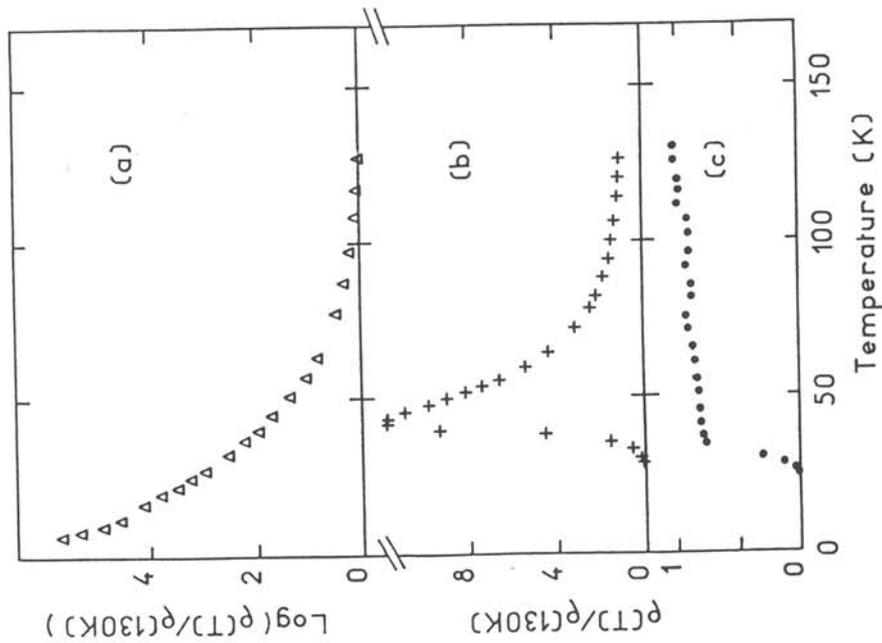


Fig.I.5 Variation thermique de la résistivité réduite de La_2CuO_4 traité sous argon (a) ou sous courant d'oxygène (b) et de l'oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$ (c).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N.Guyen, F.Studer and B.Raveau
Z.Phys.Chem.Solids. **44** (1983) 389.
- [2] Y.Tokura, H.Takagi and S.Uchida
Nature **337** (1989) 345.
- [3] S.R.Ovshinsky, R.T.Young, D.D.Allred, G.de Maggio and G.A.Van der Leeden
Phys.Rev.Lett. **58** (1987) 2579.
- [4] Liu Zhi Yi, M.Persson and S.Eriksson
Z.Phys.B **74** (1989) 423.
- [5] T.S.Radhakrishnan, S.Kalavathi, V.S.Sastry, K.Chandrasekharan, C.R.Venkateswara Rao, M.Paranthaman, U.V.Varadaraju and G.V.Subba Rao
Jap.J.Appl.Phys. **26** (1987) 1079.
- [6] H.H.Wang, A.M.Kini, H.I.Kao, E.H.Appelmen, A.R.Thompson, R.E.Botto, K.D.Carlson, J.M.Williams, M.X.Chen, J.A.Schlueter, B.D.Gates, S.K.Hallenbeck and A.M.Despotes
Inorg.Chem. **27** (1988) 5.
- [7] Y.Hakuraku, F.Sumiyoshi and T.Ogushi
Appl.Phys.Lett.**52** (1988) 1528.
- [8] C.Perrin, O.Peña, M.Sergent, P.S.Christensen, G.Fonteneau and J.Lucas
Physica C **153-155** (1988) 934.
- [9] D.Morin, J.Schneck, L.Pierre, J.Primot, J.C.Toledano, F.Glas and J.Etrillard
Physica C **153-155** (1988) 932.
- [10] R.Hermann, N.Kubicki, H.U.Müller, H.Dwelk, N.Pruss, A.Krapf and L.Rothkirch
Physica C **153-155** (1988) 938.
- [11] K.Fukushima, H.Kurayasu, T.Tanaka and S.Watanabe
Jap.J.Appl.Phys. **28** (1989) L1533.
- [12] H.Nakayama, H.Fujita, T.Nogami and Y.Shirota
Physica C **153-155** (1988) 936.

- [13] H.Nakayama, H.Fujita, T.Nogami and Y.Shirota
J.Ceram.Soc.Jpn.Inter.Ed.96 (1988) 787.
- [14] N.P.Bansal and A.L.Sandkuhl and D.E.farell
Appl.Phys.Lett 52 (1988) 838.
- [15] A.K.Tyagi, S.J.Patwe, U.R.K.Rao and R.M.Iyer
Solid.State.Comm. 65 (1988) 1149.
- [16] T.A.Vanderah, D.L.Decker, D.C.Harris and B.L.Chamberland
Mat.Res.Bull. 24 (1989) 121.
- [17] R.N.Bhargava, S.P.Herko and W.N.Osborne
Phys.Rev.Lett. 59 (1987) 1468.
- [18] H.Gruber, H.P.Fritzer, K.Gatterer, W.Sitte and A.Popitsch
Physica C 153-155 (1988) 842.
- [19] D.Cahen, Z.Moisi and M.Schwartz
Mat.Res.Bull.22 (1987) 1581.
- [20] J.S.Kim, J.S.Swinnea, A.Manthiram, H.Steinfink
Solid.State.Comm. 66(1988) 287.
- [21] Y.Hakuraku and F.Sumiyoshi
Appl.Phys.Lett. 52 (1988) 18.
- [22] M.Drifford and J.Lambard
Journée sur les nouveaux matériaux supraconducteurs, Saclay, juin 1988.
- [23] P.M.Mankiewich, J.H.Scofield, W.J.Skocpol, R.E.Howard, A.H.Dayem and
E.Good
Appl.Phys.Lett. 51 (1987) 1753.
- [24] A.Gupta, R.Jagannathan, E.I.Cooper, E.A.Giess, J.I.Landman and
B.W.Hussey
Appl.Phys.Lett. 52 (1988) 2077.
- [25] Meng Xian-Ren, Ren Yan-Ru, Lin Ming-Zhu, Tu Qing-Yun, Lin Zhen-Jin,
Sang Li-Hua, Ding Wei-Qing, Fu Min-Hua, Meng Qing-Yun, Li Chang-
Jiang, Li Xiu-Hai, Qiu Guan-Liang and Chen Mou-Yuan
Solid.State.Comm. 64 (1987) 325.
- [26] R.P.Gupta, W.S.Khokle, G.S.Virdi, B.C.Pathak, B.Jayaram, R.C.Dubey,
S.K.Agarwal and A.V.Varlikar
Pramana-J.Phys. 30 (1988) L71.

- [27] U.R.K.Rao, A.K.Tyagi, S.J.Patwe, R.M.Iyer, M.D.Sastry, R.M.Kadam, Y.Babu and A.G.I.Dalvi
Solid.State.Comm. **67** (1988) 385.
- [28] U.R.K.Rao, A.K.Tyagi, S.J.Patwe, R.M.Iyer
Pramana-J.Phys. **31** (1988) L79.
- [29] C.Perrin and M.Sergent
"Nova Sciences" **6** (1990).
- [30] P.K.Davies, J.A.Stuart, D.White, C.Lee, P.M.chaikin, M.J.Naughton, R.C.Yu and R.L.Ehrenkaufner
Solid State.Comm. **64** (1987) 1441.
- [31] J.A.Stuart, P.K.Davies, T.P.Feist
Solid.State.Ionics. **32/33** (1989) 1100.
- [32] K.M.Cirillo, J.C.Wright, S.Seuntjens, M.Daeumling and D.C.Larbalestier
Solid.State.Comm. **66** (1988) 1237.
- [33] S.M.Zahurak, D.W.Murphy, S.Nakahara, W.W.Warren, D.M.Krol, A.M.Thayer, D.C.Douglass, G.F.Brennert, S.H.Glarum, E.M.Gyorgy, S.M.Fine and M.Greenblatt
Solid.State.Ionics **32/33** (1989) 1104.
- [34] M.Takashima, M.Amaya, G.Kano and S.Fukami
J.Fluorine.Chem. **46** (1990) 7.
- [35] A.Tressaud, J.P.Chaminade, K.Amine, L.Nganga, J.M.Dance, M.Lahaye, J.P.Bonnet, B.Chevalier and J.Etourneau
J.Less.Comm.Met. **151** (1989) 237.
- [36] A.Tressaud, B.Chevalier, B.Lepine, K.Amine, J.M.Dance, L.Lozano, J.Darriet, J.Etourneau, R.Tournier, A.Sulpice, P.Lejay, J.L.Diot and P.Maestro
Solid State.Ionics **32/33** (1989) 1109.
- [37] A.Tressaud, B.Chevalier, B.Lepine, K.Amine, L.Lozano, E.Marquestaut and J.Etourneau
Eur.J.Solid.State.Inorg.Chem. **27** (1990) 309.
- [38] B. Lépine
Thèse, Université Bordeaux I, n°552 (1990).

- [39] A.Tressaud, B.Chevalier, B.Lepine, J.M.Dance, L.Lozano, J.Granec, J.Etourneau, R.Tournier, A.Sulpice and P.Lejay
Modern Phys.Lett. **B2** (1988) 1183.
- [40] J.R.Lagraff, E.C.Behrman, J.A.T.Taylor, F.J.Rotella, J.D.Jorgensen, L.Q.Wang and P.G.Mattocks
Phys.Rev.B **39** (1989) 347.
- [41] C.Perrin, O.Peña, M.Sergent, P.S.Christensen, G.Fonteneau and J.Lucas
in HTSC-M²S, Interlaken, Switzerland (1988).
- [42] C.Perrin, O.Peña, M.Sergent, P.S.Christensen, G.Fonteneau, J.Lucas
Supercond.Sci.Technol. **2** (1989) 5.
- [43] C.Perrin, O.Peña, A.Dinia, M.Sergent, G.Fonteneau, P.S.Christensen, J.Lucas, P.Burlet, J.Rossat-Mignod
Physica C **162-164** (1989) 889.
- [44] C.Perrin, O.Peña, M.Sergent, G.Fonteneau, J.Lucas
Eurphys.Lett. **11** (1990) 181.
- [45] C.Perrin, O.Peña, M.Sergent
ICMC'90 Topical Conference, High Temperature Superconductors Materials Aspects, 1990, in Garmisch-Partenkirchen.
- [46] J.Conard, C.Perrin, O.Peña, M.Sergent, G.Fonteneau
Synthetic Metals **34** (1989) 461.
- [47] C.Magro,
Thèse, Université Bordeaux I, n°867 (1992).
- [48] C.Magro, A.Tressaud, L.Lozano, N.Hudakova, C.Cardinaud and G.Turban
à paraître, J.Mat.Sci.
- [49] C.Magro, A.Tressaud, N.Hudakova, J.Etourneau, C.Cardinaud and G.Turban
à paraître J.Mat.Sci.
- [50] J.Beille, R.Cabanel, C.Chailout, B.Chevalier, G.Demazeau, F.Deslandes, J.Etourneau, P.Lejay, C.Michel, J.Provost, A.Sulpice, J.Tholence and R.Tournier
C.R.Acad.Sci.Paris **18** (1987) 304.
- [51] K.Kishio, K.Kitazawa, S.Kanbe, I.Yasuda, N.Sugil, H.Takagi, S.Uchida, K.Fueki and S.Tanaka
Chem.Lett.Jpn (1987) 429.

- [52] R.J.Cava, R.B.Van Dover, B.Batlogg and E.A.Rietman
Phys.Rev.Lett. **53** (1987) 408.
- [53] C.V.Narashima Rao, S.K.Agarwal, P.Maruthikumar, V.P.S.Awana and
A.W.Narlikar
Physica C **160** (1989) 365.
- [54] B.M.Tissue, K.M.Cirillo, J.C.Wright, M.Daeumling and D.C.Larbalestier
Solid.State.Comm. **65** (1988) 51.
- [55] B.Chevalier, A.Tressaud, B.Lepine, C.Robin and J.Etourneau
J.Less.Comm.Met. **164/165** (1990) 832.
- [56] B.Chevalier, A.Tressaud, C.Robin, B.Lepine, M.H.tuilier, J.L.Soubeyroux
and J.Etourneau
in B.Raveau, K.Wasa and R.Suryanaryanan (eds.), ICMAS.91
Superconductivity Materials Physocs and Appllcations I.I.T.T International,
Paris, 1991, p.21.
- [57] A.Tressaud, B.Chevalier, C.Robin, E.Hickey and J.Etourneau
Physica C **185-189** (1991) 583.
- [58] J.M.Dance, A.Tressaud, B.Chevalier, C.Brisson and J.Etourneau
Physica C **198** (1992) 185.

CHAPITRE II

**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1	METHODES DE PREPARATION	25
II.1.1	Synthèse des oxydes	25
II.1.2	Techniques de fluoration et de chloration	26
II.2	TECHNIQUES PHYSICOCHIMIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	27
II.2.1	Analyse structurale	27
II.2.1.a	<i>Diffraction des rayons X</i>	
II.2.1.b	<i>Diffraction des neutrons</i>	
II.2.1.c	<i>Spectroscopie EXAFS</i>	
II.2.1.d	<i>Microscopie électronique en transmission (M.E.T)</i>	
II.2.2	Analyse chimique	30
II.2.2.a	<i>Dosage chimique de la teneur en Cu^{3+} par le sel de Mohr</i>	
II.2.2.b	<i>Analyse par spectrométrie des électrons Auger et par microsonde électronique</i>	
II.2.3	Caractérisations magnétiques et électriques	32

II.1 METHODES DE PREPARATION

II.1.1. Synthèse des oxydes

Tous les oxydes que nous avons étudiés ont été obtenus par réaction à l'état solide mettant en jeu des mélanges stoechiométriques d'oxydes (La_2O_3 , Nd_2O_3 , CuO) et/ou de carbonates (SrCO_3). Les produits de départ ont été mélangés dans un mortier en agate puis chauffés en nacelle d'alumine. Les différents traitements thermiques nécessaires à la synthèse et au recuit de ces oxydes sont résumés dans le tableau II.1. Dans tous les cas, le dernier traitement était suivi d'un refroidissement lent. La préparation d'échantillons sous forme de pastilles a été réalisée à partir de ces matériaux. Après un pressage à $\sim 50\text{kg/cm}^2$ dans des moules de diamètre 10mm, les échantillons ont été frittés à leur température de synthèse, puis recuits dans les conditions données au tableau II.1.

Oxydes	Synthèse (température, atmosphère, durée)	Recuit
La_2CuO_4	950°C, air, 2x24h	950°C, O_2 , 12h 450°C, O_2 , 12h (O_2 1bar)
$\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$	950°C, air, 2x24h	950°C, O_2 , 2x20h
$\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$	1000°C, air, 3x24h	1150°C, O_2 , 5x30h

Tab.II.1: Conditions opératoires pour la synthèse des oxydes étudiés dans ce mémoire.

II.1.2. Techniques de fluoration et de chloration

Les oxydes dérivant de la structure de type K_2NiF_4 ont été traités sous fluor et chlore gazeux suivant une méthode mise au point au Laboratoire [1]. L'appareillage utilisé est représenté à la figure II.1. Un réservoir rempli à une pression de 2 ou 3 bar permet d'isoler la réserve principale de fluor du montage et de diluer si nécessaire ce gaz dans de l'azote. Le réacteur est un tube en nickel comportant un enroulement chauffant. La température est contrôlée par un thermocouple situé à l'intérieur du tube, juste au-dessous de l'échantillon qui est placé dans une nacelle en nickel. Le fluor résiduel est détruit dans une colonne contenant de l'oxyde de calcium.

Avant chaque fluoration, le réacteur est dégazé puis rempli de fluor pur ou dilué à une pression d'environ 1,3 bar. Pendant la durée du traitement, l'atmosphère est renouvelée plusieurs fois.

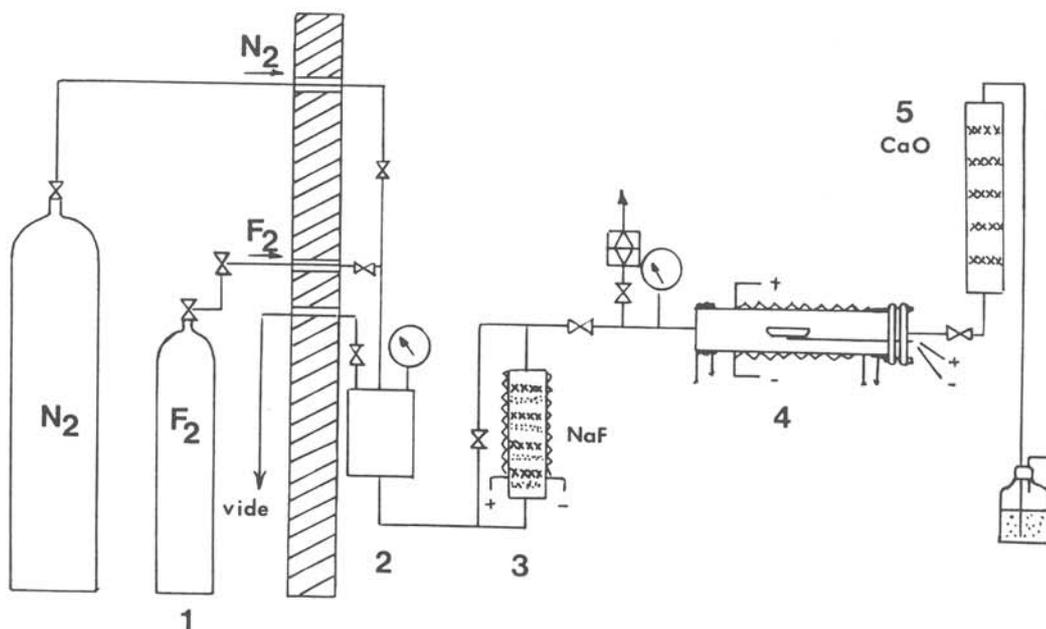


Fig.II.1: Unité de fluoration horizontale.

(1: réserve principale de fluor; 2: réservoir secondaire;
3: capteur HF; 4: réacteur; 5: capteur de fluor résiduel).

Les réactions de fluoration et de chloration nécessitant une pression de fluor et de chlore plus élevée ($P_{F_2} = 6 \text{ bar}$ et $P_{Cl_2} = 6 \text{ bar}$) ont été réalisées à l'aide d'un autre appareillage (Fig.II.2). Le principe reste cependant le même que celui décrit précédemment.

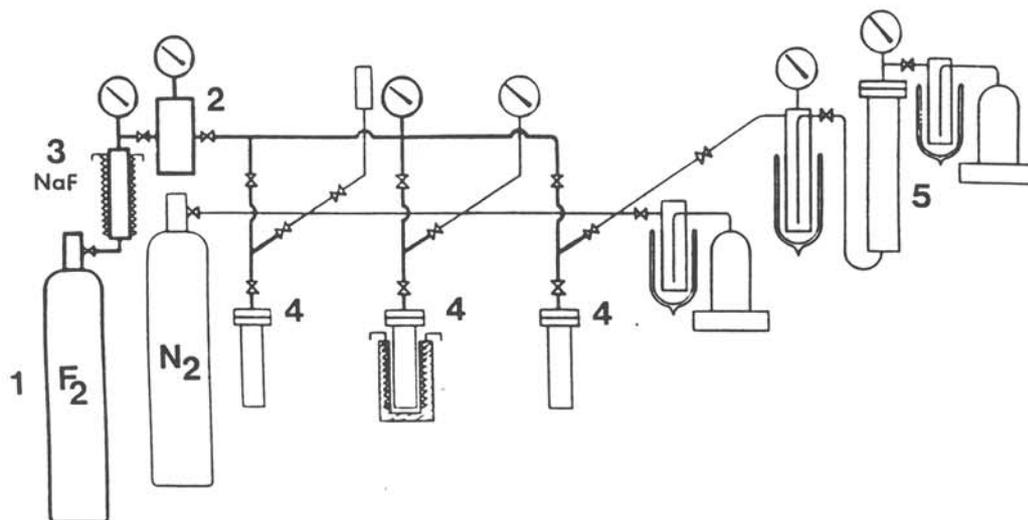


Fig.II.2: Unité de fluoration sous pression.
(1: réserve principale de fluor; 2: réservoir secondaire;
3: capteur HF; 4: réacteur; 5: capteur de fluor résiduel).

II.2. TECHNIQUES PHYSICOCHIMIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

II.2.1 Analyse structurale

II.2.1.a Analyse par diffraction X

Les diagrammes de diffraction X sur poudre ont été enregistrés sur trois types d'appareils utilisant les raies $K\alpha$ du cuivre:

- * diffractomètre X à compteur (Philips type PW 1050) pour identifier les phases formées et contrôler leur pureté.
- * chambre de Guinier qui possède une meilleure résolution que le précédent. Il a été utilisé pour la détermination des paramètres cristallins des phases étudiées (avec usage du silicium comme étalon interne).

- * chambre de Guinier-Simon pour suivre, en fonction de la température (20-600°C), l'évolution des propriétés structurales du composé considéré, la montée et la descente en température s'effectuant respectivement à 30°C/h et 60°C/h.

II.2.1.b. Diffraction des neutrons

Les spectres de diffraction des neutrons de La_2CuO_4 ont été enregistrés sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laüe-Langevin (Grenoble). Il s'agit d'un diffractomètre deux axes à poudre, équipé d'un multidétecteur (Fig.II.3). Le flux de neutrons utilisé est important permettant ainsi l'obtention d'une bonne résolution aux petits angles (cf. Annexe I). Deux types de monochromateurs peuvent être utilisés pour sélectionner l'énergie incidente des neutrons thermiques. Les composés sont placés dans un porte-échantillon en vanadium.

II.2.1.c. Spectroscopie EXAFS

La spectroscopie d'absorption de rayons X apporte des informations sur les propriétés électroniques et structurales locales autour d'un élément constituant d'un matériau, par l'enregistrement de la structure fine du coefficient d'absorption au delà d'un seuil caractéristique. En particulier le signal EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine structure), extrait d'un spectre d'absorption permet d'obtenir, par un formalisme mathématique utilisant la transformée de Fourier, une fonction de distribution radiale autour de l'atome excité et ainsi d'en déduire des informations structurales telles que le nombre de proches voisins et leurs distances à l'atome excité (cf. Annexe I).

L'EXAFS s'avère être une sonde locale sélective et permet ainsi de déterminer l'environnement proche d'un type d'atome bien défini. L'un des principaux atouts de cette technique par rapport aux techniques structurales de diffraction réside dans le fait que la périodicité atomique à longue distance n'est pas requise. L'EXAFS permet alors d'obtenir des informations structurales à l'échelle atomique dans des composés ne présentant un ordre qu'à courte distance, là où les techniques dites classiques s'avèrent inopérantes.

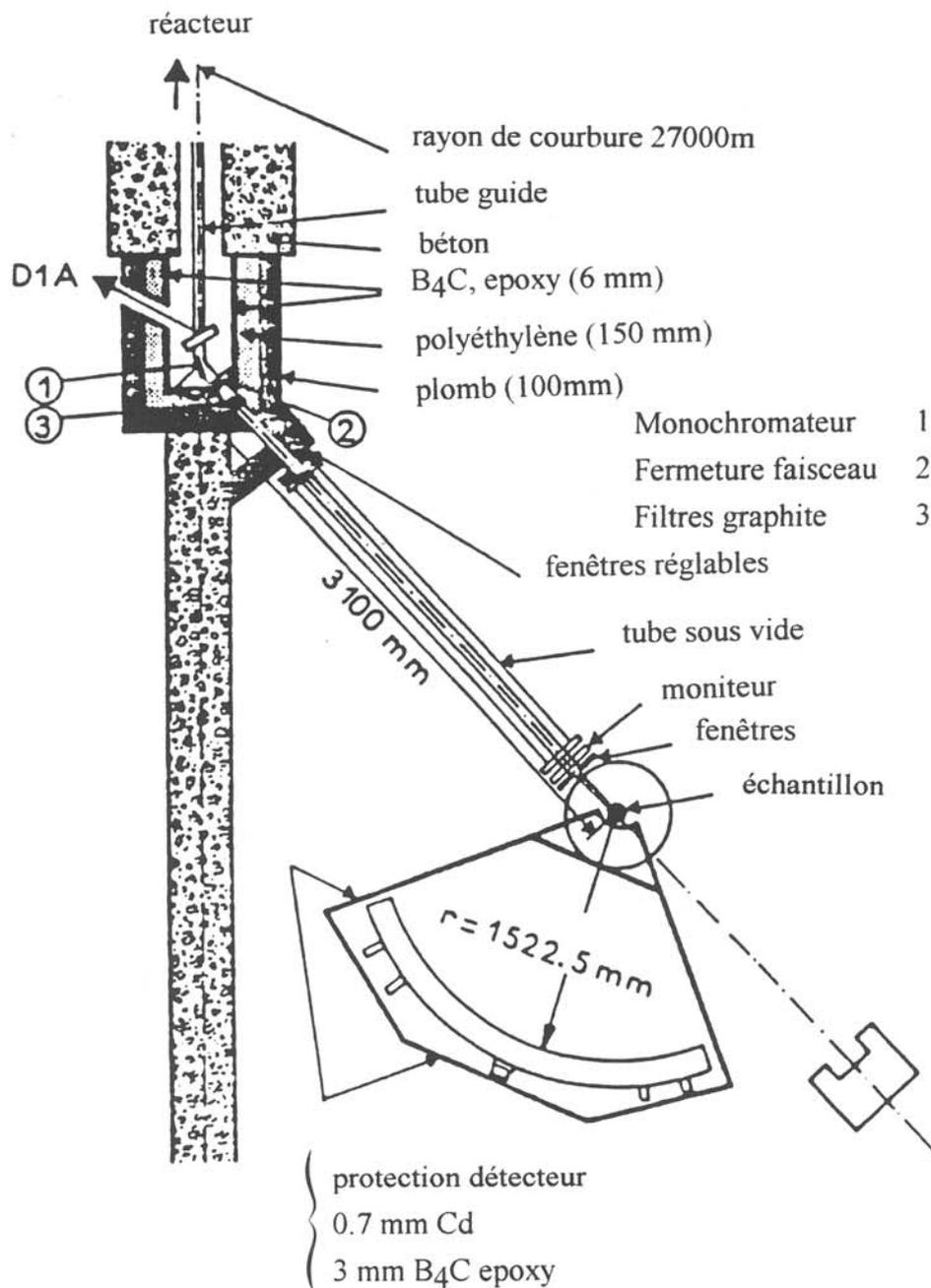


Fig.II.3: Vue schématique du diffractomètre D1B de l'institut Laue-Langevin (Grenoble).

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique à Orsay en collaboration avec M.H.Tuilier.

II.2.1.d Microscopie électronique en transmission (M.E.T)

Les études par microscopie électronique à transmission ont été effectuées en collaboration avec F. Weill et B.Darriet, à l'aide d'un appareil de type JEOL 2000 FX équipé d'un porte-échantillon à double inclinaison ($\pm 40^\circ$) pouvant être refroidi à une température proche de celle de l'azote liquide.

L'échantillon sous forme d'une poudre finement broyée est mis en suspension dans l'alcool, dont une goutte est déposée sur la membrane en carbone du porte-objet.

II.2.2 Analyse chimique

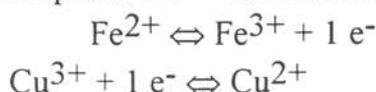
II.2.2.a Dosage chimique de la teneur en Cu^{3+} par le sel de Mohr

L'écart à la stoechiométrie influence notablement les propriétés supraconductrices des matériaux. C'est pourquoi la détermination du taux de Cu^{3+} au sein des composés est nécessaire pour mieux comprendre les propriétés physiques des matériaux.

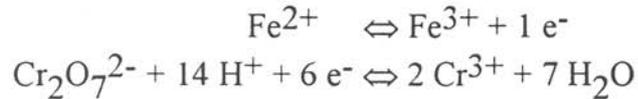
Le degré d'oxydation moyen du cuivre a été déterminé par dosage par sel de Mohr. Le taux de cuivre trivalent τ a été évalué en tenant compte de l'écart par rapport à 2 du degré d'oxydation global.

Un certain nombre de méthodes permettant d'accéder à l'excès anionique, δ ($\delta = 1/2 \tau$), sont proposées dans la littérature: l'analyse thermogravimétrique, le dosage par iodométrie, la spectroscopie Raman ... Dans notre cas, la méthode de dosage par sel de Mohr est particulièrement adaptée à nos échantillons.

Le principe de ce dosage s'appuie sur l'oxydation des ions ferreux contenus dans la solution de sel de Mohr par les espèces Cu^{3+} contenues dans le composé:



Les ions ferreux n'ayant pas réagi sont ensuite dosés par les ions bichromates:



Cependant, le point critique du dosage réside dans la dissolution du matériau. Un milieu trop acide favorise en effet l'oxydation de l'eau par les espèces Cu^{3+} . Une dissolution lente, réalisée avec une ébullition légère, en milieu faiblement acide, a donc été préconisée pour limiter l'oxydation compétitive de l'eau. De plus, les ions ferreux ayant tendance en milieu acide chaud à s'oxyder lentement en présence des ions cuivriques, il est important d'ajouter du sulfate de cuivre à la solution témoin. Dans de telles conditions, cette méthode présente une très bonne fiabilité avec une précision de l'ordre de $\Delta\tau = \pm 0.02$; par ailleurs, elle permet de ne doser que les espèces Cu^{3+} . Son mode opératoire est donné en annexe.

II.2.2.b Analyse par spectrométrie des électrons Auger et par microsonde électronique

Les expériences ont été réalisées en collaboration avec M.Lahaye du Département de Microanalyse par Sonde Electronique de Bordeaux sur un microscope électronique à balayage Auger (phi model 18-075).

C'est une méthode d'analyse chimique qualitative et semi-quantitative adaptée à la détermination de la composition des premières couches atomiques. L'épaisseur analysée à chaque instant est de 2nm. La combinaison avec un décapage ionique progressif permet d'établir des profils de composition sur une profondeur de quelques dizaines de nanomètres. Cette méthode nécessite de travailler en ultra-vide (10^{-9} Torr) car la moindre couche de contamination masque entièrement l'information.

L'analyse qualitative des éléments présents dans les composés a été effectuée par microsonde de Castaing (type Camebax). Cette technique permet d'analyser les rayonnements X émis par l'échantillon soumis alors à l'impact d'un faisceau d'électrons. La surface analysée est de l'ordre de $100 \mu\text{m}^2$.

Cette technique a permis une analyse qualitative du chlore. Elle a conduit à la réalisation de cartes de répartition (ou images X) de cet élément.

II.2.3 Caractérisations magnétiques et électriques

Les mesures d'aimantation ont été effectuées entre 4.2K et 300K sous champ faible (~ 100 Oe) à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Son système de détection à deux bobines supraconductrices lui confère une grande sensibilité ($\sim 10^{-6}$ emu).

Les mesures de propriétés de transport ont été réalisées soit au Laboratoire même, soit à l'unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux, de l'Université Catholique de Louvain, (Belgique), en collaboration avec J.P.Issi et M.Cassart.

La résistivité électrique et la conductivité thermique sont mesurées en faisant traverser un échantillon soit par un courant électrique, soit par un flux de chaleur et en mesurant soit la chute de tension, soit de température, le long de cet échantillon. Afin d'éviter des chutes de tension ou de température parasites dues aux résistances de contact aux extrémités de l'échantillon, nous avons utilisé une méthode de mesure à quatre contacts (cf. Annexe III).

REMARQUE

Pour la cohérence des résultats présentés dans ce mémoire, je définirai les différents paramètres suivants T_{dia} , T_{onset} et T_0 de la manière suivante:

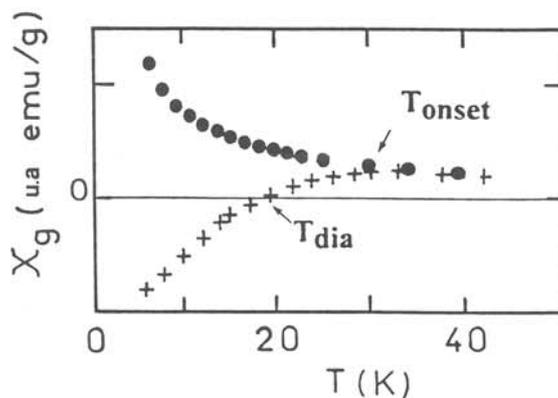


Fig.II.4: T_{onset} et T_{dia} définies par mesures magnétiques.

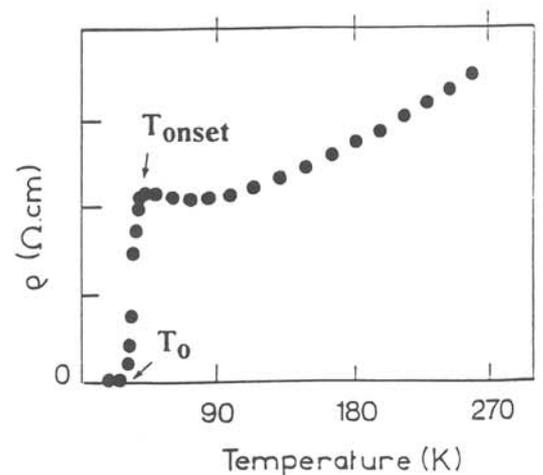


Fig II.5: T_{onset} et T_0 définies par mesures électriques.

La température critique d'un matériau supraconducteur est la température au-dessous de laquelle le matériau présente un diamagnétisme parfait, ce qui se manifeste sous champ magnétique faible par l'expulsion des lignes de champ hors du matériau. Ce phénomène, découvert en 1933, est appelé l'effet Meissner. Il permet d'expliquer la lévitation d'un matériau supraconducteur au-dessus d'un aimant.

CHAPITRE III

**OBTENTION DE PHASES SUROXYGENEES
PAR TRAITEMENT DE CHLORATION**

OBTENTION DE PHASES SUROXYGENEES PAR TRAITEMENT DE CHLORATION

III.1	RAPPELS SUR L'OXYDE La_2CuO_4	38
III.2	MECANISME DE CHLORATION	41
III.2.1	Influence de la température	41
III.2.2	Influence de la pression	45
III.2.3	Purification et analyse chimique	47
III.2.4	Analyse par RPE	49
III.3	ANALYSE STRUCTURALE	53
III.3.1	Analyse par diffraction des rayons X	53
III.3.2	Etude par diffraction des neutrons	53
III.3.3	Détermination de l'environnement du lanthane par spectroscopie EXAFS	60
III.3.4	Etude par microscopie électronique à transmission (M.E.T)	63
III.4	PROPRIETES PHYSIQUES	74
III.4.1	Caractérisations magnétiques de divers composés type $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	74
III.4.2	Propriétés électriques	76
III.5	COMPARAISON DE LA STABILITE THERMIQUE DE La_2CuO_4 TRAITE SOUS DIVERS HALOGENES: Cl_2 ET F_2	80
	CONCLUSIONS	85
	REFERENCES	86

J.G.Bednorz et K.A.Müller [1] ont été les premiers à montrer qu'au sein du système La-Ba-Cu-O des oxydes présentait la propriété de supraconductivité pour des températures voisines de 30K. Le rôle critique de l'état d'oxydation du cuivre dans ces supraconducteurs à haute température critique a été reconnu depuis les travaux sur $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ mais aussi sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [2]. Dans ces matériaux à base de cuivre, le mécanisme de la supraconductivité peut être dû soit à une conduction par trous (valence moyenne du cuivre $>+II$) [3], soit à une conduction par électrons (valence moyenne du cuivre $<+II$) [4].

La supraconductivité dans les oxydes peut être obtenue en jouant sur la distribution cationique mais aussi sur la distribution anionique. Dans ce dernier cas, de nombreux procédés ont été utilisés: la pression d'oxygène [5], l'oxydation électrochimique [6] et enfin l'halogénéation. En particulier l'effet du fluor [7,8], de NF_3 [9-11] et du chlore [12-14] sur la structure cristalline et les propriétés supraconductrices de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a été particulièrement étudié.

Nous avons déjà vu que les oxydes de cuivre peuvent être transformés en oxydes supraconducteurs par traitement de fluoration gazeuse. Cet effet a certes été étudié sur l'oxyde La_2CuO_4 [15,16] mais aussi sur d'autres oxydes tel que $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ [17], $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ [18], $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ [19,20] (cf. Chap.IV).

Dans ce chapitre, après un bref rappel sur La_2CuO_4 , nous développerons l'effet du traitement par Cl_2 gazeux sur les propriétés physico-chimiques du matériau, en particulier une étude par diffraction des neutrons, par spectroscopie EXAFS et par microscopie électronique sera présentée.

III.1 RAPPEL SUR L'OXYDE La_2CuO_4

Les oxydes de structure de type K_2NiF_4 (symétrie quadratique, $I4/mmm$) de formule générale A_2BX_4 peuvent se décrire comme la succession de deux couches de type perovskite translattées l'une par rapport à l'autre d'un vecteur $\frac{1}{2}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{b} + \frac{1}{2}\bar{c}$, \bar{a} , \bar{b} et \bar{c} caractérisant le réseau de symétrie quadratique (Fig.III.1). Si l'octaèdre BX_6 est allongé (cas d'un cation Jahn-Teller) la structure de type K_2NiF_4 peut aussi être décrite comme la succession de plan carré (BX_2) et de couches $(\text{AX})_2$ de type NaCl. La structure de type K_2NiF_4 ne peut plus être définie comme un empilement compact comme c'était le cas pour la perovskite idéale ABX_3 . Le cation B reste en coordinence 6 au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène alors que le cation A, en coordinence 12 dans la structure perovskite, passe en coordinence 9.

La distorsion structurale orthorhombique d'une maille de type K_2NiF_4 a déjà fait l'objet de nombreux travaux [20,21]. Le critère de stabilité de Goldshmidt [22], traduisant les conditions de stabilité de la structure perovskite, a été étendu aux oxydes de structure de type K_2NiF_4 . En effet, en ne considérant que les couches de type perovskite et le cation A en coordinence 9, le facteur de tolérance t traduit bien l'écart à l'idéalité de la structure de symétrie quadratique ($I4/mmm$):

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

r_A , r_B et r_X désignent les rayons ioniques des ions A^{3+} , B^{2+} et X^{2-} du composé A_2BX_4 .

Dans le composé prototype K_2NiF_4 où $t=0.988$, les distances A-X réparties dans le polyèdre de coordination AX_9 peuvent être divisées en 3 groupes: 4 distances A- X_1 de l'ordre de 2.84 Å, 4 distances A- X_2 égales à 2.77 Å et enfin une distance plus courte A- X_3 égale à 2.63 Å. Les anions X_1 et X_2 se répartissent dans les sites apicaux et équatoriaux des octaèdres BX_6 . Le polyèdre de coordination AX_9 est reportée à la figure III.2.a où sont schématisées les différentes distances rencontrées dans la structure K_2NiF_4 .

Dans La_2CuO_4 où $t=0.868$, les contraintes deviennent très importantes. Certaines distances (A-X) trop longues imposent au feuillet $(\text{BX}_2)_n$ une compression déstabilisante. De cette contrainte découle de nombreuses propriétés structurales et physicochimiques. La contrainte dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) conduit à un basculement alterné

des octaèdres BX_6 , avec passage de la symétrie $I4/mmm$ plus communément appelée structure type T à la symétrie orthorhombique $Bmab$ appelée aussi structure T/O (Fig.III.1) [24].

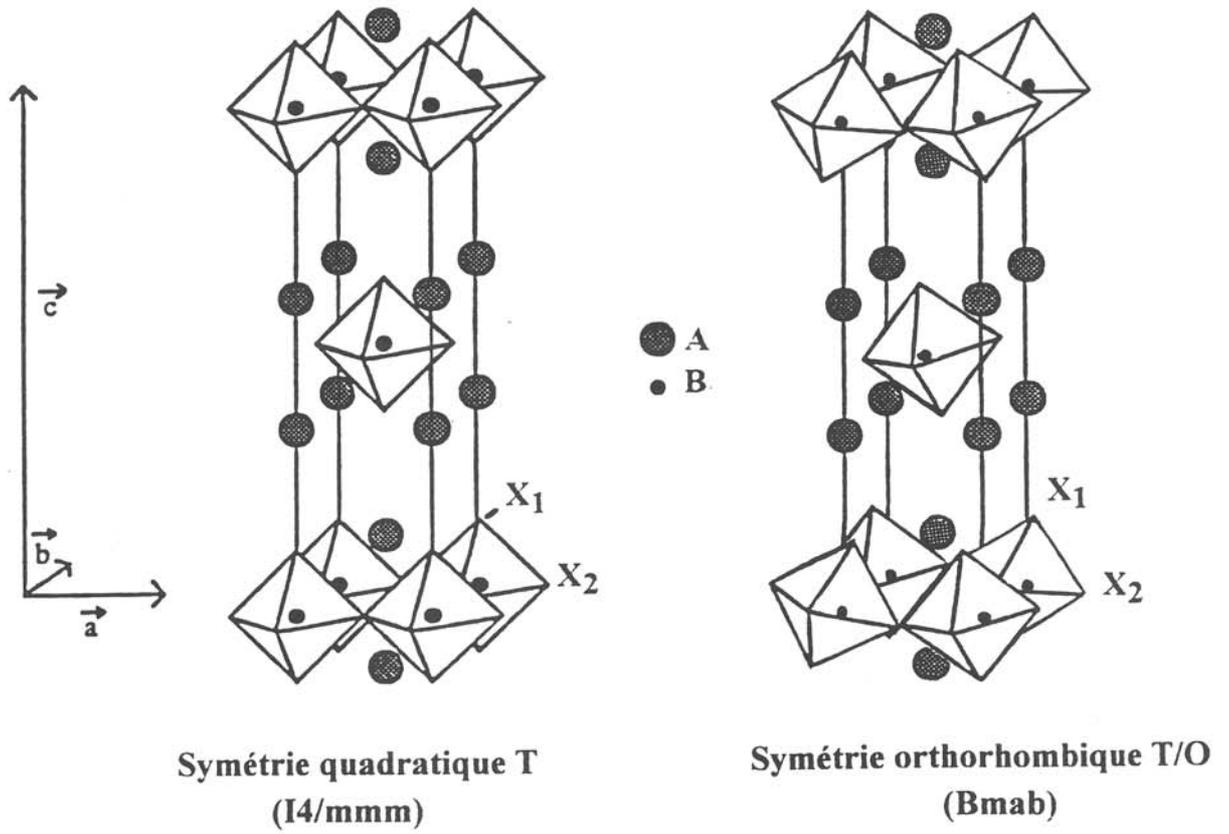


Fig.III.1: Structure de type K_2NiF_4

Par rapport au composé K_2NiF_4 , les distances dans le composé La_2CuO_4 se répartissent de la manière suivante (Fig.III.2):

		K_2NiF_4			La_2CuO_4	
A- X_1	x1	2.63 Å	(1)	→	x1	2.356 Å (1)
A- X_2	x4	2.77 Å	(2)	↘ ↙	x1	2.556 Å (2)
					x2	2.593 Å (3)
					x2	2.676 Å (4)
A- X_1	x4	2.84 Å	(3)	→ ↘ ↙	x2	2.745 Å (5)
					x1	2.973 Å (6)

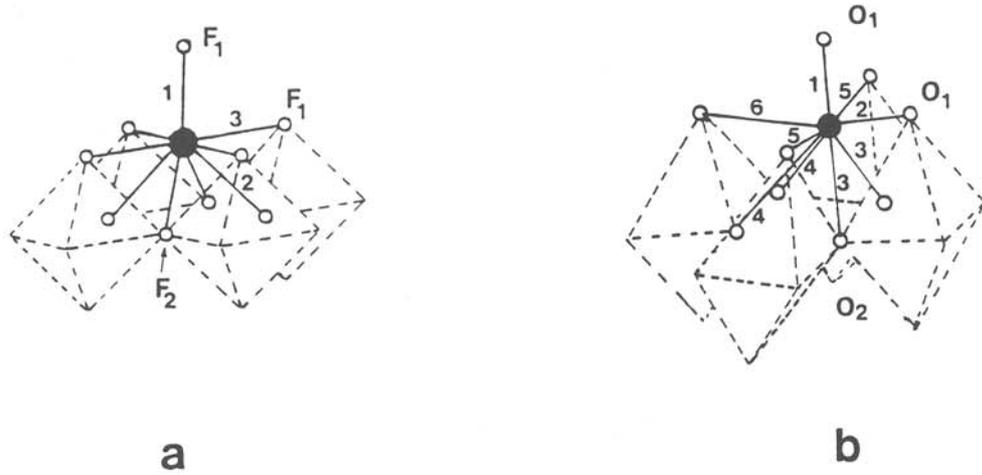


Fig.III.2: Polyèdre de coordination AX_9 dans les structures de K_2NiF_4 (a) et de La_2CuO_4 (b).

Les paramètres de maille de La_2CuO_4 ont pour valeur $a = 5.361 \text{ \AA}$, $b = 5.410 \text{ \AA}$ et $c = 13.157 \text{ \AA}$ dans le groupe d'espace $Bmab$.

Parmi les substitutions permettant une augmentation de la valeur de t et par conséquent de la stabilité de la structure, l'oxydation de B^{2+} en B^{3+} dont le rayon ionique est inférieur diminue les compressions du feuillet $(\text{BO}_2)_n$. D'autre part, l'intercalation d'espèces anioniques comme par exemple O^{2-} et F^- entre les feuillets $(\text{AO})_2^{2+}$ chargés positivement permet de relâcher les tensions dans les plans LaO . D'ailleurs, la température de transition "variété orthorhombique \leftrightarrow variété quadratique" diminue lorsque le composé est enrichi en oxygène [5]. Les corrélations entre distorsion et facteur t ont été étudiées par divers auteurs et en particulier par A.Manthiram et J.B.Goodenough [25].

III.2 MECANISME DE CHLORATION

L'oxyde La_2CuO_4 a été traité pendant 20 heures sous 2 à 6 bar de chlore à des températures T_{Cl_2} comprises entre 20°C et 400°C . Les produits de réaction ont été caractérisés par diffraction X. Le mécanisme de chloration a également été étudié en fonction de la température de réaction et de la pression partielle du chlore [26].

III.2.1 Influence de la température

Dans un premier temps, l'évolution de la réactivité de La_2CuO_4 avec la température de réaction a été menée sous une pression partielle de 2 bar de chlore:

- (i) pour $T_{\text{Cl}_2} \leq 200^\circ\text{C}$, on observe une faible perte de masse.
- (ii) pour $250^\circ\text{C} \leq T_{\text{Cl}_2} \leq 300^\circ\text{C}$, $\Delta m/m$ augmente pour atteindre la valeur de 2% (Fig.III.3). Le spectre de diffraction X du produit après traitement montre qu'il cristallise dans une structure de type K_2NiF_4 mais avec des paramètres cristallins différents de ceux du produit de départ. En particulier, on observe une diminution de la distorsion orthorhombique $[(b-a)/(b+a)]$ (Tab.III.1) (Fig.III.4). Le paramètre c croît avec T_{Cl_2} dans le domaine de température considéré. Ce changement structural et l'augmentation du paramètre c peuvent être corrélés à l'apparition d'un signal diamagnétique au-dessous de 40K , comme nous le montre la figure III.5 pour $T_{\text{Cl}_2} = 250^\circ\text{C}$. Cependant le signal diamagnétique à 6K est relativement faible: $\chi_g = -0.1 \cdot 10^{-3} \text{ uem/g}$.

- (iii) pour $350^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{Cl}_2} \leq 400^{\circ}\text{C}$, $\Delta m/m$ augmente considérablement (Fig.III.3). L'oxyde de départ se décompose en oxychlorure LaOCl et chlorure CuCl_2 (Fig.III.6). Au-dessus de 400°C , la décomposition en chlorures LaCl_3 et CuCl_2 est complète: $\text{La}_2\text{CuO}_4 + 4 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{LaCl}_3 + \text{CuCl}_2 + 2 \text{O}_2$

La décomposition de La_2CuO_4 sous chlore gazeux intervient à une température supérieure à celle observée sous 1.3 bar de fluor gazeux, condition pour laquelle la décomposition complète en LaF_3 et CuF_2 intervenait dès 250°C [16].

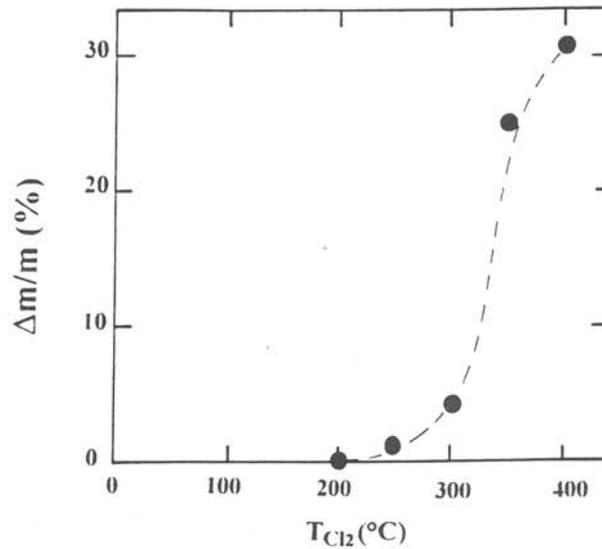


Fig.III.3 Variation de la prise de masse en fonction de la température de chloration pour $P_{\text{Cl}_2}=2$ bar.

P_{Cl_2} (bar)	T_{Cl_2} (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$(b-a)/(b+a) \cdot 10^{-4}$
Avant traitement	-	5.352	5.400	13.157	45
2	200	5.352	5.400	13.136	45
	250	5.350	5.382	13.167	30
	300	5.355	5.382	13.185	25
6	200	5.357	5.404	13.162	43
	250	5.356	5.392	13.176	33
	300	5.354	5.378	13.190	22

Tableau III.1: Variation des paramètres cristallins en fonction des conditions de chloration.

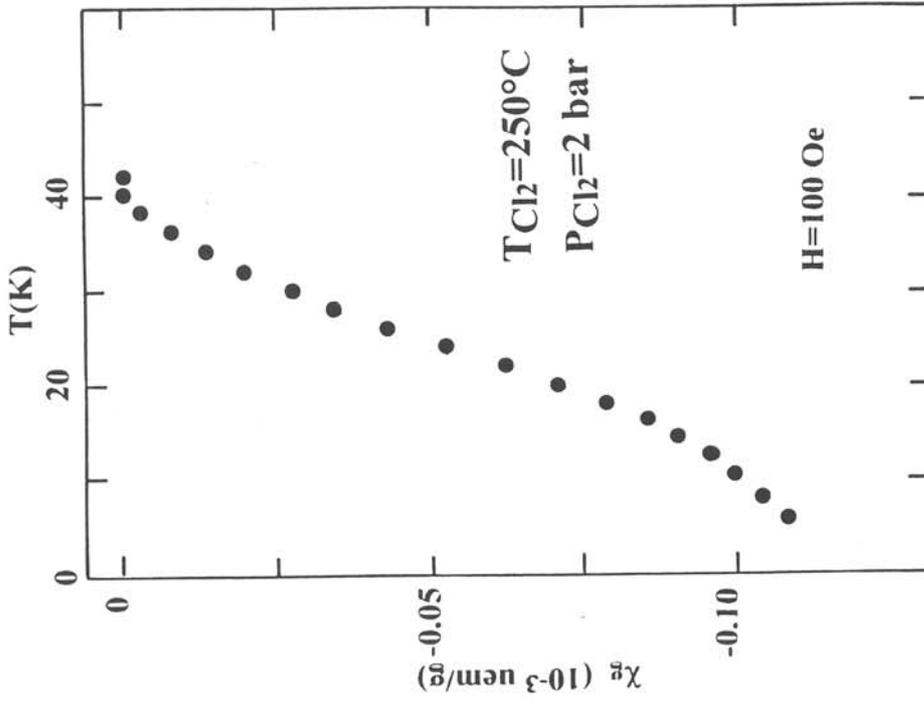


Fig.III.5: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 traité sous chlore à $T_{Cl_2}=250^\circ C$ et $P_{Cl_2}=2$ bar.

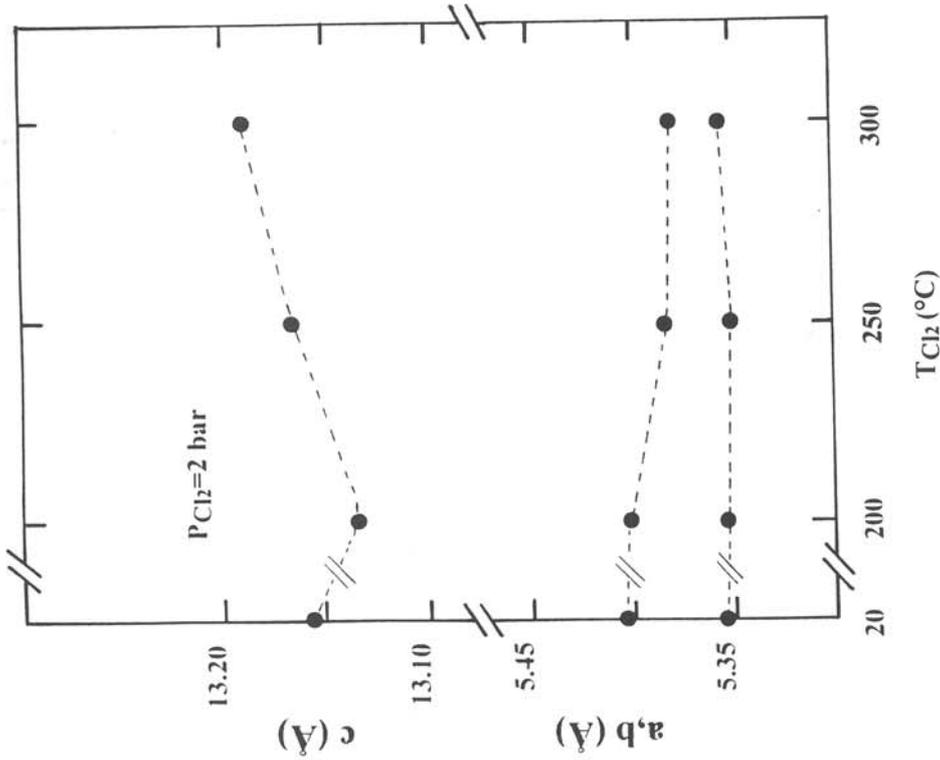


Fig.III.4: Evolution des paramètres cristallins en fonction de la température de chloration pour $P_{Cl_2}=2$ bar.

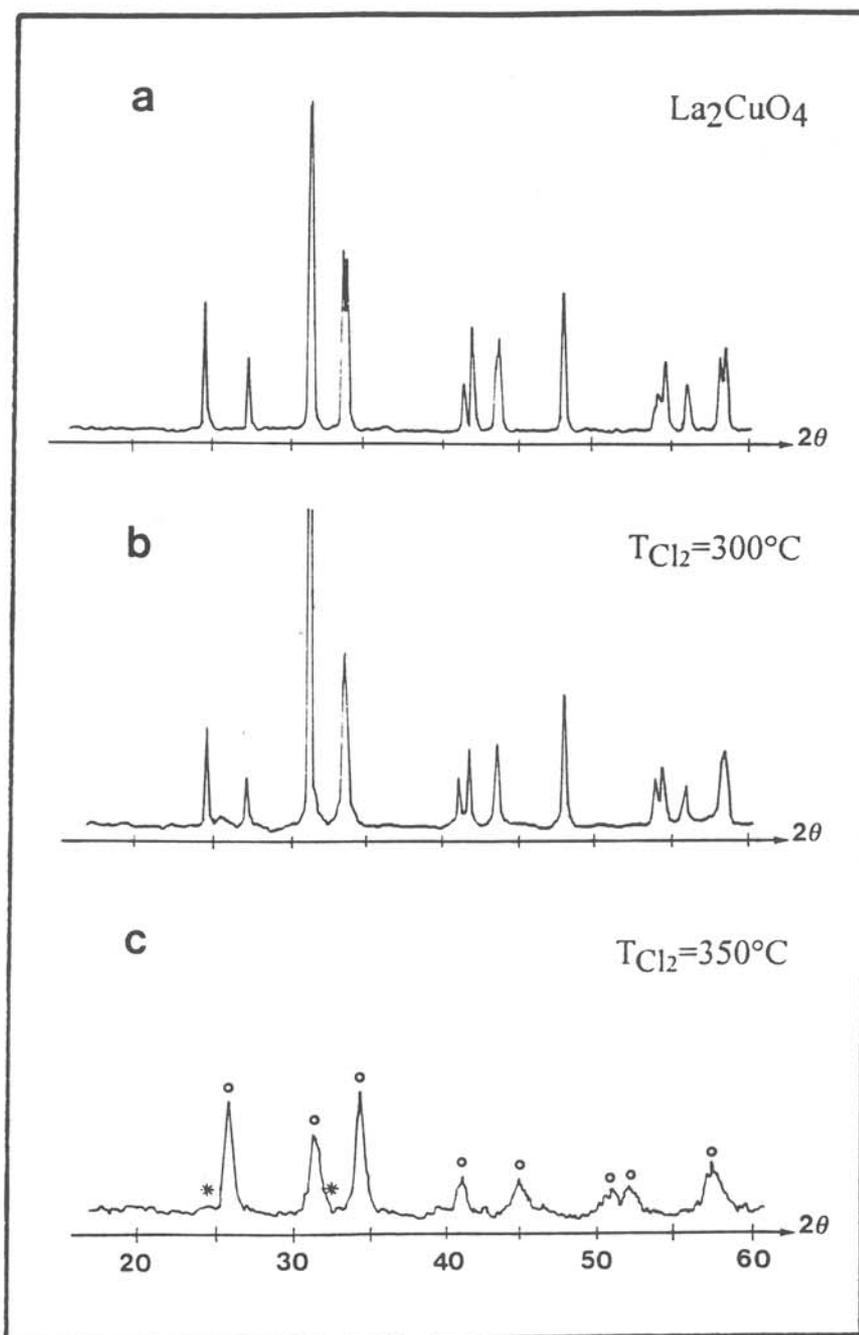


Fig.III.6: Spectres de diffraction X de La_2CuO_4 non traité (a) et chloré sous une pression de 2 bar à 300°C (b) et 350°C (c). [o LaOCl , * CuCl_2].

III.2.2 Influence de la pression partielle

Des traitements ultérieurs ont été effectués à diverses températures en augmentant la pression de chlore jusqu'à 6 bar. A 300°C, les prises de masse sont semblables à celles obtenues sous 2 bar de chlore.

Quelle que soit la température de réaction, les diffractogrammes de rayons X ont été indexés dans le groupe spatial Bmab de symétrie orthorhombique. La figure III.7 montre l'évolution des spectres de diffraction X en fonction de la température de réaction. Le paramètre b décroît rapidement avec la température de chloration tandis que a demeure pratiquement constant. Ainsi la distorsion orthorhombique tend vers une valeur minimale $[(b-a)/(b+a)]=21.10^{-4}$ (Tab.III.1) pour $T_{Cl_2}=300^\circ C$ et $P_{Cl_2}=6$ bar. Pour des températures supérieures ($T_{Cl_2} \geq 350^\circ C$) la décomposition l'emporte comme c'était le cas pour des pressions plus faibles. L'indexation du diffractogramme de La_2CuO_4 chloré dans les conditions optimales est reportée au tableau III.2.

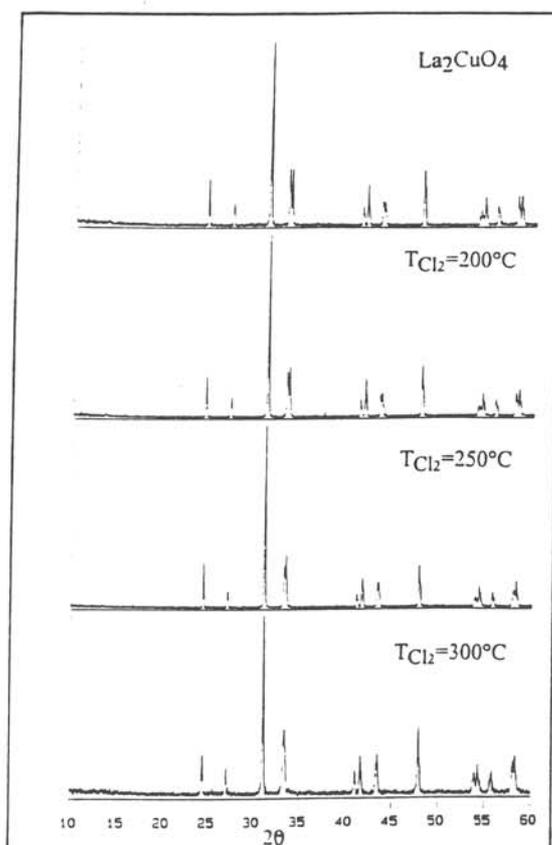


Fig.III.7: Spectres de diffraction X de La_2CuO_4 traité sous chlore ($P_{Cl_2}=6$ bar) à différentes températures.

hkl	d	2 téta
0 0 2	6.5950	13.42
0 1 0	5.3780	16.47
1 0 1	4.9609	17.87
0 1 2	4.1679	21.31
1 1 1	3.6464	24.40
1 0 3	3.3978	26.21
0 0 4	3.2975	27.02
1 1 3	2.8725	31.12
0 1 4	2.8111	31.81
0 2 0	2.6890	33.30
2 0 0	2.6770	33.45
0 2 2	2.4899	36.05
2 0 2	2.4804	36.19
2 1 0	2.3965	37.51
1 0 5	2.3663	38.00
1 2 1	2.3640	38.04
2 1 2	2.2524	40.00
0 0 6	2.1983	41.03
1 1 5	2.1659	41.68
1 2 3	2.1086	42.86
0 2 4	2.0839	43.40
2 0 4	2.0783	43.52
0 1 6	2.0349	44.50
2 1 4	1.9386	46.84
2 2 0	1.8971	47.92
2 2 2	1.8232	50.00
0 3 0	1.7927	50.91
1 0 7	1.7774	51.39
1 2 5	1.7764	51.41
3 0 1	1.7685	51.65
0 3 2	1.7299	52.90
0 2 6	1.7020	53.84
2 0 6	1.6989	53.94
1 1 7	1.6876	54.33
1 3 1	1.6860	54.39
3 1 1	1.6800	54.60
3 0 3	1.6538	55.54
0 0 8	1.6488	55.72
2 2 4	1.6444	55.88
2 1 6	1.6200	56.80
1 3 3	1.5855	58.15
3 1 3	1.5806	58.35
0 1 8	1.5763	58.52
0 3 4	1.5750	58.58

Tableau.III.2: Données de diffraction des rayons X de La_2CuO_4 chloré à $T_{\text{Cl}_2}=300^\circ\text{C}$ et $P_{\text{Cl}_2}=6$ bar dans le groupe d'espace $Bmab$.

III.2.3 Purification et analyse chimique

Les conditions expérimentales nous permettant d'obtenir le signal diamagnétique le plus intense conduisent également à la présence d'impuretés. L'étude des diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus dans ces conditions optimales révèle en particulier la présence d'oxychlorure LaOCl . Afin d'éliminer ces produits de décomposition de surface, nous avons procédé à des lavages à l'eau bidistillée ou à l'alcool. Après lavage, les raies de diffraction X relatives à La_2CuO_4 restent inchangées. Par contre, les raies correspondant aux impuretés LaOCl ont pratiquement disparu. L'analyse élémentaire confirme que la majeure partie des chlorures a été éliminée après lavage.

Le profil de concentration déterminé par spectroscopie Auger sur un échantillon lavé confirme que le chlore restant après traitement est essentiellement localisé à la surface des grains (Fig.III.8).

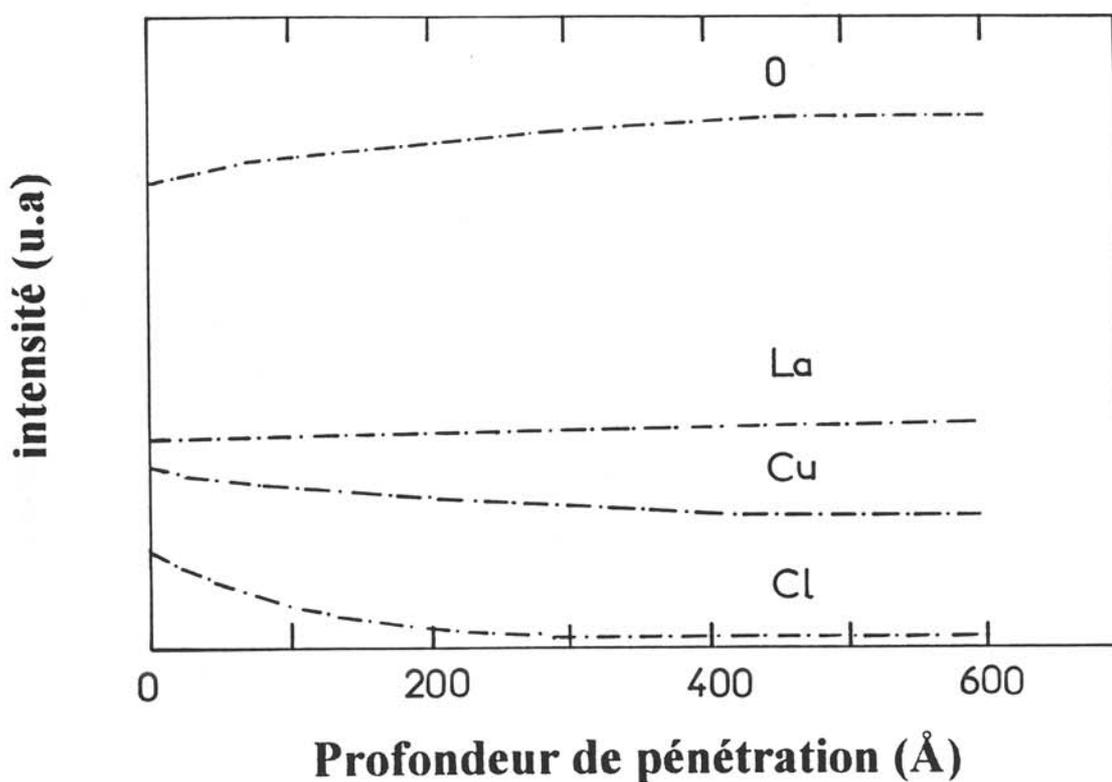


Fig.III.8: Profil de concentration du lanthane, du cuivre, de l'oxygène et du chlore en fonction de la profondeur de pénétration dans une pastille de La_2CuO_4 chlorée et lavée.

Une analyse par microsonde électronique a permis de confirmer les résultats précédents. Une cartographie du chlore (Fig.III.9) permet de visualiser la localisation de cet élément au sein du matériau. Avant lavage, cette cartographie indique que le chlore est réparti dans tout l'échantillon de manière uniforme. Après lavage, seuls quelques spots isolés correspondant à des chorures n'ayant pas été totalement dissous subsistent.

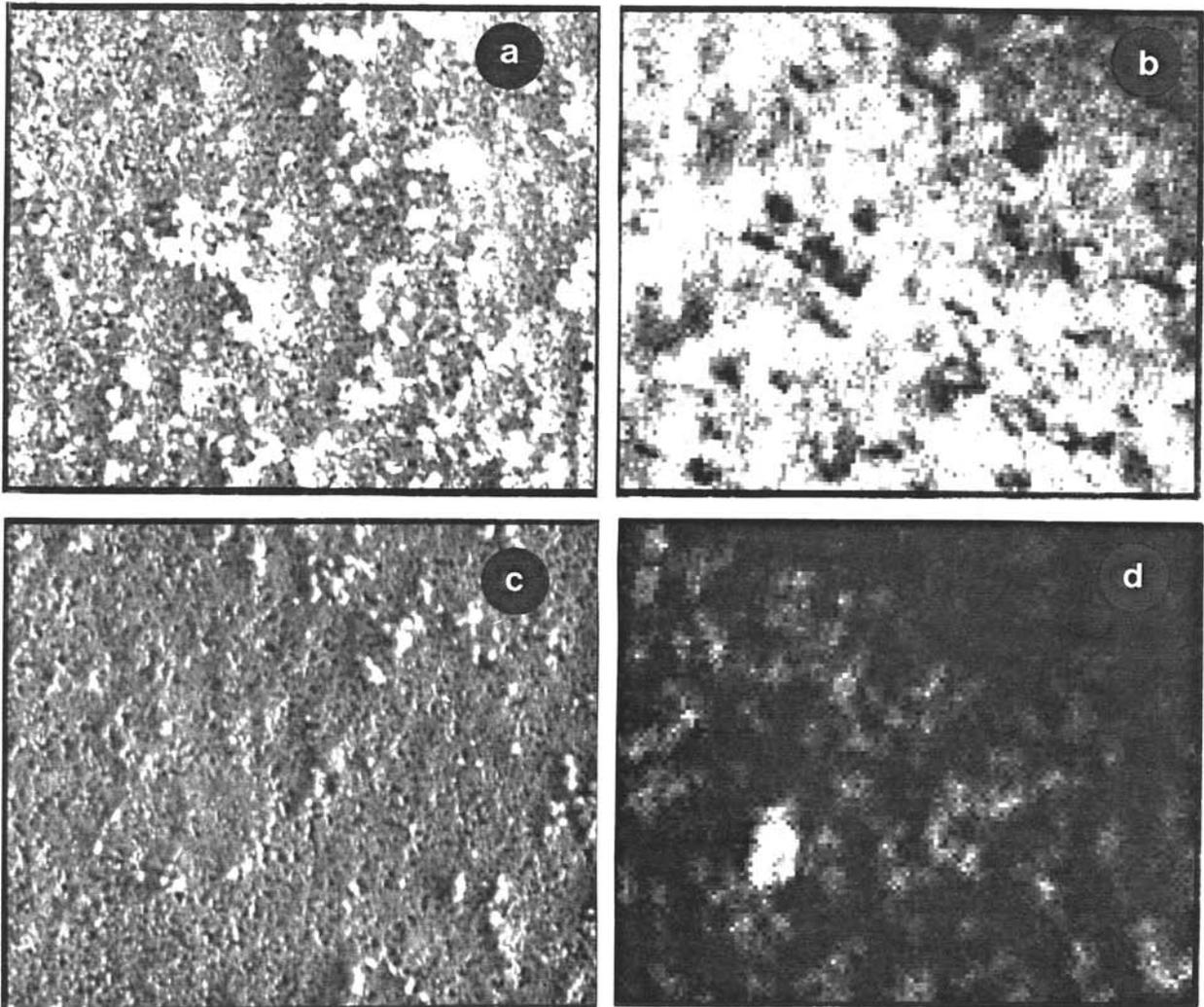


Fig.III.9: Image d'électrons secondaires de la zone analysée: avant lavage (a) et après lavage (c); cartographie représentant la répartition du chlore au sein du matériau: avant lavage (b) et après lavage (d).

Enfin après lavage, les échantillons présentent une augmentation du volume de phase supraconductrice (Fig.III.10). Ces résultats correspondent à une élimination des phases parasites à la surface des grains.

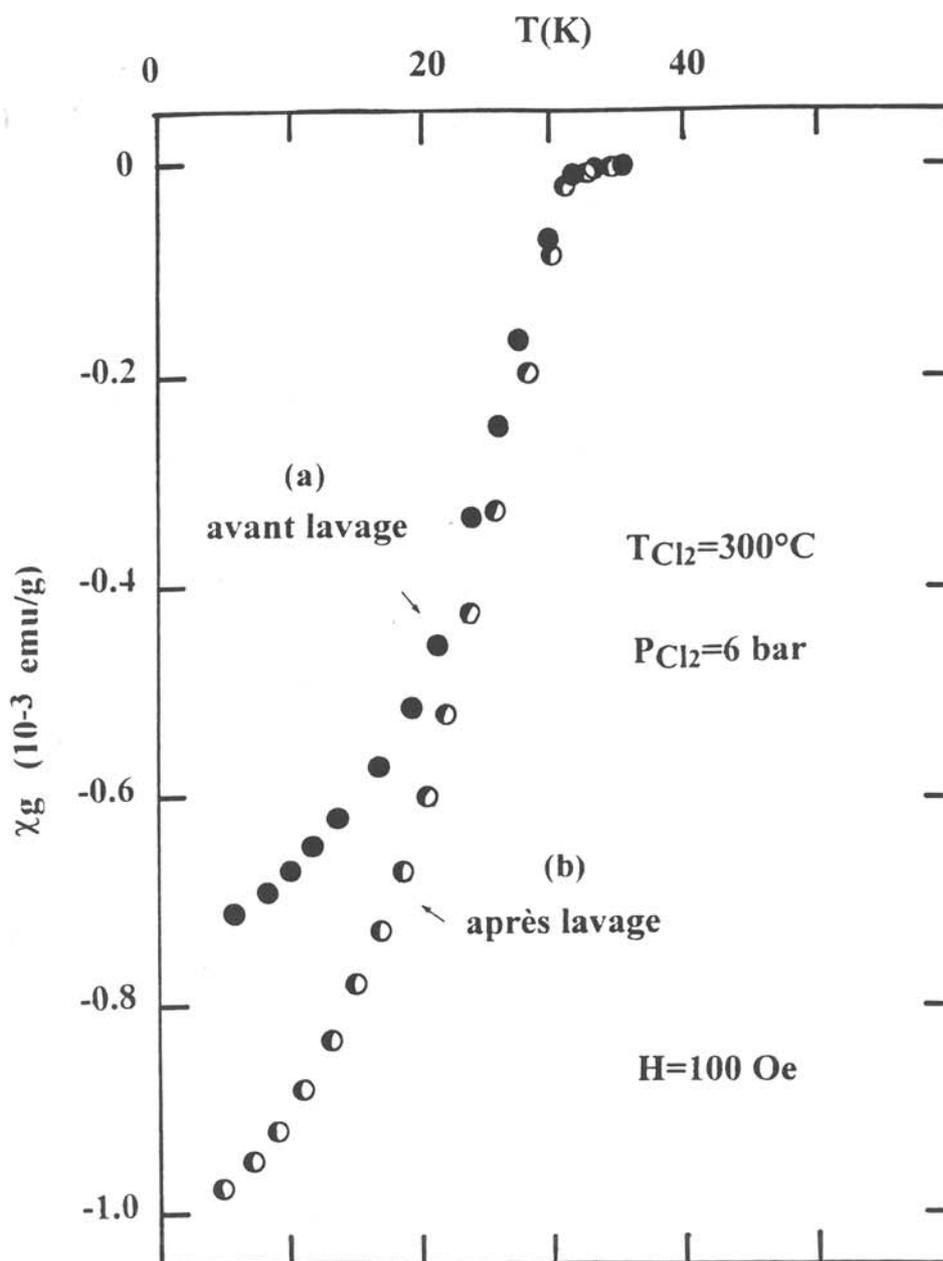


Fig.III.10: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 chloré à $T_{\text{Cl}_2}=300^\circ\text{C}$ et $P_{\text{Cl}_2}=6$ bar (a) puis lavé (b).

III.2.4 Analyse par RPE

La figure III. 11 représente l'évolution des spectres RPE de La_2CuO_4 en fonction de la température de réaction. Pour $P_{\text{Cl}_2} = 2$ bar et $T_{\text{Cl}_2} \leq 200^\circ\text{C}$, le spectre RPE de La_2CuO_4 chloré reste inchangé par rapport au produit de départ. Pour $T_{\text{Cl}_2} = 250^\circ\text{C}$, une faible absorption à champ nul est observé confirmant la présence d'un faible pourcentage de phase supraconductrice. En plus de cette absorption, un signal correspondant à Cu^{2+} paramagnétique apparaît, lequel correspond à une structure isotrope hyperfine. Les paramètres déduits des spectres RPE sont les suivants: $g_{\parallel} = 2.31$, $g_{\perp} = 2.05$, $A_{\parallel} = 147$ G, $A_{\perp} \approx 30$ G. Un traitement sous Cl_2 à 300°C conduit à une augmentation du signal du Cu^{2+} présentant une structure hyperfine et à une augmentation de l'absorption à champ nul. Pour $T_{\text{Cl}_2} = 350^\circ\text{C}$, un changement important apparaît dans le signal RPE: l'absorption à champ nul a totalement disparu et un signal anisotrope intense des ions Cu^{2+} est observé. Les valeurs déduites g sont $g_{\parallel} = 2.24$, $g_{\perp} = 2.05$ et sont en parfait accord avec celles de CuCl_2 . La présence de CuCl_2 due à la décomposition du matériau de départ est confirmée par la diffraction des rayons X (Fig.III.6). Tout au long du procédé de chloration, aucun signal d'espèces Cu^{3+} contenant des e^- localisés n'est observé, ce qui diffère du procédé de fluoration. En effet Cu^{3+} n'existe pas en environnement chloré alors qu'il existe des composés fluorés à base de Cu (+III). Par comparaison, les spectres de diffraction X (Fig.III.12) de La_2CuO_4 fluoré révèlent la présence d'une phase de décomposition à des températures supérieures aux conditions optimales d'intercalation c'est à dire ($T_{\text{F}_2} \sim 230^\circ\text{C}$) correspondant à la présence sur les spectres RPE d'un signal isotrope attribué à des espèces Cu^{3+} en configuration "high spin" ($g = 2.17$, $\Delta H = 300$ G) (Fig.III.13) qui sont connues pour exister dans des environnements fluorés [27, 28].

L'augmentation de la pression de chloration (6 bar à 300°C) augmente le volume supraconducteur et conduit à une augmentation de l'absorption à champ nul. Pour $P_{\text{Cl}_2} > 6$ bar, la décomposition du matériau l'emporte, ce qui se traduit par la disparition complète de la phase supraconductrice.

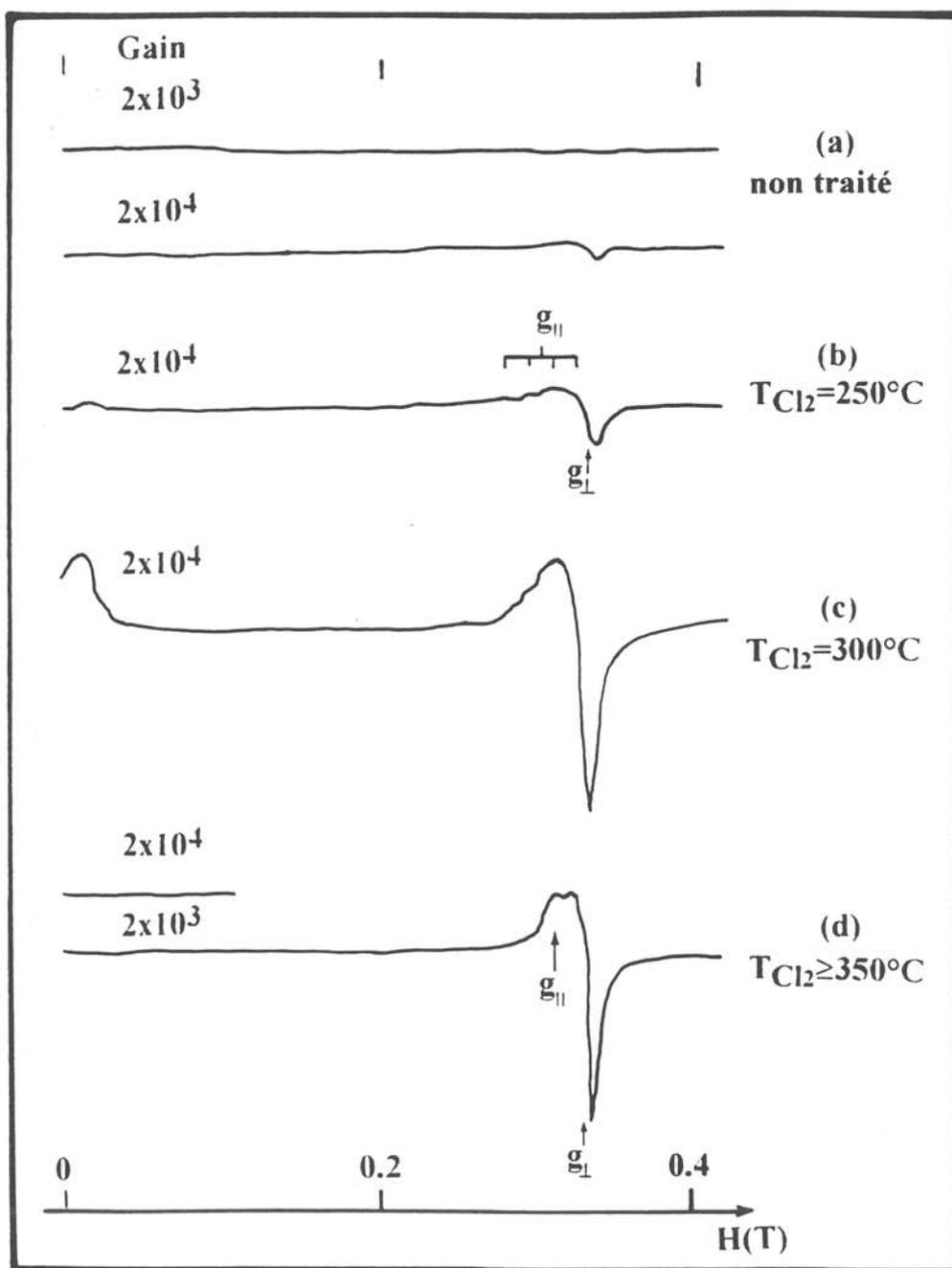


Fig.III.11: Evolution des spectres RPE en fonction de la température de chloration ($P_{Cl_2} = 2$ bar).

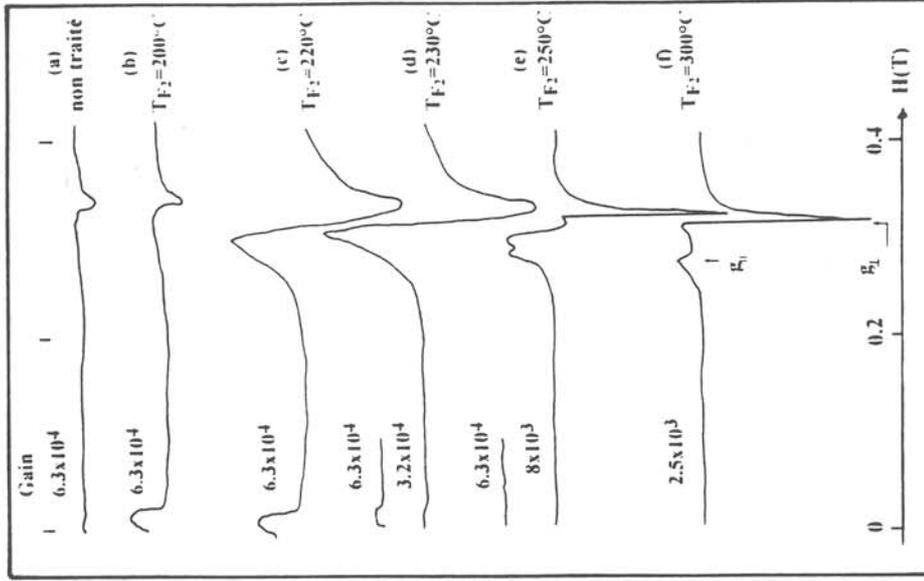


Fig.III.13: Evolution des spectres RPE de La_2CuO_4 fluoré à différentes températures.

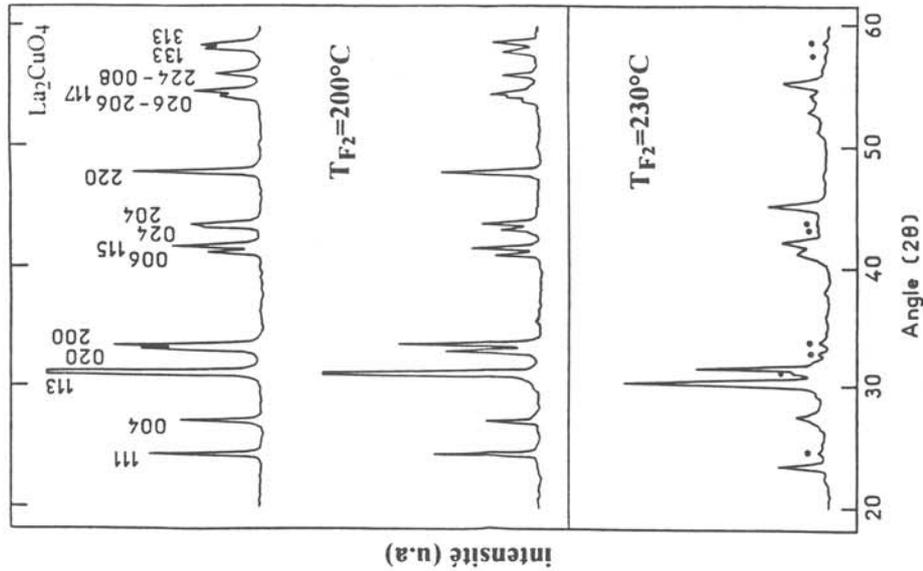


Fig.III.12: Evolution des spectres de diffraction X de La_2CuO_4 fluoré à différents températures [(a) La_2CuO_4 , (b) $T_{F_2} = 200^\circ C$, (c) $T_{F_2} = 230^\circ C$].

III.3 ANALYSE STRUCTURALE

III.3.1 Etude par diffraction des rayons X

Suite aux résultats précédents et compte tenu de la taille de l'ion Cl^- , il nous paraissait difficile d'envisager que l'amélioration des propriétés supraconductrices puisse être due à l'intercalation d'ions Cl^- dans la structure. Un second mécanisme a été considéré: lors de la décomposition qui a lieu à la surface des grains, l'oxygène libéré réagit avec le coeur du grain pour conduire à un composé suroxygéné.

Par comparaison avec $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ obtenu sous pression d'oxygène, il nous a semblé intéressant d'étudier à basse température l'évolution thermique des spectres de diffraction X de La_2CuO_4 chloré à $T_{\text{Cl}_2}=300^\circ\text{C}$ et $P_{\text{Cl}_2}=6$ bar. En particulier l'évolution du doublet (020)/(200), très sensible à la distorsion orthorhombique, a été suivie entre 300K et 80K. Les spectres expérimentaux sont représentés aux figures III.14 et III.15. Grâce à un étalon interne de silicium, il nous a été possible de calculer les distances réticulaires avec précision et ainsi déterminer l'évolution des paramètres cristallins en fonction de la température (Fig.III.16). La figure III.17 représente l'augmentation de la distorsion orthorhombique à basse température.

Sur la base de l'hypothèse d'une séparation de phases à basse température formulée par J.D.Jorgensen et al. [24], les spectres de diffraction X devraient alors s'interpréter comme étant composés de deux doublets (020)/(200) (4 raies) appartenant respectivement à deux phases distinctes: une phase stoechiométrique non supraconductrice et une phase supraconductrice excédentaire en anions. Cependant, malgré un temps de comptage relativement important, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence un dédoublement ou un élargissement de raies. Une étude par microcalorimétrie à basse température a été menée en parallèle. Aucun accident thermique n'a été mis en évidence.

III.3.2 Etude par diffraction des neutrons de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Les spectres de diffraction des neutrons de La_2CuO_4 traité sous chlore gazeux ($T_{\text{Cl}_2}=300^\circ\text{C}$ et $P_{\text{Cl}_2}=6$ bar) peuvent être indexés à température ambiante dans la symétrie orthorhombique: $a=5.355(2)\text{\AA}$, $b=5.378(2)\text{\AA}$ et $c=13.185(5)\text{\AA}$. On peut là encore noter la diminution de la distorsion orthorhombique après traitement de

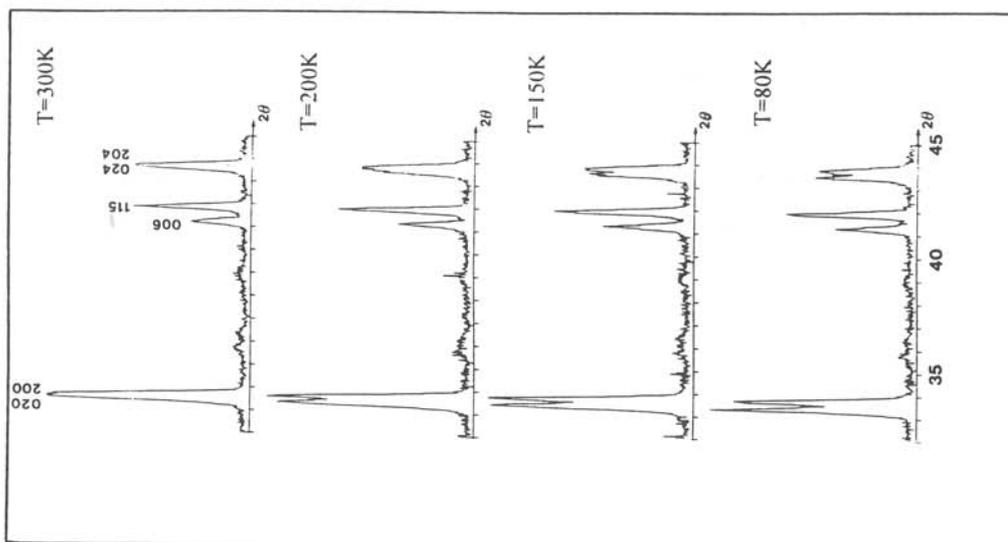


Fig.III.15: Evolution du doublet (020)/(200) en fonction de la température.

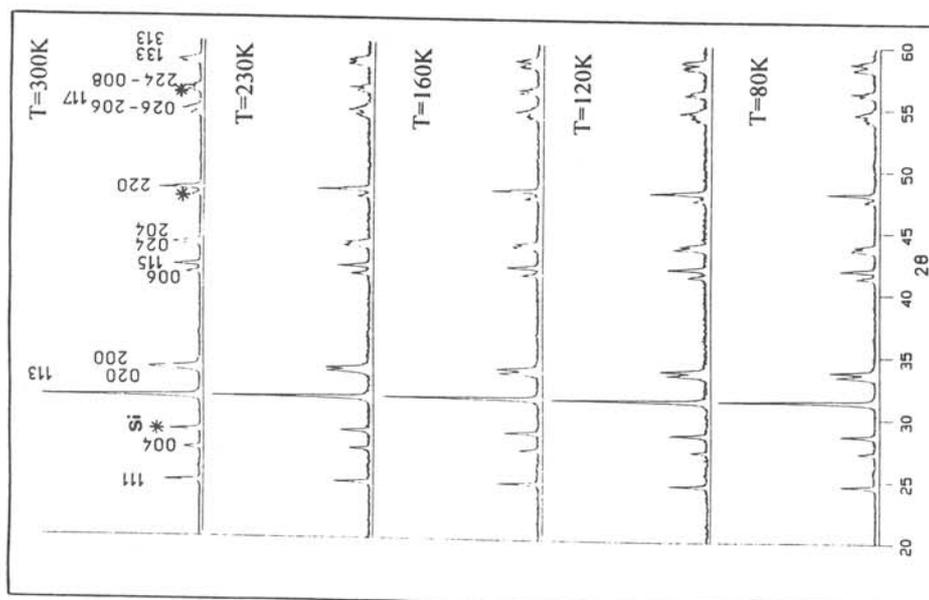


Fig.III.14: Evolution thermique des spectres de diffraction X de La_2CuO_4 pseudoquadratique.

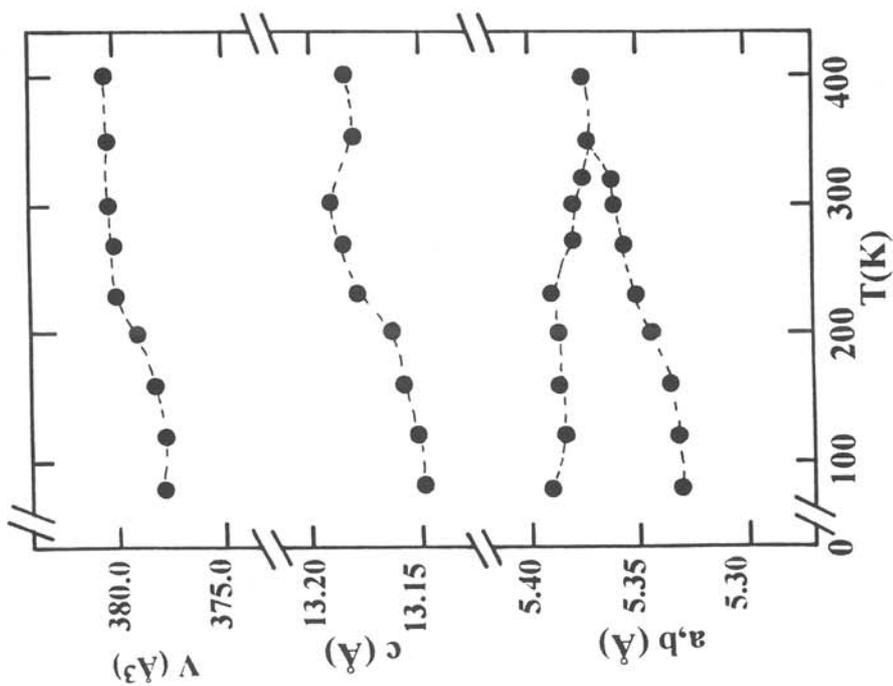


Fig.III.16: Evolution des paramètres cristallins en fonction de la température.

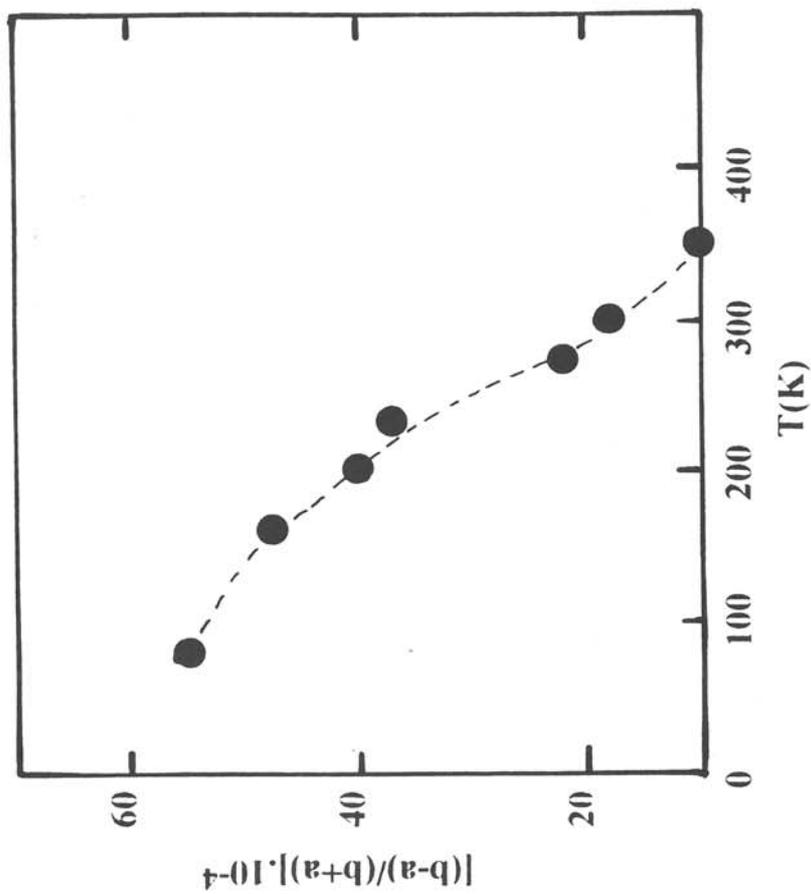


Fig.III.17: Variation de la distorsion orthorhombique caractérisée par $e = [(b-a)/(b+a)]$ en fonction de la température.

chloration: $[(b-a)/(b+a)] = 21.10^{-4}$ tandis que pour La_2CuO_4 stoechiométrique $[(b-a)/(b+a)]=45.10^{-4}$. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. Les raies d'impuretés centrées à $2\theta = 54.5^\circ, 60^\circ, 66^\circ$ et 85° sont probablement dues aux produits de décomposition du matériau lors de la chloration (Fig.III.18). La structure à température ambiante de La_2CuO_4 stoechiométrique et celle de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ont été affinées dans le groupe d'espace Bmab par la méthode de Rietveld. Pour La_2CuO_4 stoechiométrique, les positions atomiques sont représentées dans le tableau III.3. Les atomes d'oxygène occupent seulement deux sites, O1 et O2 [29]. Les atomes de cuivre sont localisés au centre d'un octaèdre. Les six distances Cu-O sont Cu-O1=2.414 Å x 2 et Cu-O2=1.904 Å x 4, avec les distances les plus grandes selon l'axe c. Les atomes de La sont entourés de 9 atomes d'oxygène dont cinq sont répartis dans les couches LaO1 et quatre dans les couches CuO2. Les atomes d'oxygène forment un antiprisme; les distances La-O varient de 2.356 Å à 2.973 Å. Dans le tableau III.5 ont été comparées les distances La-O de différents composés type La_2CuO_4 déduites par diffraction des neutrons.

<u>Paramètres cristallins:</u>		<u>Groupe d'espace: Bmab</u>			
$\begin{cases} a = 5.352 \text{ \AA} \\ b = 5.400 \text{ \AA} \\ c = 13.157 \text{ \AA} \\ V = 380.2 \text{ \AA}^3 \end{cases}$		La (8f): 0, y, z			
		Cu (4a): 0, 0, 0			
		O1 (8f): 0, y, z			
		O2 (8e): 1/4, 1/4, z			
O4 (8e): 1/4, 1/4, z					
<u>Positions atomiques:</u>		<u>Agitations thermiques</u> <u>(10⁻⁴ Å²)</u>			
y (La)	0.0068	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	
z (La)	0.3615	La	591(31)	388(33)	85(5)
y (O1)	0.4673	Cu	243(45)	204(46)	56(12)
z (O1)	0.3169	O1	1661(55)	1258(66)	68(8)
z (O2)	0.0066	O2	464(37)	610(43)	190(12)

Tableau.III.3: Données cristallographiques de La_2CuO_4 stoechiométrique déduites de l'étude par diffraction des neutrons.

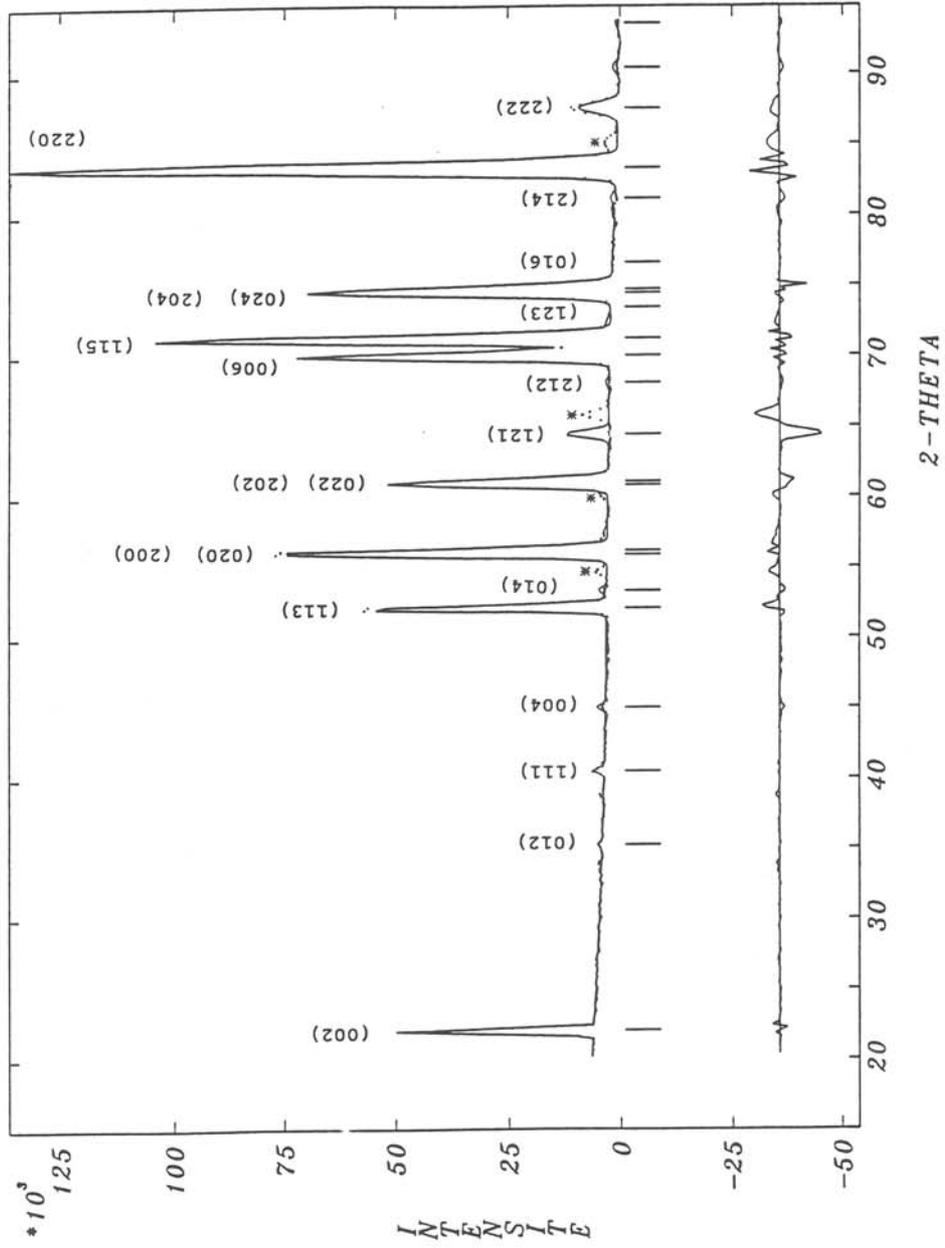


Fig.III.18: Spectre de diffraction neutronique de La_2CuO_4 chloré à $T_{\text{Cl}_2}=300^\circ\text{C}$ et $P_{\text{Cl}_2}=6$ bar.

Pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ obtenu par traitement sous chlore, trois sites différents pour les atomes d'oxygène ont été pris en considération: O1 (8f) 0, 0,5411, 0,3162; O2 (8e) 1/4, 1/4, -0,0011 et O4 (8e) 1/4, 1/4, 0,2629. Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau III.4. Le facteur de reliabilité obtenu est alors égal à $R=3,5\%$. Le taux d'occupation du site O4 est égal à $n=0,042(5)$, ce qui correspond à la formule suivante $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par dosage chimique par solution de sel de Mohr avec un taux de $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{tot}}=14.4\%$ correspondant à la formule $\text{La}_2\text{CuO}_{4.07}$. Takeda et al. [30] ont montré que l'oxygène excédentaire peut atteindre un taux similaire, c'est à dire $\delta = 0.08-0.09$, sous une pression d'oxygène de 60kbar.

<u>Paramètres cristallins:</u>		<u>Groupe d'espace: Bmab</u>	
$\begin{cases} a = 5.355\text{Å} \\ b = 5.378\text{Å} \\ c = 13.185\text{Å} \\ V=379.7 \text{Å}^3 \end{cases}$		La (8f): 0, y, z Cu (4a): 0, 0, 0 O1 (8f): 0, y, z O2 (8e): 1/4, 1/4, z O4 (8e): 1/4, 1/4, z	
<u>Positions atomiques:</u>		<u>Agitations thermiques B (Å²)</u>	
y (La) -0.0054 z (La) 0.3605 y (O1) -0.5411 z (O1) 0.3162 z (O2) -0.0011 z (O4) 0.2629 R _D : 2.36 R _{WD} : 3.39 R _F : 3.51		<u>Taux d'occupation:</u> B (La) 1.4235 B(Cu) 1.4179 B(O1) 0.8000 B(O2) 0.8043 B(O4) 0.8523 n(O1)=1.0 n(O4)=0.042(5)	

Tableau.III.4: Données cristallographiques de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ déduites de l'étude par diffraction des neutrons.

Composé	La-O1 (Å)	La-O2 (Å)	La-O4 (Å)	Cu-O1 (Å)	Cu-O2 (Å)
La ₂ CuO ₄ stoechiométrique	2.356x1 2.556x1 2.745x2 2.973x1	2.593x2 2.676x2		2.414x2	1.904x4
La ₂ CuO _{4.048} (pression d'oxygène) [31]	2.354x1 2.592x1 2.737x2 2.924x1	2.624x2 2.651x2	2.353x2x0.024 2.443x2x0.024	2.401x2	1.900x4
La ₂ CuO _{4.08} (ce travail)	2.340x1 2.536x1 2.747x2 2.968x1	2.632x2 2.652x2	2.292x2x0.042 2.499x2x0.042	2.433x2	1.897x4
La ₂ CuO _{4.09} (oxydation électrochimique) [40]	2.372x1 2.572x1 2.738x2 2.953x1	2.632x2 2.650x2	2.320x2x0.045 2.486x2x0.045	2.409x2	1.899x4
La ₂ Cu(O,F) _{4.18} (traitement de fluoruration) [18]	2.357x1 2.691x1 2.729x2 2.873x1	2.584x2 2.711x2	2.224x2x0.089 2.589x2x0.089	2.409x2	1.905x4

Tableau.III.5: Distances interatomiques des différents composés de type La₂CuO₄.

Plus récemment, Radaelli et al. [36] ont obtenu un taux d'espèces oxygénées semblable, $\delta=0.08$, par oxydation électrochimique. Contrairement aux résultats de Grenier et al. [40], $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ présente un caractère pseudoquadratique avec une température critique de 32K. Radaelli et al. ont étudié $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$, $\text{La}_2\text{CuO}_{4.10}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.12}$ par diffraction des neutrons et ont affiné les diverses structures dans le groupe d'espace Fmmm. Ils ont mis en évidence l'existence de raies supplémentaires d'intensité très faible en ce qui concerne l'étude réalisée sur poudres ($\delta=0.08$ et 0.12) et d'autre part l'existence de mâcles en ce qui concerne l'étude réalisée sur monocristal ($\delta=0.10$).

Les anions excédentaires sont localisés au centre d'un parallélépipède dont les sommets sont occupés par 4 atomes de La et 4 atomes d'oxygène formant chacun un tétraèdre. Les distances La-O4 sont reportées dans le tableau III.5. Ces distances sont relativement courtes, mais de tels résultats ont été obtenus dans d'autres phases excédentaires en oxygène telles que $\text{La}_2\text{CuO}_{4.048}$ [31] et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ [32].

Les différents résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes:

- La formulation déterminée par cette étude est en accord avec celle proposée par analyses chimiques.
- L'introduction d'atomes d'oxygène dans le feuillet $(\text{LaO})_2$ a lieu dans un site entourée de 4 atomes de lanthane, mais aussi de 4 atomes d'oxygène.

III.3.3 Détermination de l'environnement du lanthane par spectroscopie EXAFS

Dans le modèle structural proposé pour l'oxyde excédentaire en oxygène $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, l'occupation du site O4 modifie l'environnement du lanthane. C'est pour cette raison que nous avons étudié les oscillations EXAFS au seuil d'absorption L_{III} du lanthane. Dans cette étude, nous nous sommes basés sur les résultats obtenus par diffraction des neutrons en ce qui concerne les distances interatomiques. L'intercalation d'espèces anioniques telles que le chlore n'a pas été prise en considération.

Les résultats de simulation EXAFS au seuil L_{III} du lanthane des échantillons non traités et chlorés sont regroupés dans le tableau III.6, avec un paramètre de fittage défini de la manière suivante:
$$F = \frac{\sum w(k)(k\chi_{\text{exp}} - k\chi_{\text{cal}})^2}{\sum w(k)(k\chi_{\text{exp}})^2},$$
 où $w(k)$ est une pondération ($w(k)= 1, k^1, k^2, k^3$).

où χ_{exp} et χ_{cal} sont respectivement les oscillations EXAFS expérimentales et calculées. Deux distributions anioniques ont été considérées dans le procédé de lissage. Pour La_2CuO_4 , une première distribution contient seulement la distance La-O1 trouvée à 2.356Å par diffraction des neutrons. La deuxième distribution inclue les huit distances La-O situées entre 2.556Å et 2.973Å. Ce modèle prend en considération l'existence d'une courte distance La-O et semble donc être plus réaliste que celui utilisé par Berry et al. et qui considère deux distributions de 4 et 5 atomes d'oxygène situées à 2.550 et 2.734 Å respectivement [33]. Pour $R > 3\text{Å}$, seules les contributions de Cu et de La sont prises en considération dans le signal EXAFS. Les deux distributions des atomes de lanthane que nous considérons sont basées sur les résultats obtenus par diffraction des neutrons.

La figure III.19 donne les oscillations EXAFS pour La_2CuO_4 stoechiométrique et $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ obtenu par traitement sous chlore. Des différences apparaissent entre ces deux spectres en particulier pour les pics centrés au voisinage de 4.5Å^{-1} . La figure III.20 montre la distribution radiale des distances autour du lanthane. Le pic principal correspondant aux premiers voisins ($\sim 2.5 \text{Å}$) augmente très légèrement en intensité. Les résultats montrent que les distances moyennes restent pratiquement inchangées après traitement de chloration (Tab.III.6). Le paramètre de Debye-Waller σ correspondant à la première distribution anionique augmente après traitement. Cet effet peut s'expliquer par un changement dans la distribution des distances La-anion observé par diffraction des neutrons et attribué à l'intercalation d'espèces anioniques.

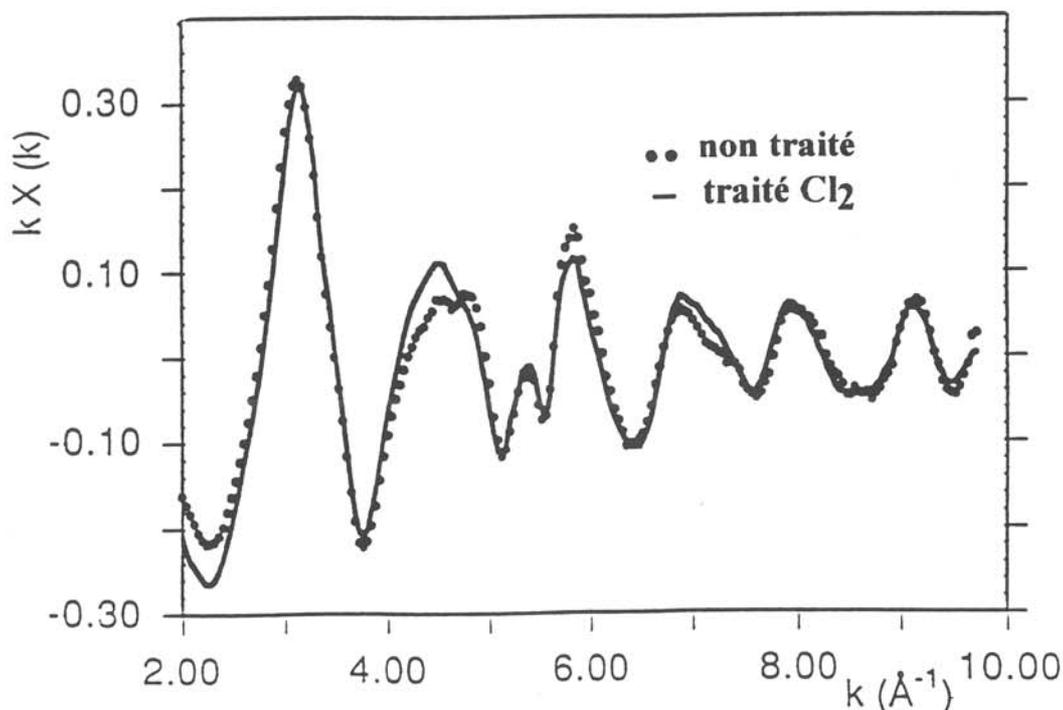


Fig.III.19: Oscillations EXAFS de La_2CuO_4 et $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

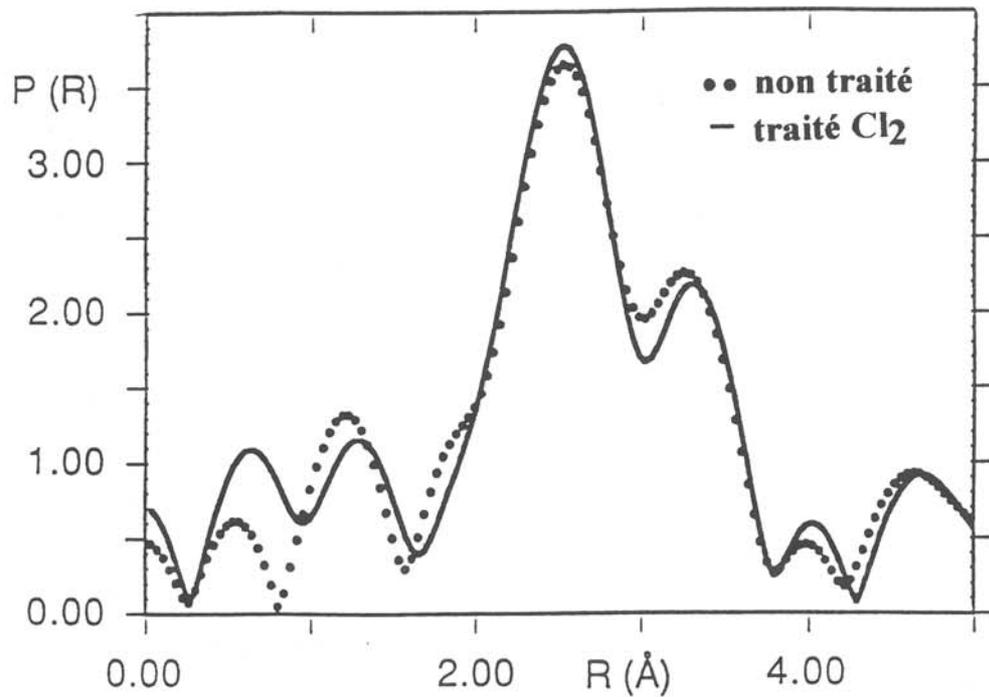


Fig.III.20: Transformée de Fourier inverse des distances interatomiques de La_2CuO_4 et $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

Composé	Environnement du Lanthane	Distance (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$
La_2CuO_4 (stoechiométrique)	1 O	2.36	0.006
	8 O	2.66	0.017
	4 Cu	3.25	0.012
	5 La	3.74	0.020
	4 La	3.97	0.020
$\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$	1 O	2.37	0.008
	8 O	2.69	0.020
	4 Cu	3.25	0.013
	5 La	3.74	0.023
	4 La	3.95	0.053

Tableau.III.6: Simulation EXAFS au seuil L_{III} du lanthane de La_2CuO_4 et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$.

III.3.4 Etude par microscopie électronique à transmission (M.E.T)

Cette étude a été réalisée au Laboratoire en collaboration avec F.Weill et B.Darriet. Une méthode d'indexation des clichés de diffraction électronique qui conduit à la détermination des mailles cristallines est précisée à l'annexe A.I.

Dans l'affinement de la structure de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ obtenu par chloration à partir du groupe d'espace Bmab, l'oxygène inséré occupe de façon statistique le site O4 (8e) ($1/4, 1/4, 0.2629$). Cependant compte tenu du taux δ de sur-stoechiométrie anionique obtenu, cette phase pourrait comporter un ordre de l'oxygène intercalé. C'est pourquoi dans un premier temps, les observations ont été faites à basse température ($T \approx 100\text{K}$) afin de mettre en évidence ou non cet ordre de l'oxygène interstitiel mais aussi pour s'affranchir d'une éventuelle décomposition du composé sous le faisceau d'électrons dans les conditions de vide poussé de la colonne du microscope ($P=10^{-5}$ bar).

III.3.4.a Observations faites à basse température

Tous les clichés de diffraction comportent des réflexions attribuables au réseau orthorhombique (Figs.III.21 et 22). En particulier, il n'existe pas de spots supplémentaires pour lesquels il faudrait faire appel à des indices non entiers. Cependant, toutes les réflexions ne sont pas compatibles avec le groupe d'espace Bmab.

Ainsi comme le montrent les clichés de diffraction, les modes de réseau A, B, C, F et I sont mis en défaut du fait de l'observation de taches correspondant aux plans du réseau réel $\begin{pmatrix} 10\bar{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 10\bar{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0\bar{1}\bar{1} \end{pmatrix} \dots$ (Fig.III.22). Plus généralement, aucun réseau de Bravais avec translation n'est acceptable. La seule hypothèse compatible dans ce cas ne peut être que celle d'un mode de réseau primitif. Toutefois la construction du réseau réciproque tridimensionnel à partir des clichés obtenus entraîne un certain nombre de contradictions par rapport à cette hypothèse (Fig.III.23). En effet, suivant les directions $[0kl]^*$ (avec $k=2n+1$), $[h0l]^*$ (avec $h=2n+1$) ou encore $[hk0]^*$ (avec $k=2n$)..., toutes les taches de diffraction sont observées, alors que suivant les directions $[0kl]^*$ (avec $k=2n$), $[h0l]^*$ (avec $h=2n$) ou encore $[hk0]^*$ (avec $k=2n+1$)..., seules les taches correspondant respectivement à $l=2n$, $h=2n$ ou encore $k=2n+1$ sont présentes. Aucune règle cristallographique ne permet d'expliquer l'existence de ces extinctions systématiques.

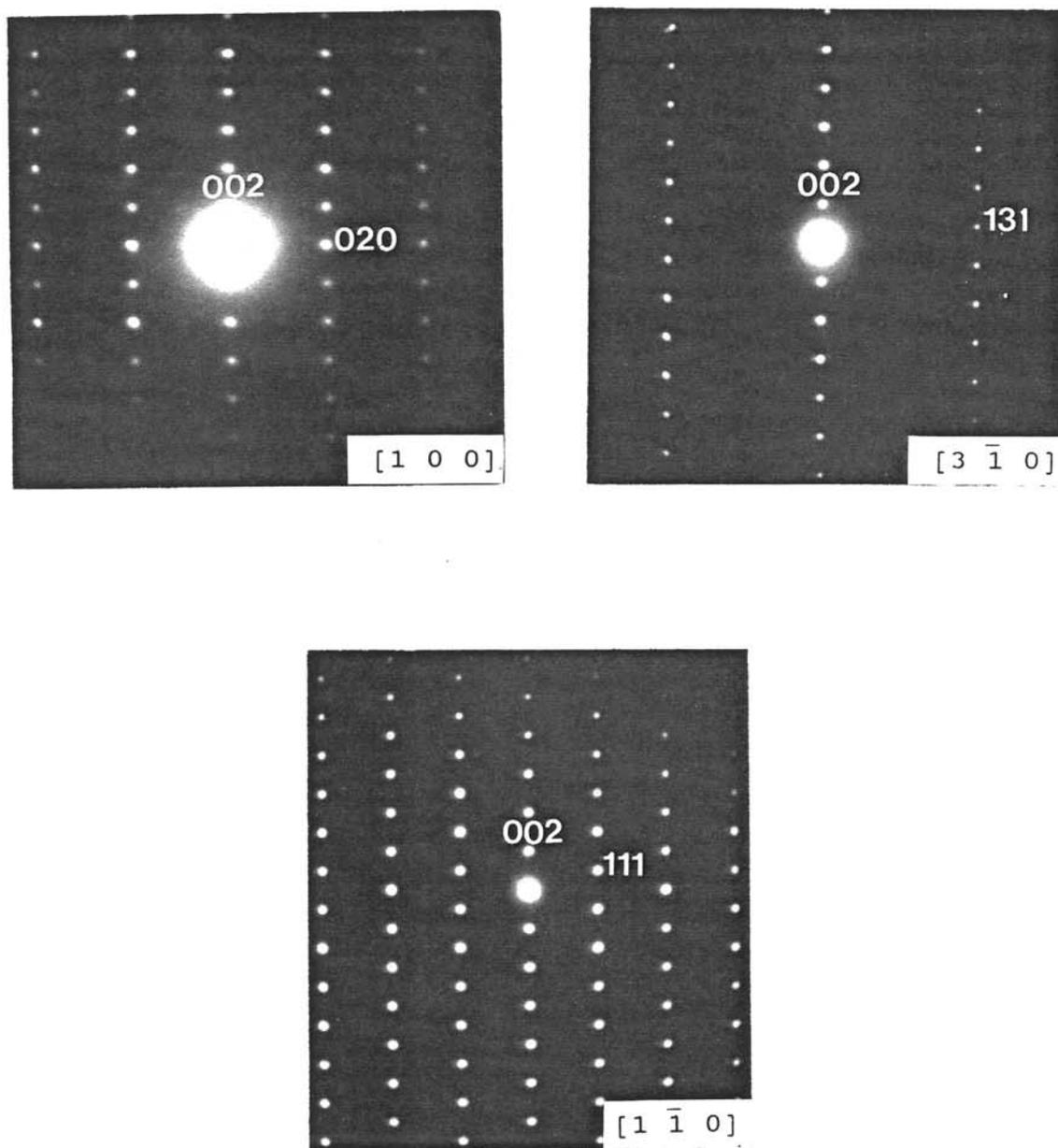


Fig.III.21: Diagrammes de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ obtenus à 100K.

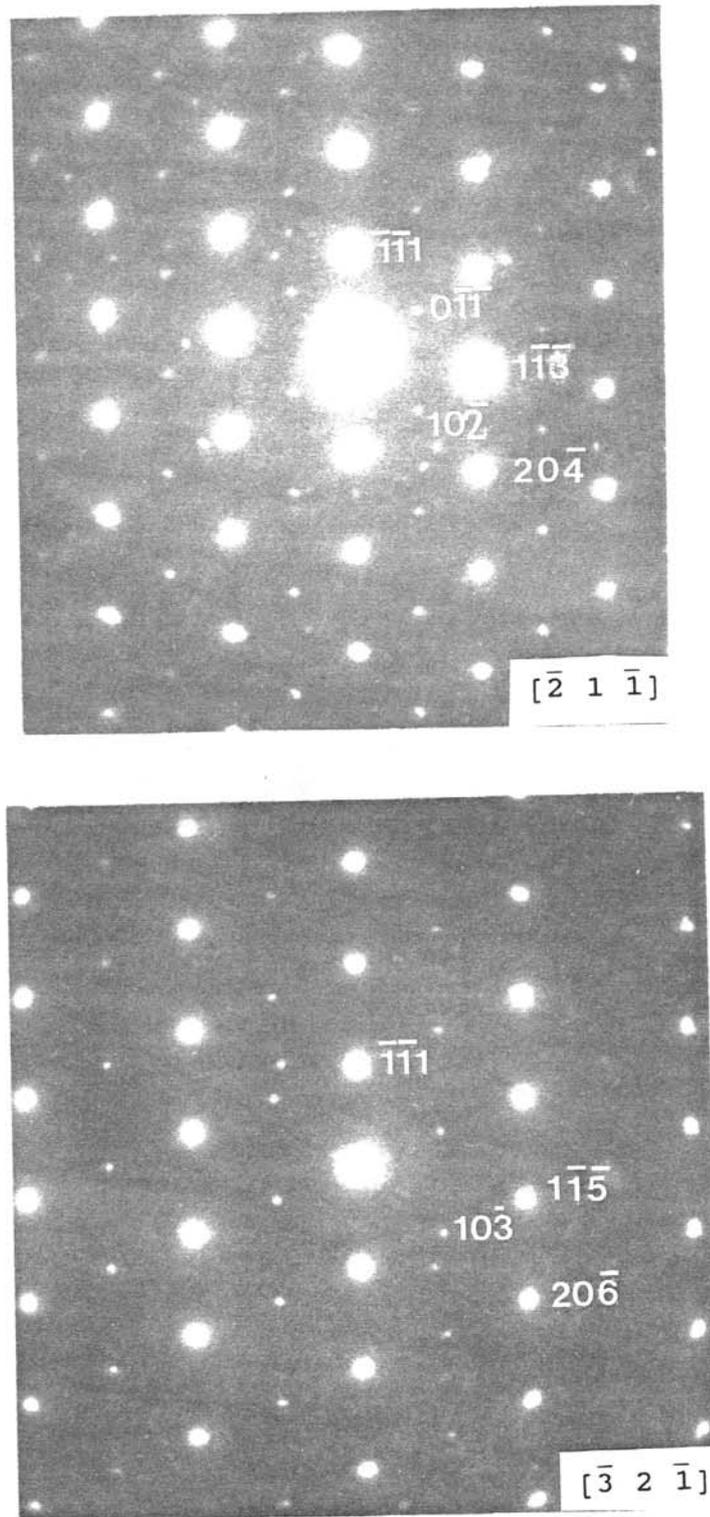


Fig.III.22: Diagrammes de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ obtenus à 100K.

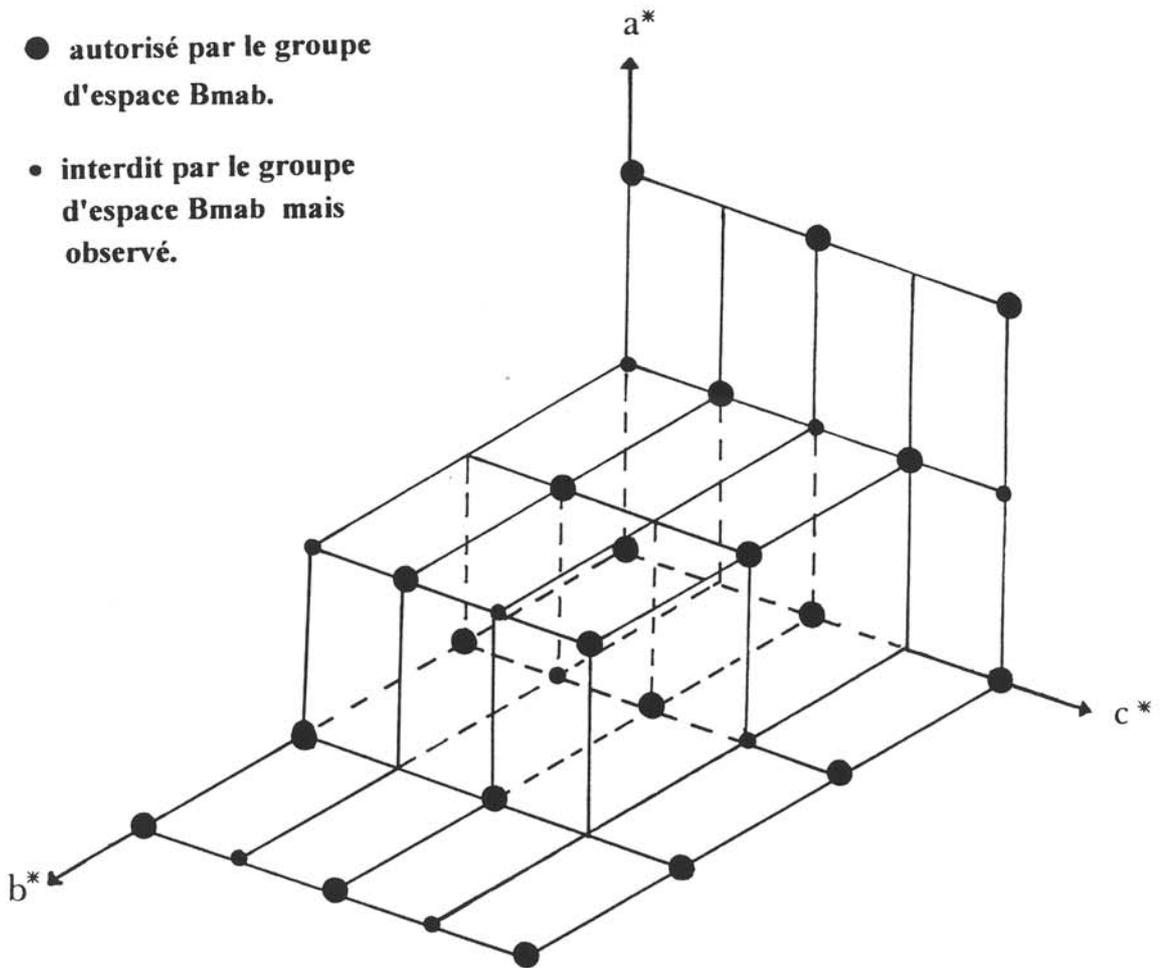


Fig.III.23: Représentation partielle du réseau réciproque de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

Ces diverses observations montrent que la maille dans le système orthorhombique ne permet pas de décrire le réseau réciproque observé. Cela nous a donc conduit à rechercher une nouvelle maille dans un système différent de symétrie inférieure, mais aucune solution rendant compte de ces observations n'a été trouvée à ce jour.

L'apparition de réflexions additionnelles par rapport aux clichés de la structure mère traduit à l'évidence l'existence d'un ordre supplémentaire par rapport à la structure de La_2CuO_4 . Les atomes d'oxygène intercalés par traitement de chloration sont, sans aucun doute, responsables de cet ordre supplémentaire. Cependant, la description du réseau réciproque tridimensionnel pourrait s'expliquer si on considère l'existence de microdomaines ou si on considère que le réseau réciproque observé est incomplet.

C'est pourquoi dans un deuxième temps, il nous a semblé intéressant d'étudier $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ directement à température ambiante afin de pouvoir faire des images et de mettre en évidence l'existence ou non de microdomaines. Rappelons ici que de tels phénomènes ont déjà été observés pour d'autres oxydes comme par exemple pour $\text{Ca}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ [34].

III.3.4.b Observations faites à température ambiante:

Rappelons tout d'abord que la précision de la détermination des distances réticulaires par diffraction électronique est bien moindre que par diffraction des rayons X ou des neutrons. Cela signifie en particulier que nous ne pourrions pas distinguer la direction a^* de b^* .

La figure III.24 représente un cliché de diffraction électronique obtenu à température ambiante avec un temps de pause de 4s. Il correspond à l'axe de zone $[2\bar{1}0]$. Des spots supplémentaires apparaissent à mi-distance entre les spots principaux et correspondent aux indexations (120) (122)... normalement interdites dans le cas d'un mode de réseau de type B mais déjà observées à basse température et donc conformes au réseau réciproque décrit précédemment.

Comme nous l'avons déjà dit, l'apparition de ces spots supplémentaires peuvent s'expliquer si on considère l'existence de microdomaines mais les images à haute résolution obtenues ne montrent apparemment aucun phénomène de ce genre. Ces

observations nous ont donc conduit à considérer une seconde hypothèse: le réseau réciproque décrit précédemment est incomplet.

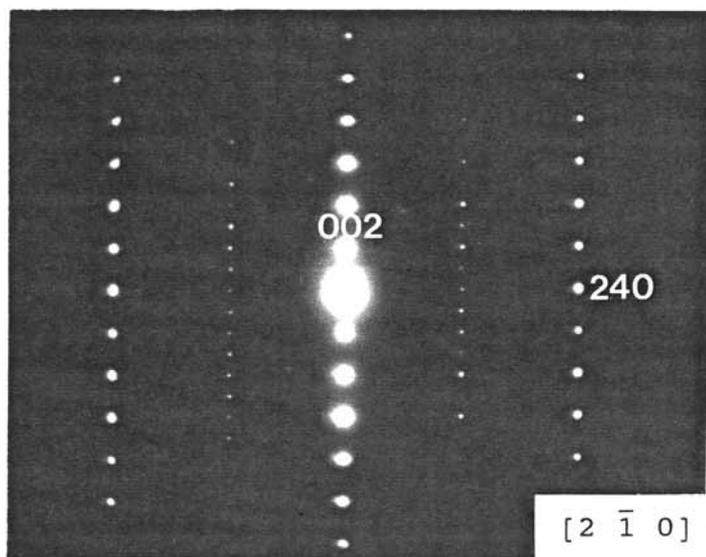


Fig.III.24: Diagramme de diffraction électronique à température ambiante relatif à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$.

Ainsi pour la suite des résultats, nous avons effectué des temps de pause plus long (22s au lieu de 4s) afin de mettre en évidence des phénomènes non visibles au microscope de manière oculaire. Les clichés de diffraction électronique (Fig.III.25) sont différents de ceux décrits précédemment en raison de l'existence de taches satellites autour de certaines taches principales. La description complète du réseau réciproque paraît donc très complexe puisqu'elle fait intervenir ces taches satellites. Ainsi la description des clichés de diffraction électronique nous a amené à définir des vecteurs de modulation q^* .

D'après le cliché -1- de la figure III.25, les taches satellites forment autour de réflexions principales une croix dont les deux branches sont d'intensité inégale, mais ces taches sont équidistantes les unes des autres dans chaque branche. Le vecteur de modulation q_1^* a pour origine la tache principale et comme extrêmité la première tache satellite. Les mesures réalisées sur le cliché nous conduisent au résultat suivant:

$$q_1^* = \frac{1}{19} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 5 \\ 9 \end{pmatrix} \text{ soit encore } q_1^* = -0.05a^* + 0.26b^* + 0.47c^*.$$

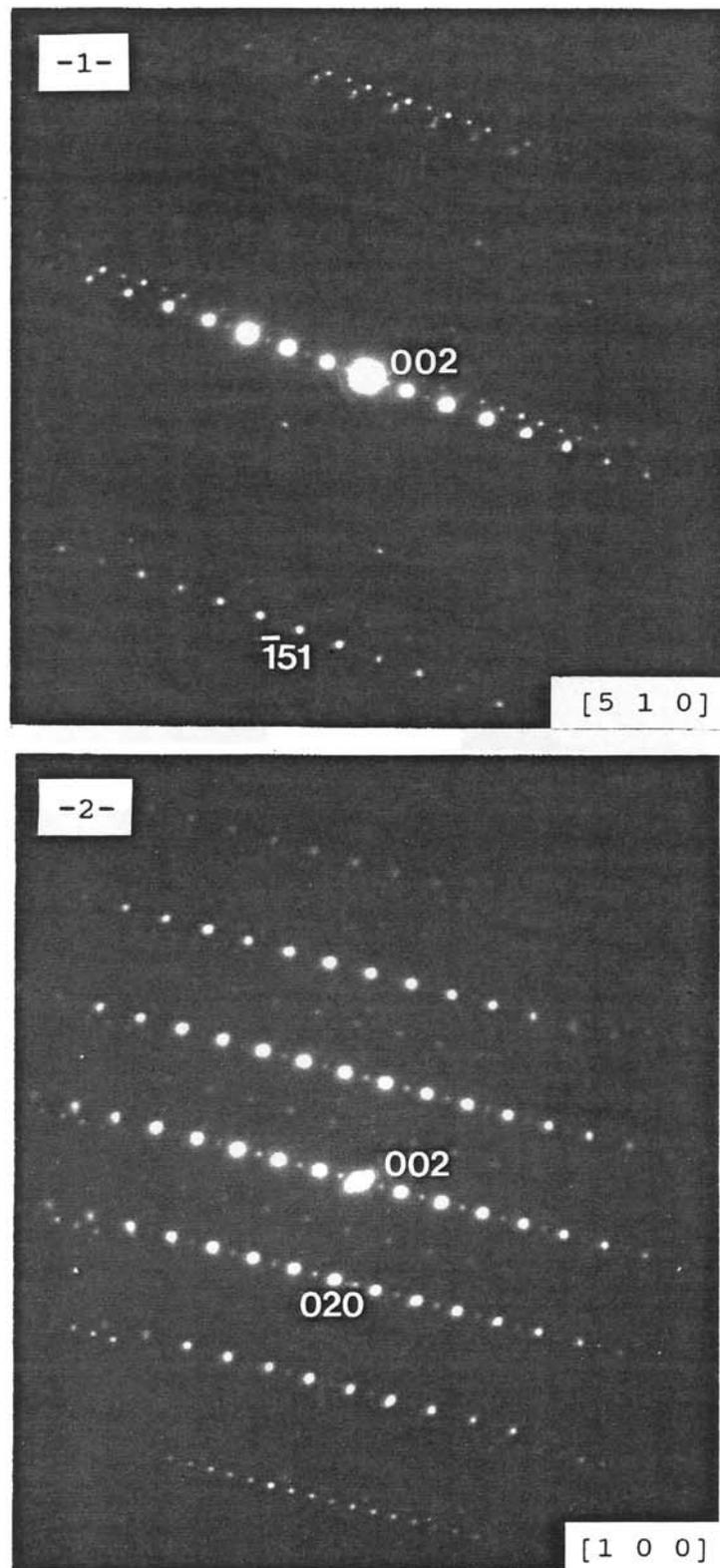


Fig.III.25: Diagrammes de diffraction électronique à température ambiante relatifs à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$.

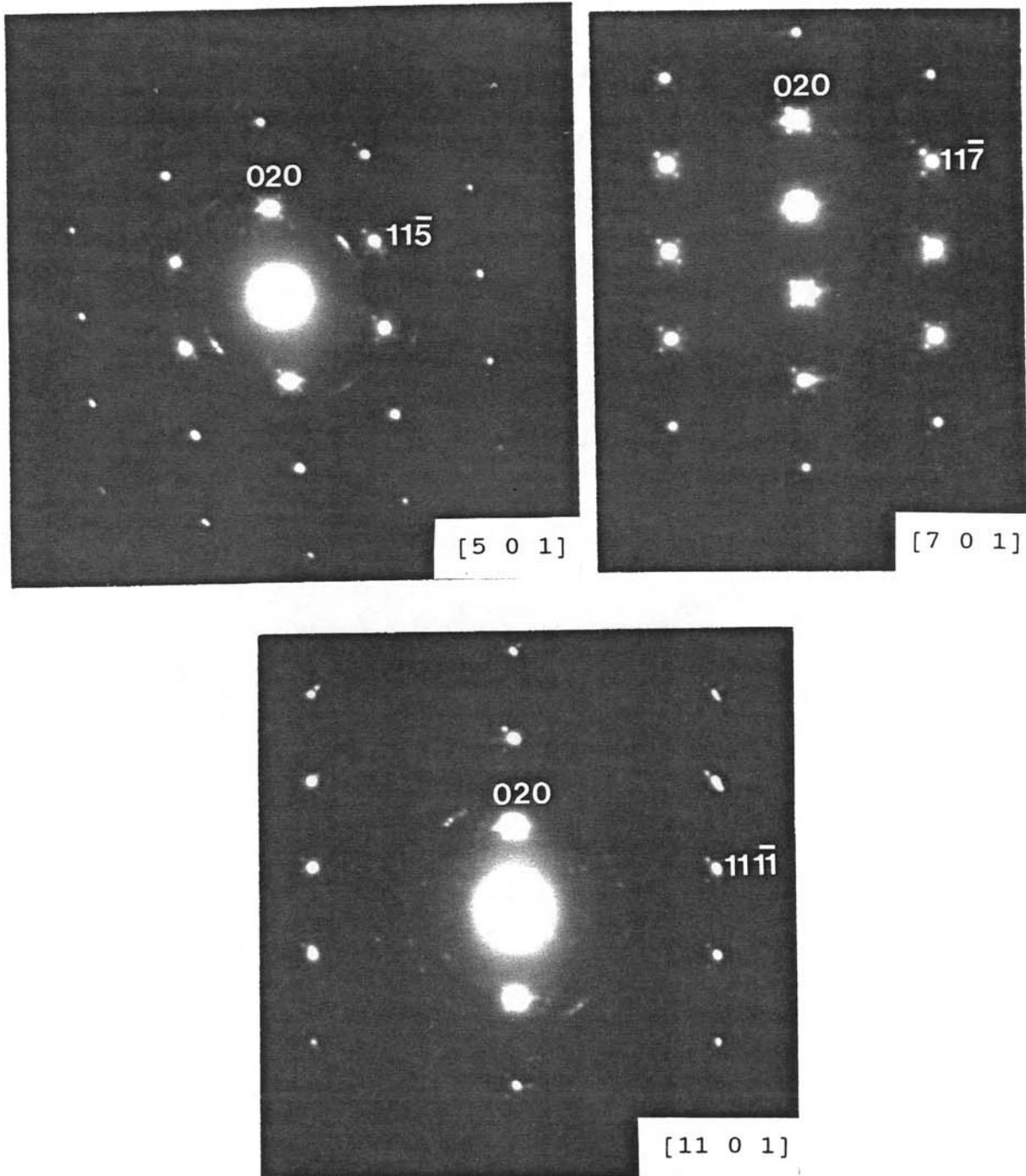


Fig.III.26: Diagrammes de diffraction électronique à température ambiante relatifs à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$.

Comme précédemment, sur le cliché -2- (Fig.III.25), les satellites apparaissent, non pas au centre du cliché, mais plutôt à l'extérieur. Ceci ne peut s'expliquer que si l'on considère que le vecteur de modulation est situé hors du plan réciproque (axe de zone [100]). Les taches satellites ou même les taches principales ne peuvent être visibles que si elles sont situées sur la sphère d'Ewald. Or si l'angle entre le vecteur de modulation et l'axe de zone [100] est important, les taches satellites ne coupent la sphère d'Ewald que lorsque celle-ci s'écarte du plan réciproque donc du centre du cliché de diffraction.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de définir un vecteur de modulation $q_2^* = \frac{1}{8}(024)$ soit encore $q_2^* = 0.25b^* + 0.50c^*$. Suite aux considérations précédentes, ce vecteur de modulation q_2^* est un vecteur projeté et correspond dans le réseau réel à une modulation dont la longueur d'onde projetée est $|\bar{q}| = 16.6\text{\AA}$. Cette modulation est très proche de celle obtenue précédemment mais compte tenu de l'imprécision de la mesure, il paraît difficile de les associer.

D'autre part, le cliché -2- (Fig.III.25) est relativement complexe. En effet, les relevés effectués sur ce diagramme montrent qu'il s'agit du plan (b^*, c^*) faisant apparaître cependant quelques singularités. Toutes les taches $(0k0)^*$ et $(00l)^*$ sont présentes que ce soit la parité de k ou de l , par contre les taches $(0kl)^*$ dont les indices k et l sont simultanément impairs sont absentes. Aucun mode de réseau ne permet de décrire un tel phénomène.

La figure III.26 représente des clichés de diffraction obtenus par rotation autour de l'axe cristallographique b^* . Là encore des taches satellites apparaissent autour des spots principaux. Ces taches satellites sont caractérisées par un vecteur de modulation $q^* = \frac{1}{13}(13\bar{7})$ soit encore $q^* = 0.08a^* + 0.23b^* - 0.54c^*$.

A ce jour, l'interprétation du réseau réciproque de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ préparé par traitement de chloration paraît très complexe. Existe-t-il un réseau réciproque complet qu'il reste à découvrir? Il semble, pour le moment, difficile de donner une réponse compte tenu de la grande complexité de la microstructure de ces matériaux. De plus les difficultés d'observation au microscope ne nous permettent pas d'élargir notre champ d'investigations. On peut noter cependant que dans une récente publication, Radaelli et al. [36] ont observé par diffraction des neutrons d'une part la présence de satellites autour de certains pics principaux et d'autre part l'existence de mâcles. Ces mâcles pourraient en partie expliquer le réseau réciproque décrit précédemment.

Des résultats similaires ont été obtenus sur d'autres composés préparés par diverses méthodes: oxydation électrochimique, traitement de fluoration...

Pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ obtenu par oxydation électrochimique [40], certains clichés de diffraction électronique présentent des taches satellites autour de certaines taches principales. Ces satellites ont principalement été observés dans deux plans réciproques dont les axes de zone sont $[010]$ et $[\bar{1}30]$ et ont été définis par les vecteurs de modulation $q_1^* = 0.22a^* + 0.32c^*$ et $q_2^* = -0.26a^* + 0.09b^* + 0.50c^*$. D'autres clichés ont révélé la présence de surstructures non indexables dans le mode de réseau B.

En ce qui concerne l'oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$ supraconducteur (cf § I.2), les clichés de microscopie électronique ont révélé la présence de modulations incommensurables similaires, en particulier dans le plan (a^*, c^*) ($q^* = 0.17a^* + 0.324c^*$) (Fig.III.27) [35]. Ces modulations ont été associées à la présence de plans de cisaillement définis par un vecteur de déplacement $R = [0 \ v \ 1/12]$. Cependant les images à haute résolution n'ont pas permis d'en déduire de plus amples renseignements, en particulier en ce qui concerne la troisième composante du vecteur de déplacement.

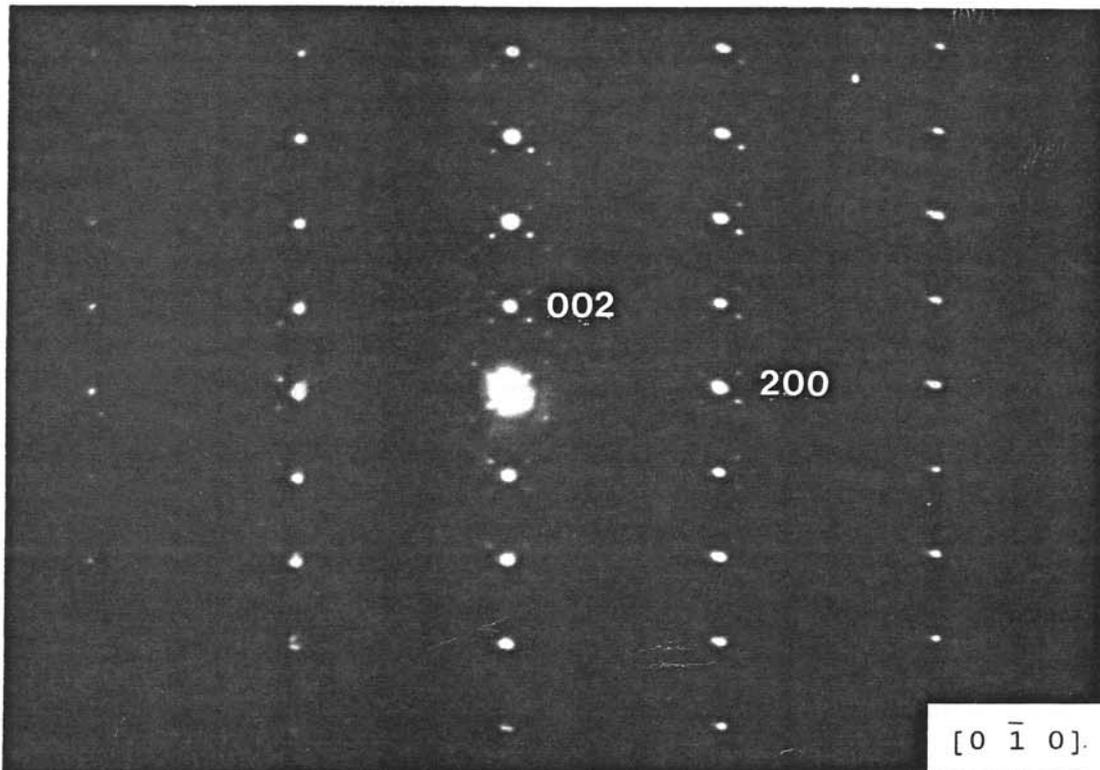


Fig.III.27: Diagramme de diffraction électronique à température ambiante relatif à $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$ (phase incommensurable) ($T_{F2}=200^\circ\text{C}$).

Lorsque La_2CuO_4 est fluoré à 230°C , le nouvel oxyfluorure obtenu après traitement n'est plus supraconducteur. La phase majoritaire possède une symétrie pseudoquadratique. Une étude par diffraction électronique a montré que cette phase présente des surstructures commensurables et peut être décrite dans une symétrie monoclinique avec les paramètres de maille (Fig.III.28):

$$\begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix}_m = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix}_q$$

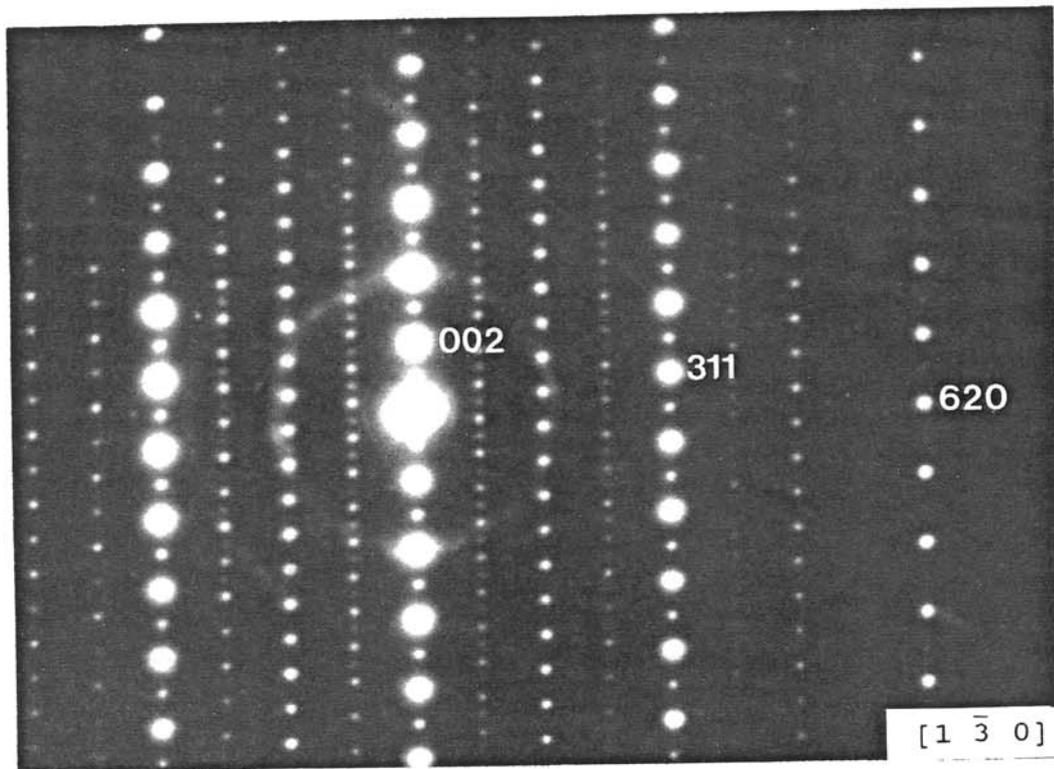


Fig.III.28: Diagramme de diffraction électronique à température ambiante relatif à $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$ (phase commensurable).

L'existence de surstructures semble montrer que l'oxydation ou le traitement de fluoration conduit à ordonner les anions excédentaires. Mais quel est la nature de cet ordre? La réponse à cette question peut être capitale pour clarifier les propriétés physiques (propriétés électriques et magnétiques). Aussi d'autres investigations cristallographiques seront-elles nécessaires pour élucider l'origine des modulations observées.

III.4 PROPRIETES PHYSIQUES

III.4.1 Caractérisations magnétiques de divers composés type $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Pour La_2CuO_4 traité sous courant d'oxygène (450°C), un maximum de la susceptibilité magnétique est observé autour de 250K , en accord avec les travaux antérieurs [37] (Fig.III.29). Il est la marque de l'ordre antiferromagnétique tridimensionnel et traduit de fortes interactions magnétiques. Au-dessous de 40K , ce composé présente de la supraconductivité filamentaire qui ne se développe qu'en surface des grains dans un volume très restreint et qu'il n'est pas possible de détecter par mesure de susceptibilité magnétique statique (Fig.III.30.a).

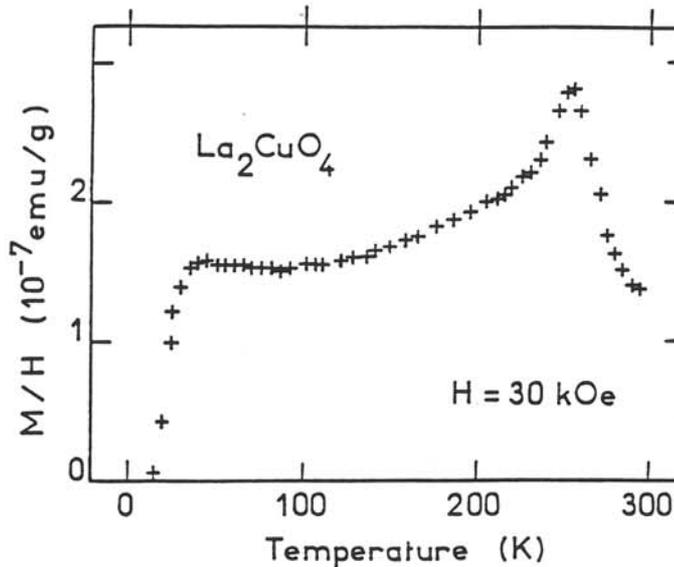


Fig.III.29: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 .

L'addition d'oxygène interstitiel provoque l'apparition de trous dans les plans " CuO_2 ". L'ordre magnétique se trouve alors "géométriquement" frustré et la température de Néel décroît rapidement avec l'excès d'anions δ .

Pour des valeurs faibles de δ , le système est instable et se décompose pour donner des régions pauvres en trous où l'ordre magnétique peut s'établir sans frustrations et des régions riches en trous à caractère métallique.

Pour un taux δ suffisamment élevé (~ 0.04), le caractère métallique du matériau augmente et le nombre de domaines magnétiques formés diminue. Aucune transition

magnétique ne peut apparaître et une susceptibilité magnétique de type Pauli quasiment indépendante de la température est observée.

Pour la phase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ obtenu par chloration, une mesure de l'aimantation sous champ statique ($H=100$ Oe) a été réalisée en fonction de la température. La phase devient diamagnétique en deçà de 32K avec une susceptibilité magnétique à 6K: $\chi_g = -0.7 \cdot 10^{-3}$ uem/g (Fig.III.30.b). Une telle valeur de la température critique a déjà été obtenue pour La_2CuO_4 traité sous pression d'oxygène [24] et plus récemment Radaelli et al. [36] ont montré que pour un taux similaire en oxygène, $\delta=0.08$, la valeur de la température critique était de 32K.

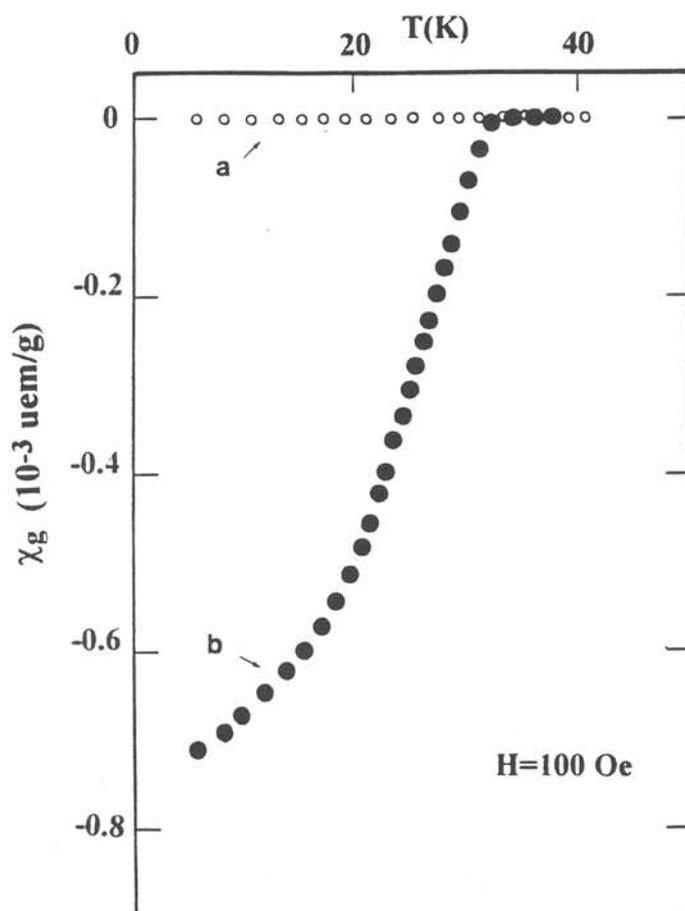


Fig.III.30: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 (a) et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ (b).

Une étude de la phase pseudoquadratique en fonction du champ magnétique à 5K montre une évolution linéaire pour $0 \leq H \leq 400$ Oe. Le champ H_c est de l'ordre de 400 Oe, un maximum est observé autour de 600 Oe, le matériau restant toujours supraconducteur jusqu'à 5 kOe (Fig.III.31).

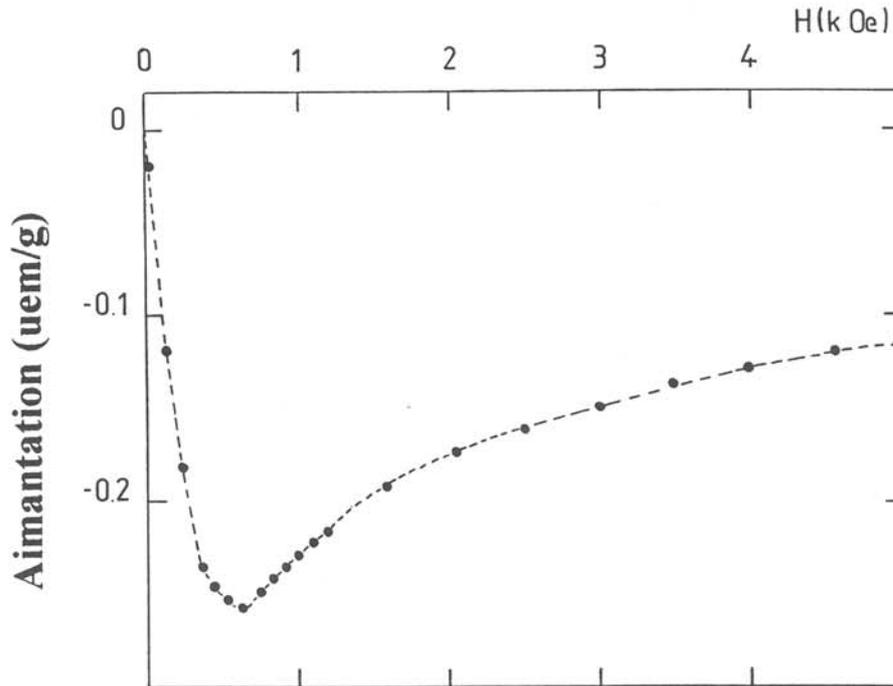


Fig.III.31: Evolution du moment magnétique en fonction du champ appliqué, à 5K.

III.4.2 Propriétés électriques

La variation thermique de la résistivité électrique de la phase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ (Fig.III.32) est caractéristique d'un comportement semiconducteur. L'introduction d'espèces anioniques interstitielles par traitement de chloration entraîne l'apparition d'une valence mixte du cuivre et un changement de comportement considérable.

Les figures III.33 et III.34 rassemblent l'évolution thermique de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique de La_2CuO_4 traité dans des conditions différentes de chloration.

Pour $T_{\text{Cl}_2} = 250^\circ\text{C}$ et $P_{\text{Cl}_2} = 2$ bar, l'analyse de la courbe permet de mettre en évidence plusieurs points (Fig.III.33.a):

- Pour $T > 120\text{K}$, un large maximum est observé aux environs de 200K.
- Pour $120\text{K} < T < 40\text{K}$, la résistivité électrique augmente.
- En-deçà de 40K, on observe une chute brutale de la résistivité.

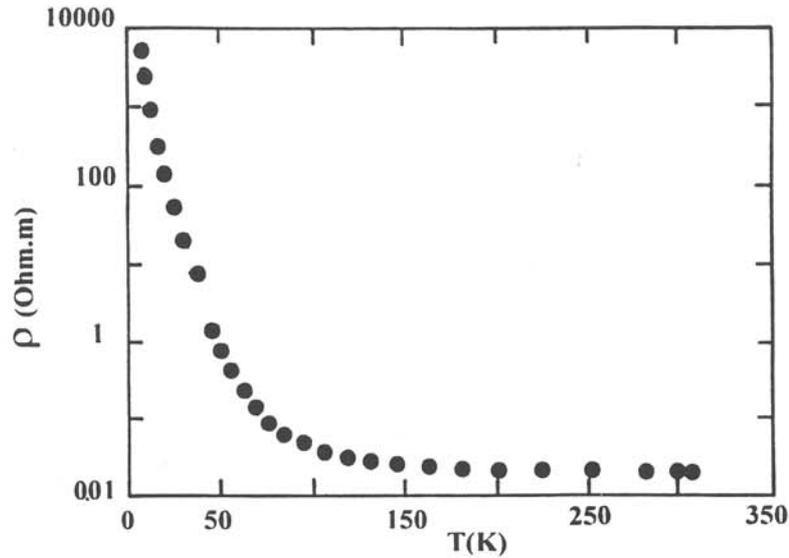


Fig.III.32: Variation thermique de la résistivité électrique de La_2CuO_4 stoechiométrique.

Un comportement similaire a été mis en évidence dans le cas de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ traité sous oxygène, pour de faibles taux d'oxygène inséré ($\delta \leq 0.04$). Pour $120 < T < 250\text{K}$, le maximum dans l'évolution thermique de la résistivité a tout d'abord été attribué à un ordre antiferromagnétique tridimensionnel entre les ions Cu^{2+} [38]. Plus récemment Ryder et al. ont montré que ce maximum pourrait s'interpréter par l'apparition d'une décomposition spinodale au-dessous de 250K [39]. Ce phénomène a été mis en évidence lors de l'étude de l'évolution thermique de la résistivité électrique du composé préalablement traité sous pression d'oxygène, qui présente, selon la vitesse de refroidissement de l'échantillon, un phénomène d'hystérésis. Un tel résultat a été confirmé sur le composé oxydé par voie électrochimique [40]. En deçà de 250K, cette décomposition conduirait à la formation au sein d'une phase essentiellement isolante de domaines riches en oxygène dans lesquels la conductivité est de type métallique et qui deviendraient supraconducteurs à basse température. La phase supraconductrice pourrait percoler, ce qui entraînerait une diminution de la résistivité au-dessous de 40K.

L'évolution thermique du pouvoir thermoélectrique est quant à elle caractéristique d'un matériau contenant majoritairement des porteurs p (Fig.III.33.b). Au-delà de 210K, l'augmentation du pouvoir thermoélectrique avec la température suggère que les porteurs p se meuvent par un mécanisme de saut de site à site (hopping).

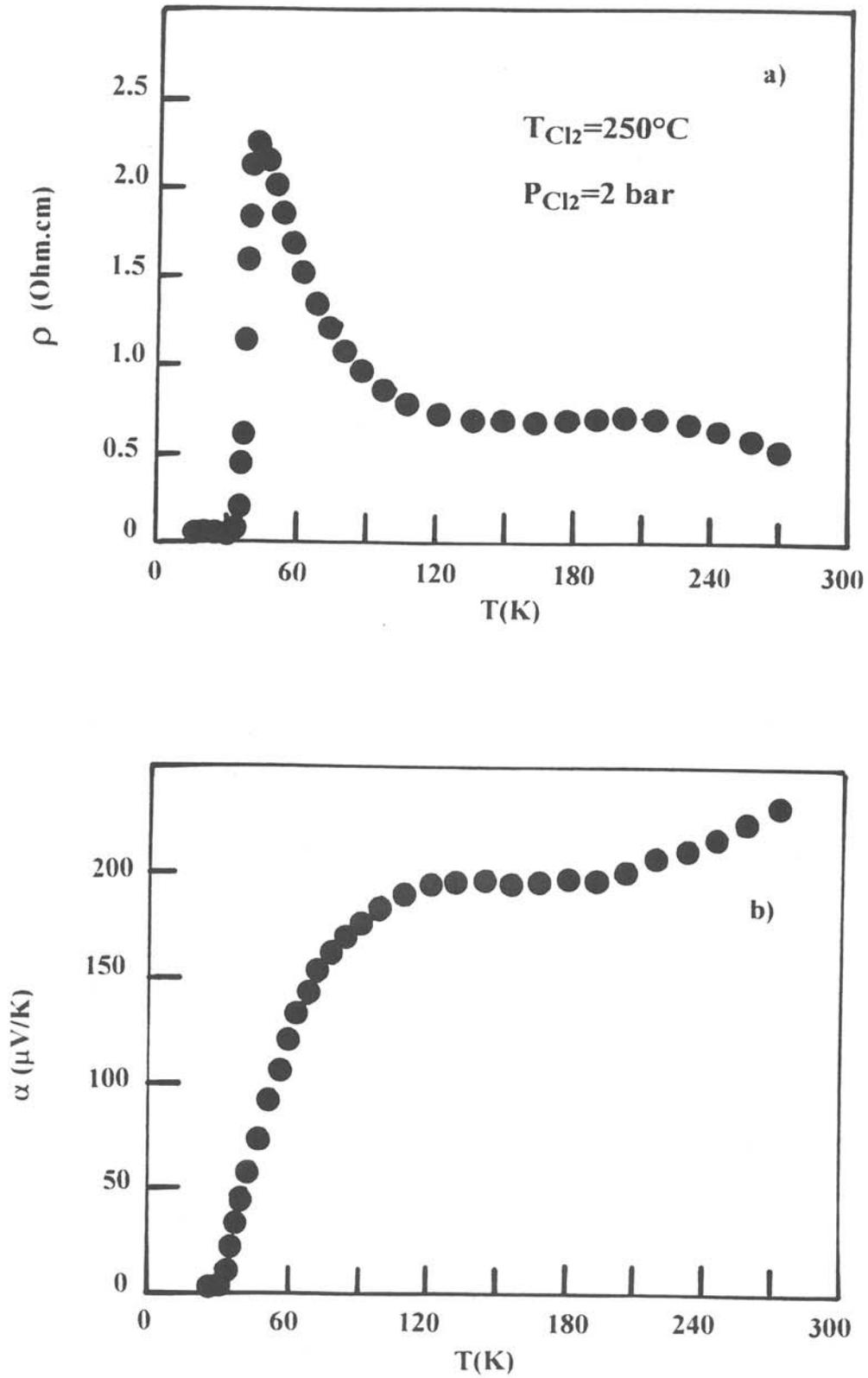


Fig.III.33: Variation thermique de la résistivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) de La_2CuO_4 traité sous chlore à $T_{\text{Cl}_2}=250^\circ\text{C}$ et $P_{\text{Cl}_2}=2$ bar.

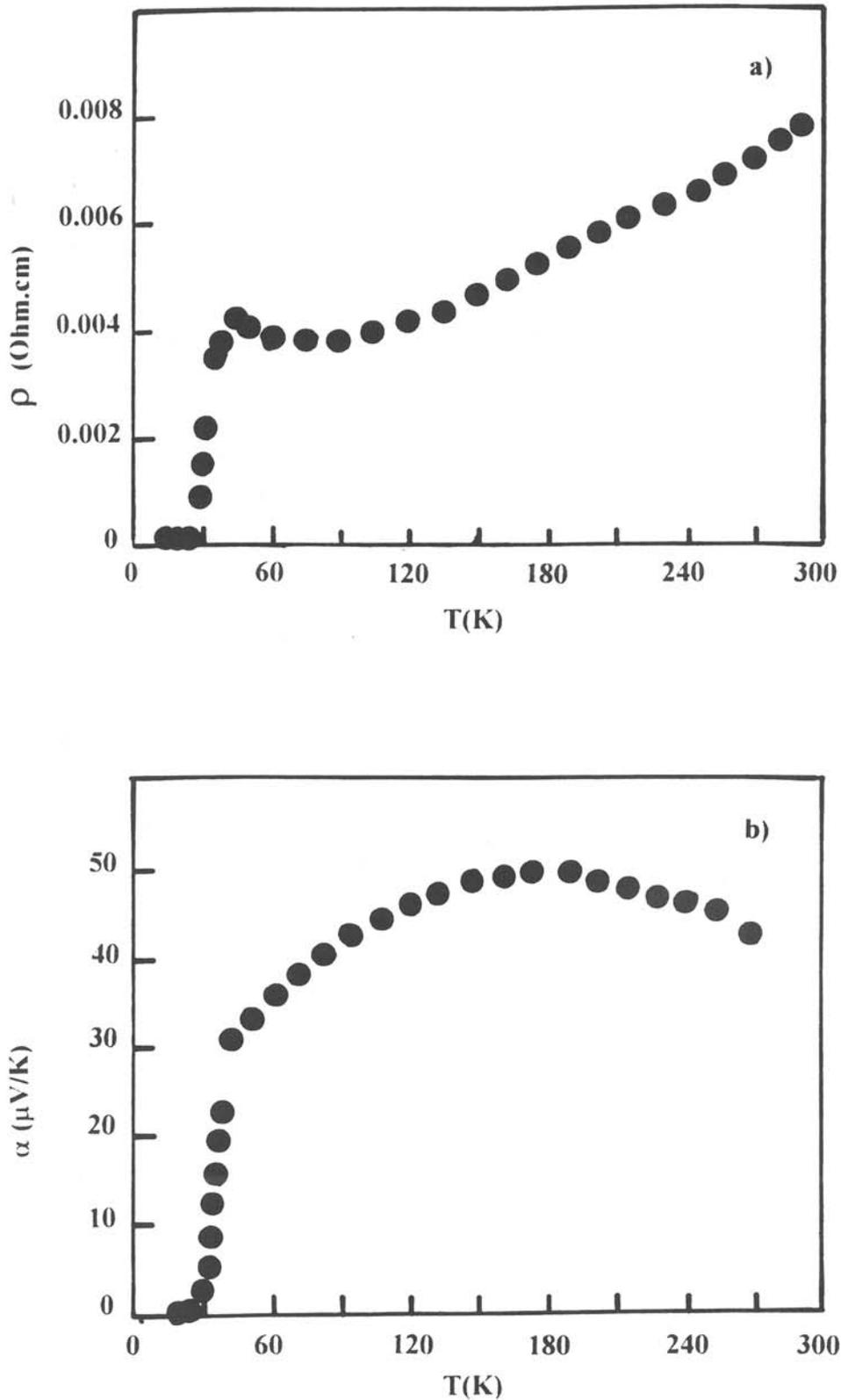


Fig.III.34: Variation thermique de la résistivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) de La_2CuO_4 traité sous chlore à $T_{\text{Cl}_2} = 300^\circ\text{C}$ et $P_{\text{Cl}_2} = 6$ bar.

Pour $T_{Cl_2} = 300^\circ C$ et $P_{Cl_2} = 6$ bar, la résistivité électrique croît avec la température comme pour un métal classique, du moins au-dessus de 60K (Fig.III.34.a). Le maximum observé aux alentours de 40K peut être attribué à une fluctuation de charges dans l'état normal, comme l'a suggéré J.B.Goodenough dans le système $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [41] juste avant la transition supraconductrice.

L'examen de l'évolution thermique du pouvoir thermoélectrique ne montre pas à haute température un comportement classique d'un métal possédant des porteurs de type p (Fig.III.34.b). En effet, on observe une diminution de α avec la température croissante au lieu du comportement prévu par la relation classique:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right).$$

Ce type d'évolution thermique à haute température du pouvoir thermoélectrique a été observé dans de nombreux matériaux supraconducteurs dans l'état normal. La diminution de α avec la température peut même s'accompagner d'un changement de signe. Tel est le cas, par exemple, de $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$ pour lequel α change de signe autour de 450K, ou encore de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ pour lequel α devient négatif à 180K [42, 43].

III.5 COMPARAISON DE LA STABILITE THERMIQUE DE La_2CuO_4 TRAITÉ SOUS DIVERS HALOGENES: Cl_2 et F_2

L'évolution thermique des spectres de diffraction X de $La_2CuO_{4.08}$ pseudoquadratique a été suivie grâce à une étude en chambre de Guinier-Simon. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour l'oxyde de départ La_2CuO_4 et pour l'oxyfluorure $La_2Cu(O,F)_{4+y}$ (Fig.III.35).

La figure III.35.a montre la variation thermique des paramètres cristallins de La_2CuO_4 de départ pour des températures croissantes. A $250^\circ C$, une transition réversible orthorhombique \leftrightarrow quadratique est observée conformément aux travaux antérieurs [44]. Le paramètre c croît régulièrement avec la température.

Pour $La_2CuO_{4.08}$, la transition orthorhombique \leftrightarrow quadratique est observée dès $80^\circ C$. Cette transition est réversible lorsque le matériau est chauffé jusqu'à $150^\circ C$. Le composé, chauffé à des températures supérieures, perd son oxygène excédentaire. Le produit obtenu après refroidissement est similaire à La_2CuO_4 stoechiométrique.

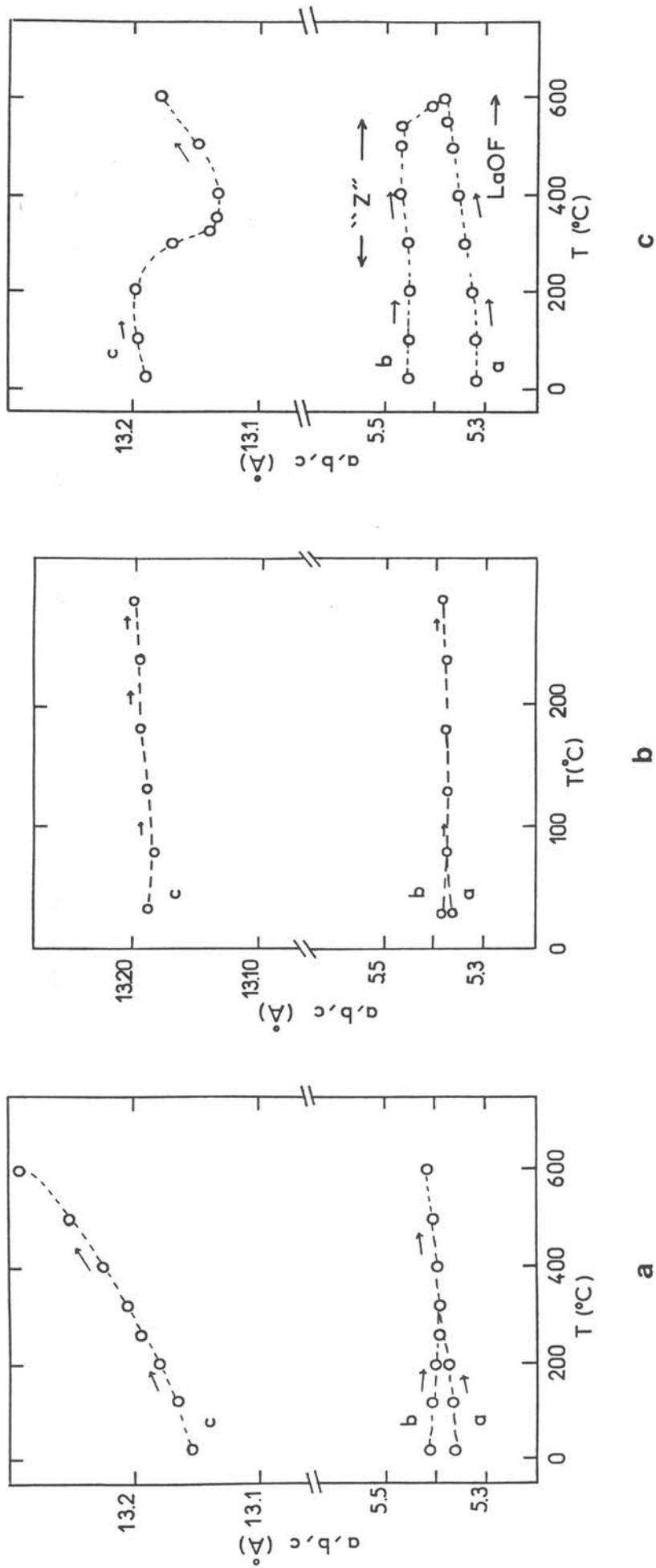


Fig.III.35: Variation thermique des paramètres cristallins de La_2CuO_4 (a), La_2CuO_4 chloré (b) et $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$ (c).

La figure III.35.c montre la variation thermique des paramètres cristallins de l'oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$ pour des températures croissantes. Entre 250 et 300°C, le paramètre c de l'échantillon décroît fortement. La distorsion orthorhombique $e=[(b-a)/(b+a)]$ diminue légèrement et les caractéristiques d'un nouvel oxyfluorure (phase "Z") apparaissent. Au-delà de 500°C, l'oxyfluorure se décompose en LaOF et une phase quadratique de type La_2CuO_4 . Celle-ci, lorsque la température décroît, redevient orthorhombique vers 170-200°C, à une température plus faible que celle observée pour l'oxyde de départ La_2CuO_4 . L'oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$ subit donc une transition irréversible orthorhombique \rightarrow orthorhombique entre 250°C et 300°C qui s'accompagne d'une perte d'oxygène observée par spectrométrie de masse [45]. Cette transition structurale non réversible s'accompagne aussi de la perte de la supraconductivité. L'apparition de LaOF pour des températures supérieures à 500°C permet de dire qu'au-dessous de cette température, le fluor est effectivement présent dans les composés.

En ce qui concerne La_2CuO_4 chloré, l'absence de raies caractéristiques de LaOCl, l'apparition d'une transition structurale orthorhombique \rightarrow quadratique dès 80°C tendent à montrer que le mécanisme mis en jeu est différent de celui de la fluoration. D'autre part, quelques similarités peuvent être notées avec des traitements sous hautes pressions d'oxygène: un composé excédentaire $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ pseudo-quadratique est obtenu sous 23kbar d'oxygène; après chauffage à 250°C sous air, il se décompose également en La_2CuO_4 avec perte de la supraconductivité [46].

Afin d'étudier la stabilité thermique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ obtenu par chloration, nous avons étudié l'évolution des spectres de diffraction X à température ambiante d'échantillons ayant été chauffés pendant 6 à 7 heures sous air à différentes températures ($T=100^\circ\text{C}$, 150°C , 200°C et 250°C). La figure III.36 représente les diffractogrammes correspondants enregistrés à température ambiante après chaque traitement thermique et la figure III.37 représente la variation des paramètres cristallins en fonction de la température de recuit du matériau.

- (i) Pour $T \leq 150^\circ\text{C}$, aucun changement structural n'est observé, seulement une légère diminution du paramètre c (Tab.III.7). Les propriétés magnétiques restent identiques.
- (ii) Pour $T \geq 200^\circ\text{C}$, on observe une augmentation de la distorsion orthorhombique et une diminution du paramètre c . Le matériau obtenu n'est plus supraconducteur. Le produit est similaire à La_2CuO_4 stoechiométrique.

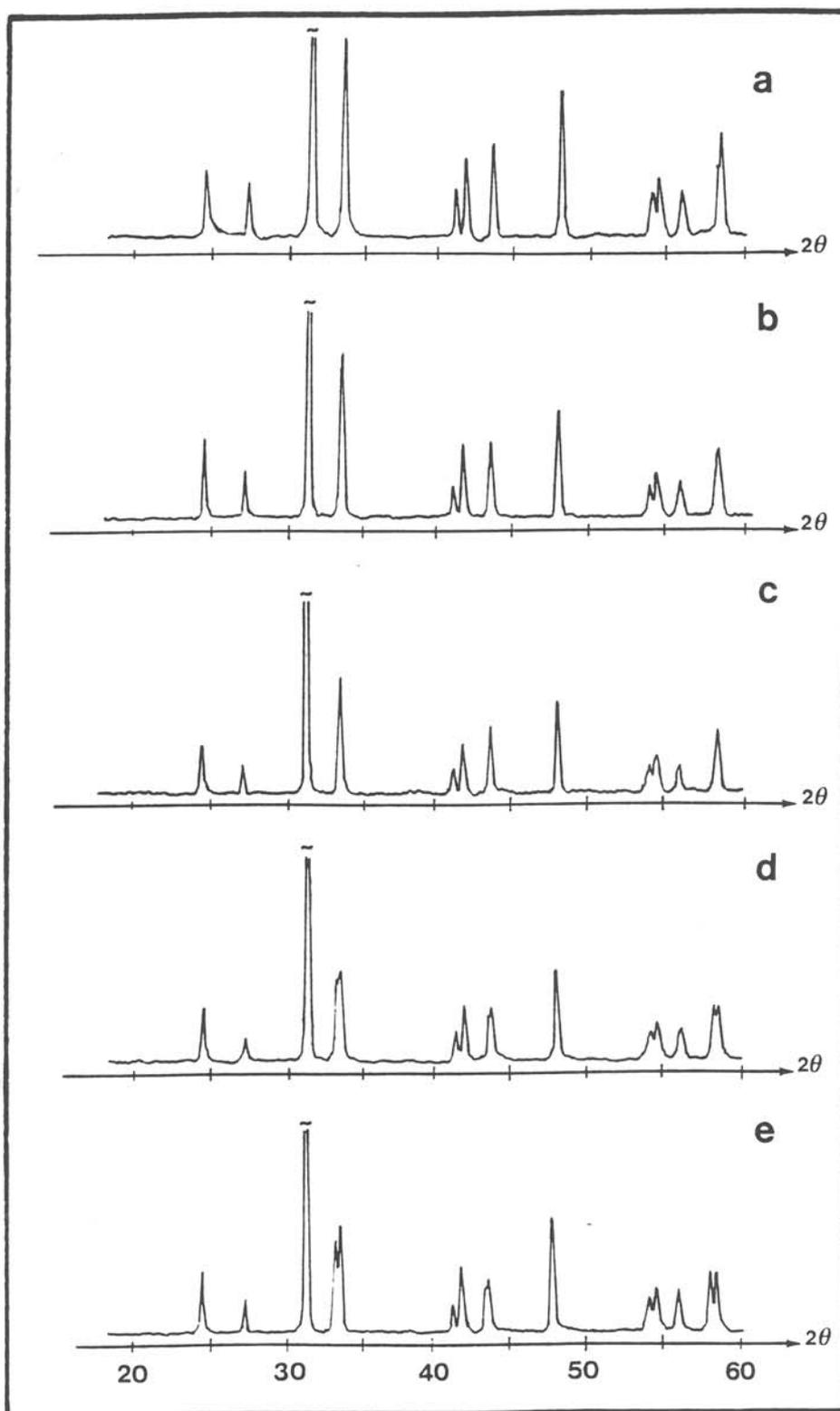


Fig.III.36: Spectres de diffraction X de La_2CuO_4 pseudoquadratique après recuits sous air à différentes températures: 30°C a), 100°C b), 150°C c), 200°C d), 250°C e).

Température de recuit (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$[(b-a)/(b+a)].10^{-4}$
-	5.354	5.378	13.190	379.79	22
100	5.353	5.379	13.172	379.3	24
150	5.354	5.380	13.175	379.5	24
200	5.352	5.395	13.138	379.35	40
250	5.352	5.402	13.139	379.9	46

Tableau.III.7: Evolution des paramètres cristallins en fonction de la température de recuit.

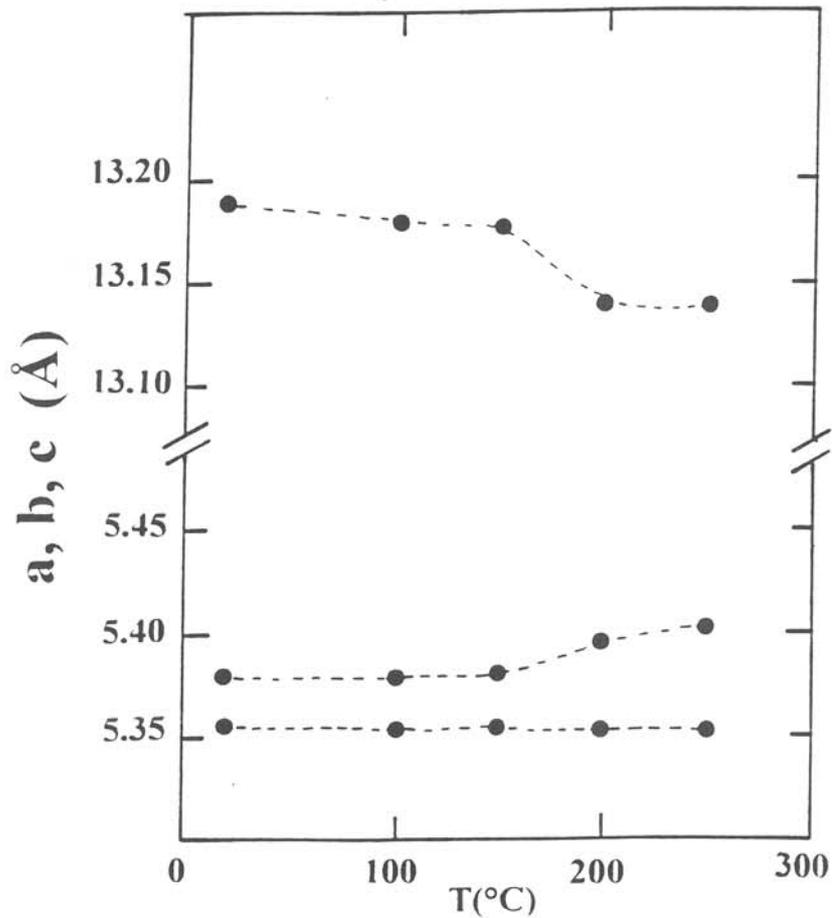


Fig.III.37: Variation des paramètres cristallins déterminés à température ambiante après refroidissement à partir de la température de recuit.

CONCLUSIONS

Cette étude nous a permis de montrer que le traitement sous chlore est différent de celui sous fluor. En particulier il permet de préparer des composés suroxygénés avec un taux d'oxygène aussi important que celui obtenu sous une pression d'oxygène de 60kbar.

Les composés obtenus tendent vers une symétrie quadratique: $a=5.355\text{\AA}$, $b=5.378\text{\AA}$ et $c=13.185\text{\AA}$ ($\delta=0.08$) et présentent des propriétés supraconductrices au-dessous de 32K. L'intercalation d'oxygène dans les phases type K_2NiF_4 permet de relâcher les tensions dans les plans (LaO). Une étude par diffraction des neutrons a montré que l'oxygène interstitiel était localisé au centre d'un tétraèdre d'atomes de lanthane. Une étude par microscopie électronique à transmission a révélé la présence de surstructures. Certes un ordre des espèces anioniques tend à s'établir mais certainement à très courte distance. Du fait des difficultés d'observation des phénomènes, il ne nous a pas été possible d'élargir notre champ d'investigations et bien des questions restent sans réponses. D'autres investigations cristallographiques seront nécessaires pour élucider l'origine de ces modulations.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.G.Bednorz and K.A.Müller
Z.Phys.B-condensed Matter **64** (1986) 189.
- [2] M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang,
Y.Q.Wang and C.W.Chu
Phys.Rev.Lett. **58** (1987) 908.
- [3] J.B.Torrance, A.Bezingue, A.I.Nazzal, T.C.Huang, S.S.P.Parkin, D.T.Keane,
S.J.La Placa, P.M.Horn and G.A.Held
Phys.Rev.B **40** (1989) 8872.
- [4] Y.Tokura, H.Takagi and S.Uchida
Nature **337** (1989) 345.
- [5] J.Beille, B.Chevalier, G.Demazeau, F.Deslandes, J.Etourneau, P.Lejay,
C.Michel, J.Provost, A.Sulpice, O.Laborde, J.L.Tholence and R.Tournier,
Physica B **146** (1987) 307.
- [6] A.Wattiaux, J.C.Park, J.C.Grenier and M.Pouchard
C.R.Acad.Sc.Paris **310(II)** (1990) 1047.
- [7] A.Tressaud, B.Chevalier, B.Lépine, J.M.Dance, L.Lozano, J.Granec,
J.Etourneau, R.Tournier, A.Sulpice and P.Lejay
Modern Phys.Lett. **2** (1988) 1183.
- [8] A.Tressaud, B.Chevalier, B.Lépine, K.Amine, L.Lozano, E.Marquestaut and
J.Etourneau
Eur.J.Solid State Inorg.Chem. **27** (1990) 309.
- [9] C.Perrin, O.Peña, M.Sergent, P.Christensen, G.Fonteneau and J.Lucas
Supercond.Sci.Technol. **2** (1989)35.
- [10] J.R.La Graff, E.C.Behrman, J.A.Taylor, F.J.Rotella, J.D.Jorgensen, L.Q.Wang,
and P.G.Mattocks
Phys.Rev.B **39** (1989) 347.

- [11] C.Perrin and M.Sergent
in "Studies of high temperature superconductors"
A.V.Narlikar ed., vol.6, Nova Science Pub., New York (1990).
- [12] Y.A.Osip'yan, O.V.Zharikov, N.S.Sidorov, V.I.Kulakov, D.N.Mogilyanskii,
R.K.Nikolaev, V.S.Shekhtman, O.A.Volegova and I.M.Romanenko
J.E.T.P.Lett. **48** (1988)246, -ibid **49** (1989)73.
- [13] Y.A.Osip'yan and O.V.Zharikov
Physica C **162 & 164** (1989) 79.
- [14] C.Perrin, O.Pena and M.Sergent
Abstract of ICMC'90 "High Temperature Superconductors", Garmisch-
Partenkirchen (FRG), may 1990 and of SEE Meetings "Céramiques
supraconductrices à haute température critique", Caen (France), november 1990.
- [15] B.Chevalier, A.Tressaud, B.Lépine, K.Amine, J.M.Dance, L.Lozano, E.Hickey
and J.Etourneau
Physica C **167** (1990) 97.
- [16] B.Chevalier, A.Tressaud, B.Lépine, C.Robin and J.Etourneau
J.Less.Common.Met. **164 & 165** (1990) 832.
- [17] C.Robin-Brisson, A.Tressaud, B.Chevalier, E.Ben-Salem, J.Hetjmanek,
J.Etourneau, M.Cassart and J.P.Issi
J. of Alloys and Compounds **188** (1992) 69.
- [18] M.H.Tuilier, B.Chevalier, A.Tressaud, C.Brisson, J.L.Soubeyroux and
J.Etourneau
Physica C **200** (1992) 113.
- [19] B.Chevalier, A.Tressaud, P.Caracino, C.Robin and J.Etourneau
Physica C **175** (1991) 279.
- [20] P.Ganguly and C.N.R Rao
J. of Solid State Chem. **53** (1984) 193.

- [21] A.Manthiram and J.B.Goodenough
J. of Solid State Chem. **92** (1991) 231.
- [22] V.H.Goldschmidt
"Geochemische Vertheilungs Gesetze des Elements VII-VIII" (1927-1928).
- [23] D.Babel and E.Herdtxeck
Z.Anorg.Allg.Chem. **487** (1982) 75.
- [24] J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, Shiyou Pey, D.G.Hinks, L.Soderholm, B.Morosin,
J.E.Schirber, E.L.Venturini and D.S.Ginley
Phys.Rev.B **38** (1988) 11337.
- [25] A.Manthiram and J.B.Goodenough
J. of Solid State Chem. **87** (1990) 402.
- [26] A.Tressaud, C.Robin, B.Chevalier, L.Lozano and J.Etourneau
Physica C **177** (1991) 330.
- [27] J.M.Dance, J.Granec and A.Tressaud
Eur.J.Solid.State Inorg.Chem. **25** (1988) 621.
- [28] J.M.Dance, A.Tressaud, B.Chevalier, C.Brisson and J.Etourneau
Physica C **198** (1992) 185.
- [29] C.Brisson, A.Tressaud, B.Chevalier, M.H.Tuilier, J.L.Soubeyrou and
J.Etourneau and J.B.Goodenough
à paraître, J.Alloys and Compounds.
- [30] Y.Takeda, K.Yoshikowa, O.Yamamoto and M.Takano
J. of Solid State.Chem. **92** (1991) 241.
- [31] C.Chailout, J.Chenavas, S.W.Cheong, Z.Fisk, M.Marezio, B.Morosin and
J.E.Schirber,
Physica C **170** (1990) 87.

- [32] A.Demourgues, A.Wattiaux, J.C.Grenier, M.Pouchard, J.L.Soubeyrou, J.M.Dance and P.Hagenmuller
J. of Solid State Chem., to be published.
- [33] F.J.Berry, C.Greaves, R.C.Lobo and R.Strange
J.Chem.Soc.Faraday.Trans. **87** (1991) 1405.
- [34] M.A.Alario-Franco, M.J.R.Henche, M.Vallet, J.M.G.Galbet, J.C.Grenier, A.Wattiaux and P.Hagenmuller
J.Solid State.Chem. **46** (1983) 23.
- [35] F.Weill, B.Chevalier, M.Chambon, A.Tressaud, B.Darriet and J.Etourneau
à paraître, Eur.J.Solid.State.Inorg.Chem.
- [36] P.G.Radaelli, J.D.Jorgensen, A.J.Schultz, B.A.Hunter, J.L.Wagner, F.C.Chou and D.C.Johnston
à paraître Phys.Rev.B
- [37] S.W.Cheong, J.D.Thompson and Z.Fisk
Physica C **158** (1989) 109.
- [38] P.M.Grant, S.S.P.Parkin, V.Y.Lee, M.Engler, G.Lim and R.D.Dabrowski
Phys.Rev.Lett. **52** (1987) 2483.
- [39] J.Ryder, P.A.Midgley, R.Exley, R.J.Beynon, D.L.Yates, L.Afalfiz and J.A.Wilson
Physica C **173** (1991) 9.
- [40] N.Lagueyte
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°d'ordre 699, (1992).
- [41] J.B.Goodenough, J.S.Zhou and K.Allan
J.Mater.Chem. **1** (1991) 715.
- [42] T.Ohtani, K.Kobatake and T.Takehara
Physica C **179** (1991) 376.

- [43] M.F.Crommie, Amy.Y.Liu, Marvin L.Cohen and A.Zetti
Phys.Rev.B 41 (1990) 2526.

- [44] D.C.Johnston, J.P.Stokes, D.P.Goshorn and J.T.Lewanowski,
Phys.Rev.B 36 (1987) 4007.

- [45] B.Chevalier, A.Tressaud, C.Robin, B.Lépine, M.H.Tuilier, J.L.Soubeyrou and
J.Etourneau
in "ICMAS-91 Superconductivity: Materials, Physics and Applications",
B.Raveau, K.Wasa and R.Suryanaryanan ed., p.21, I.I.T.T International, Paris,
1991.

- [46] J.Zhou, S.Sinha and J.B.Goodenough
Phys.Rev.B 39 (1989) 12331.

CHAPITRE IV

Le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$

LE SYSTEME $La_{2-x-y}Nd_xSr_yCuO_4$

IV.1	CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES PHASES Ln_2CuO_4 ET DERIVEES	95
IV.2	LE SYSTEME $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$	100
IV.2.1	Influence de microinhomogénéités cationiques sur les propriétés supraconductrices des matériaux	100
	<i>IV.2.1.a Analyse par microsonde électronique</i>	
	<i>IV.2.1.b Propriétés physiques des matériaux</i>	
IV.2.2	Propriétés structurales	103
	<i>IV.2.2.a Influence des substitutions cationiques dans le système $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$</i>	
	<i>IV.2.2.b Influence de la fluoration</i>	
	<i>IV.2.2.c Stabilité thermique des composés</i>	
IV.2.3	Propriétés supraconductrices	109
	<i>IV.2.3.a Mesures magnétiques</i>	
	<i>IV.2.3.b Propriétés de transport</i>	
	<i>IV.2.3.b.1 Influence des substitutions cationiques dans le système $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$</i>	
	<i>IV.2.3.b.2 Influence de la fluoration</i>	
IV.2.4	Conclusions	121

IV.3	LE SYSTEME $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$	122
IV.3.1	Propriétés structurales du système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$	122
	<i>IV.3.1.a <u>Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$</u></i>	
	<i>IV.3.1.b <u>Influence de la fluoration</u></i>	
IV.3.2	Analyses chimiques	126
	<i>IV.3.2.a <u>Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$</u></i>	
	<i>IV.3.2.b <u>Influence de la fluoration</u></i>	
IV.3.3	Propriétés physiques	131
	<i>IV.3.3.a <u>Propriétés magnétiques</u></i>	
	<i>IV.3.3.a.1 <u>Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$</u></i>	
	<i>IV.3.3.b.2 <u>Influence de la fluoration</u></i>	
	<i>IV.3.3.b <u>Propriétés électriques</u></i>	
	<i>IV.3.3.b.1 <u>Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$</u></i>	
	<i>IV.3.3.b.2 <u>Influence de la fluoration</u></i>	
IV.3.4	Conclusions	144
IV.4	TRANSITIONS DE PHASES STRUCTURALES DANS LES SYSTEMES DE TYPE K_2NiF_4	145
IV.4.1	Fonction d'énergie libre	145
IV.4.2	Considérations microscopiques	147
IV.4.3	Influence de la transition structurale LTO→LTT sur les propriétés supraconductrices des matériaux	149

IV.1 CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES PHASES Ln_2CuO_4 ET DERIVEES

En fonction de la taille de l'ion Ln^{3+} concerné, les oxydes Ln_2CuO_4 (Ln = élément des lanthanides) cristallisent selon deux structures différentes: l'une de type T/O ($\text{Ln} = \text{La}$) qui dérive de celle de type K_2NiF_4 , elle-même désignée par T- (cf § III.1), l'autre de type T'. Cette dernière peut être déduite du type T par un déplacement des atomes d'oxygène apicaux (sites 4e dans le groupe d'espace $I4/mmm$) dans les sites situés au centre de tétraèdres formés par les ions lanthanides (site 4d du même groupe d'espace) (Fig.IV.1). Il en résulte la formation de couches du type fluorine à la place des couches de type NaCl. Contrairement à La_2CuO_4 , les couches $(\text{LnO})_2$ sont ainsi en compression, alors que les couches CuO_2 sont en tension [1]. Les propriétés physicochimiques qui en découlent sont les suivantes:

- sur le plan des propriétés chimiques, les tensions dans les plans CuO_2 sont relâchées grâce à la formation d'ions Cu^+ ($r_{\text{Cu}^+} > r_{\text{Cu}^{2+}}$);

- sur le plan des propriétés physiques, le remplacement partiel d'ions trivalents Ln^{3+} par des ions tétravalents tels que Ce^{4+} ou Th^{4+} induit, après un traitement réducteur approprié, une supraconductivité de type n ($T_c \leq 28\text{K}$) grâce à l'apparition d'une valence mixte Cu(I)-Cu(II) [2-4].

Dans le cas des oxydes mixtes $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$, la substitution progressive d'ions de plus petite taille ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd} \dots$) au lanthane conduit à la formation de deux types de solutions solides, l'une de type T/O pour de faibles valeurs de x (par exemple $0 \leq x \leq 0.35$ pour $\text{Ln} = \text{Nd}$) [4-7], l'autre de type T' pour les compositions riches en lanthanide de petite taille. Dans certains cas particuliers, lorsque la taille de l'ion Ln^{3+} diffère suffisamment de celle de La^{3+} , par exemple dans le cas de $\text{Ln} = \text{Dy}$ et Tb [6] une structure intermédiaire entre les variétés T/O et T' a été observée pour x voisin de 1. Elle est désignée par T*. L'ordre entre les ions Ln^{3+} crée deux types d'environnements pour les cations (coordination 9 et 8) et conduit à une coordination 5 pour les ions Cu^{2+} (Fig.IV.1).

Lorsqu'elle est synthétisée à partir des oxydes La_2O_3 , Nd_2O_3 et CuO pris en proportions stoechiométriques, puis traitée à l'air à 1050°C , la solution solide $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de type T/O présente une limite supérieure d'existence égale à $x=0.35$ [7]. Dans le domaine de compositions $0.40 \leq x \leq 0.50$ apparaît un mélange de phases correspondant aux deux solutions solides limites de type T/O et T'. Au-delà de $x=0.55$, seule la phase de type T' est présente dans les échantillons, sauf dans un domaine étroit de composition $0.9 \leq x \leq 1.1$ où, selon J.F.Bringley, deux phases coexistent, l'une de

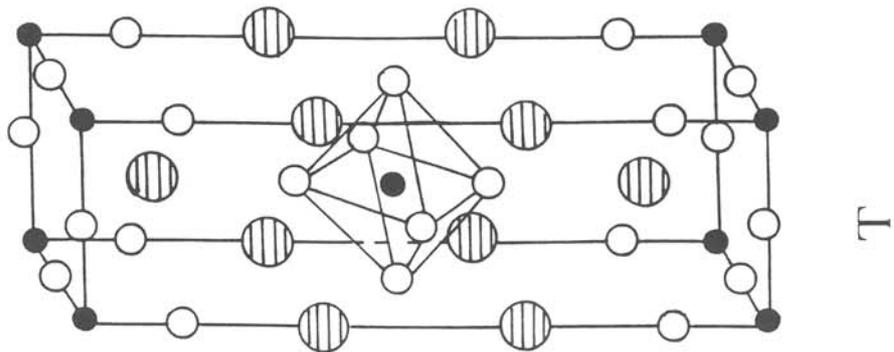
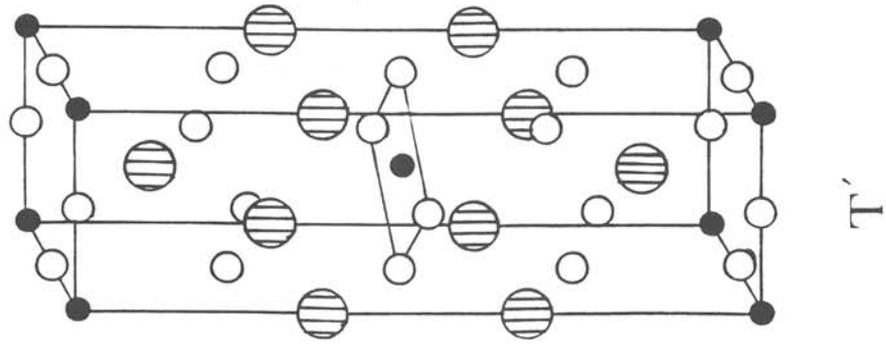
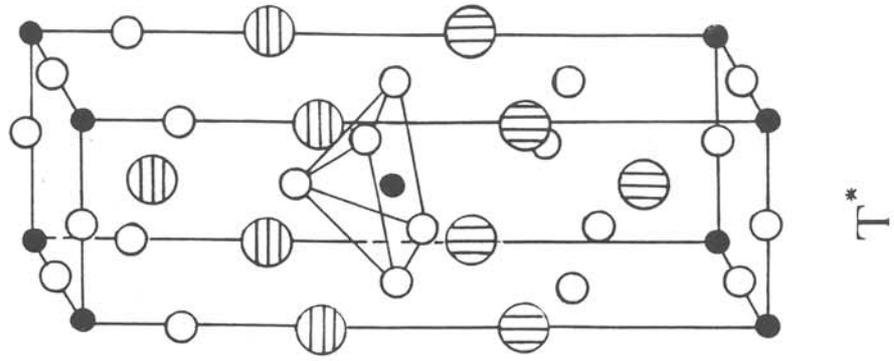


Fig.IV.1: Structure des oxydes Ln₂CuO₄

structure T' et l'autre de structure T*. Cette dernière peut être éliminée après de nombreux recuits à 1100°C [6].

Pour une composition voisine de $x=0.50$, la formation d'une nouvelle structure T'', très proche de T', et pour laquelle existerait un ordre entre les ions La^{3+} et Nd^{3+} , a été proposée par J.B. Goodenough et al. [5, 8].

La substitution de l'ion divalent Sr^{2+} au lanthane La^{3+} permet d'étendre le domaine d'existence de la solution solide $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de structure T/O (Fig.IV.2). En effet Sr^{2+} plus gros que La^{3+} ou Nd^{3+} augmente le facteur de tolérance t ; les tensions dans les couches $(\text{LaO})_2$ sont relâchées et par conséquent les compressions équatoriales dans les plans CuO_2 sont diminuées ($r_{\text{Cu}^{3+}} < r_{\text{Cu}^{2+}}$). D'autre part la substitution d'un élément divalent à un élément trivalent permet d'augmenter le nombre de porteurs et d'induire un comportement supraconducteur.

Durant ces quinze dernières années, de nombreux auteurs ont étudié les transitions structurales à basse température dans les composés de structure type K_2NiF_4 ou de formule plus générale A_2BX_4 [9, 10] comme par exemple $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4$ (M=élément divalent, X=F, Cl, Br) [11, 12]. La séquence de transitions de phase $\text{I4/mmm} \Leftrightarrow \text{Bmab} \Leftrightarrow \text{P4}_2/\text{ncm}$ ($\text{HTT} \Leftrightarrow \text{LTO} \Leftrightarrow \text{LTT}$), qui est une caractéristique commune de ces composés, a été examinée sur la base de la théorie de Landau.

Plus récemment, la découverte d'une transition structurale à basse température liée à la disparition de la supraconductivité dans le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, a relancé le débat. La structure de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ peut adopter diverses symétries: HTT (groupe d'espace I4/mmm), LTO (Bmab) ou LTT (P4₂/ncm) selon le taux de dopage en x et de la température (Fig.IV.3). Comme cela a été observé dans $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ [13, 14], la structure LTT abaisse la température critique du matériau. Lorsque La_2CuO_4 est dopé avec une densité de trous $n=1/8$, (ex: $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ [15, 16], $\text{La}_{1.835}\text{Th}_{0.02}\text{Ba}_{0.145}\text{CuO}_4$ [17] et $\text{La}_{1.475}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ [18]), la température critique est particulièrement diminuée. Nous nous sommes donc intéressés aux facteurs qui gouvernent les transitions structurales des systèmes dopés de La_2CuO_4 .

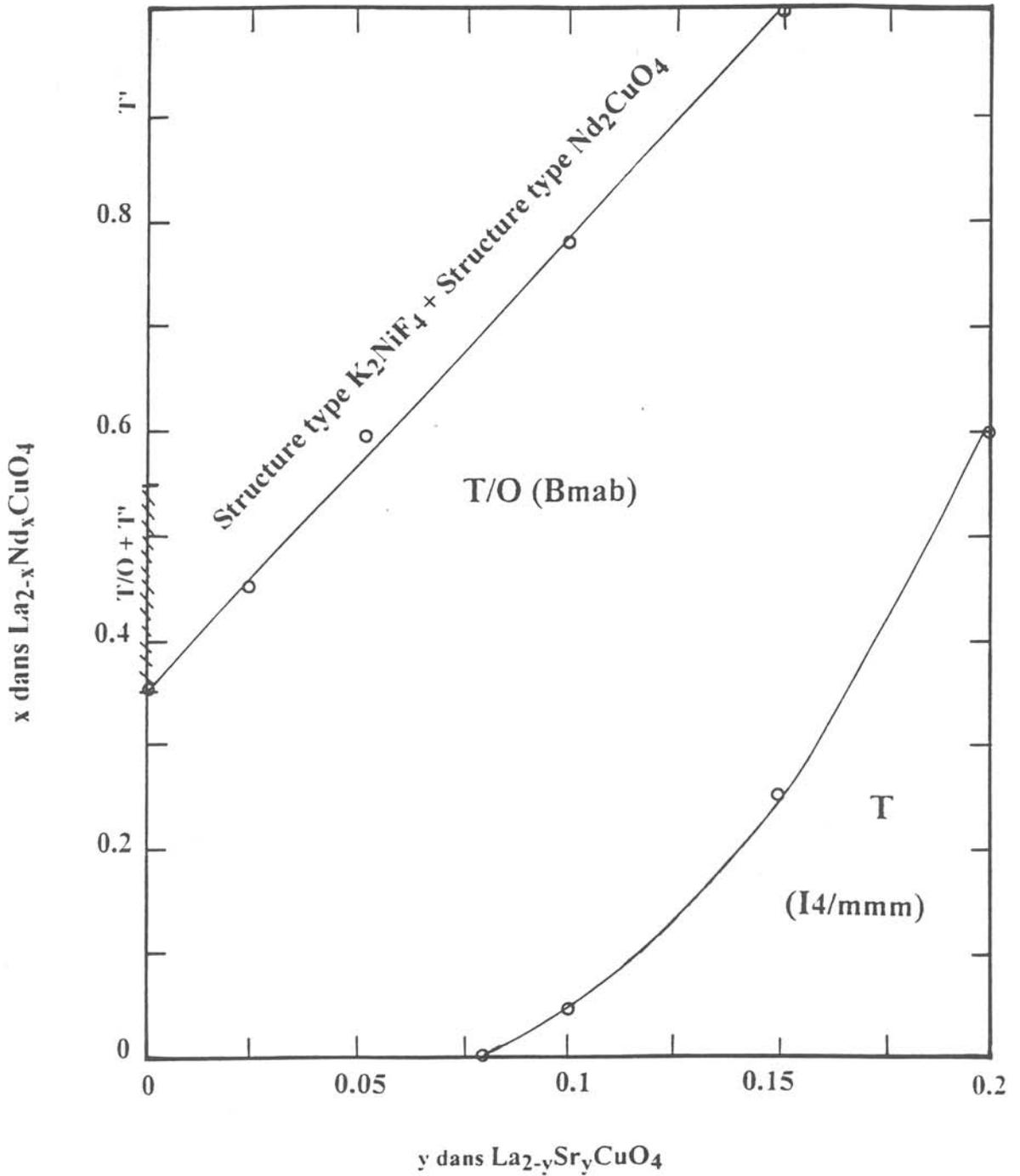


Fig.IV.2: Limites de stabilité des phases présentes dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ à température ambiante.

Dans ce chapitre, nous étudierons dans un premier temps les relations entre les conditions de préparation des échantillons du système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et la présence de microinhomogénéités dans les composés. Les propriétés supraconductrices de ces matériaux seront discutées sur la base des mesures de propriétés de transport (résistivité électrique, pouvoir thermoélectrique, conductivité thermique et chaleur spécifique) et des mesures magnétiques. Puis nous élargirons notre étude à diverses compositions du système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ pour lesquelles l'influence des transitions structurales à basse température sur les propriétés supraconductrices des matériaux sera plus particulièrement développée. L'effet de la fluoration gazeuse sera bien évidemment présenté.

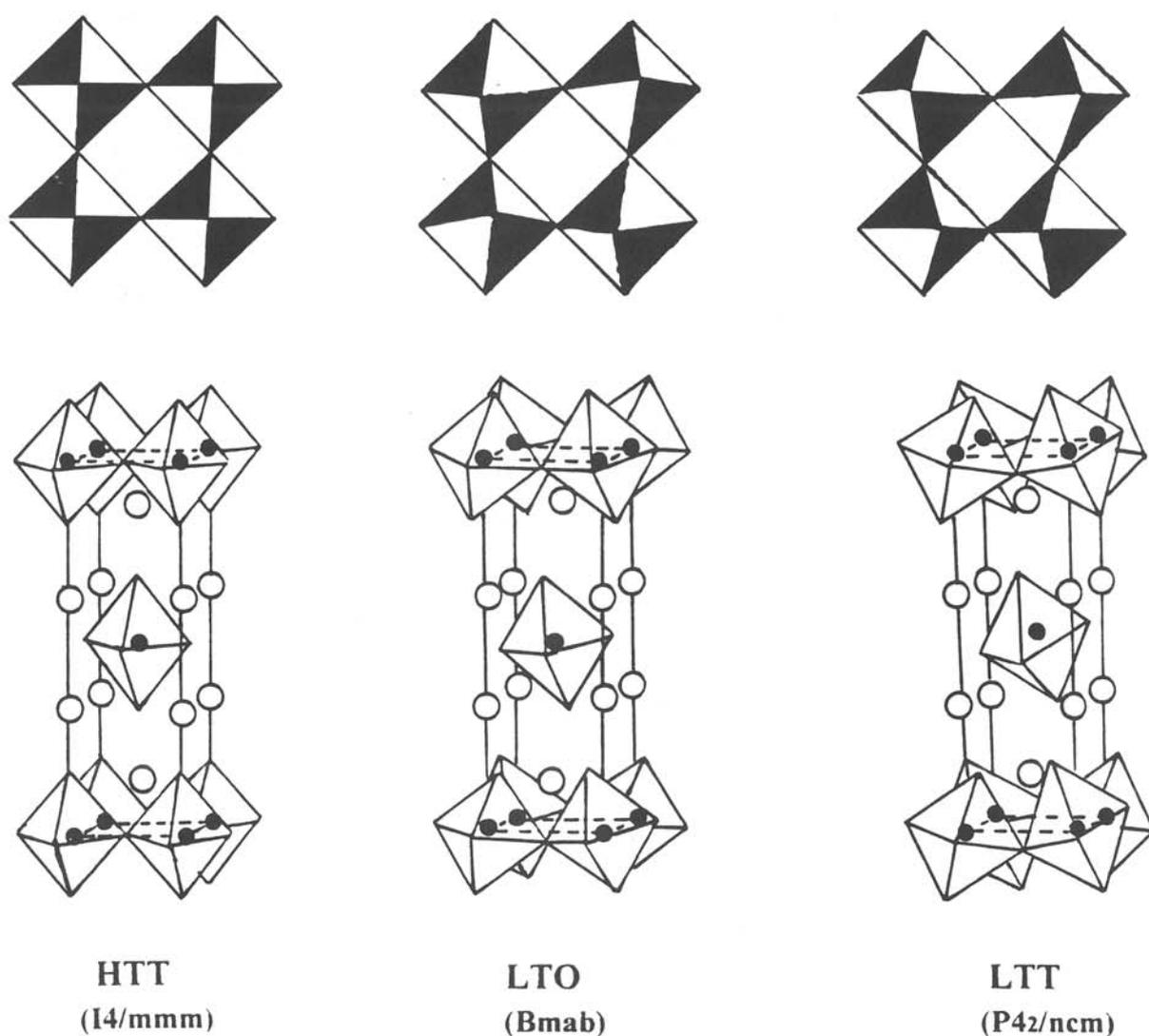


Fig.IV.3: Représentation des structures HTT, LTO et LTT.

IV.2 LE SYSTEME $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

Büchner et al. ont étudié les propriétés électriques et magnétiques du système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et ont mis en évidence que le domaine de composition où la supraconductivité apparaît dépend essentiellement des techniques de mesure utilisées: en effet une résistance nulle est observée pour $0 \leq x \leq 0.8$ tandis que la supraconductivité de coeur, correspondant à l'apparition d'un signal diamagnétique, n'est observée seulement pour $0 \leq x \leq 0.18$ [13]. Ces résultats contradictoires peuvent s'expliquer par la présence de supraconductivité filamentaire permettant ainsi la percolation entre les grains et détectable par mesures de résistivité même pour des taux très faibles en phase supraconductrice.

IV.2.1 Influence de microinhomogénéités cationiques sur les propriétés supraconductrices des matériaux

IV.2.1.a Analyse par microsonde électronique

L'analyse par microsonde permet d'avoir des informations sur l'homogénéité cationique des matériaux mais aussi sur les limites du domaine de solution solide. A titre d'exemple, la figure IV.4 représente le profil de concentration en La, Nd, Sr et Cu de l'échantillon $\text{La}_{1.25}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ recuit à 1150°C sous oxygène pour différentes durées.

Un recuit de 60 heures (a) conduit à un produit présentant une mauvaise cristallisation et une large dispersion dans la distribution de La et Nd. Après des recuits successifs (b, c), l'échantillon est mieux cristallisé, mais la distribution cationique présente toujours d'importantes fluctuations. Finalement, un traitement de 146 heures avec 5 broyages intermédiaires (d) est nécessaire pour obtenir une cristallisation convenable et une bonne homogénéité des échantillons.

La figure IV.5 représente le profil de concentration cationique observé sur un échantillon plus riche en Nd, $\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{1.0}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon (d) précédemment décrit. L'analyse révèle que ce composé est constitué d'un mélange de deux phases:

- une phase T/O majoritaire ayant une composition proche de $x=1.0$,
- une phase T' (type Nd_2CuO_4) minoritaire plus riche en néodyme.

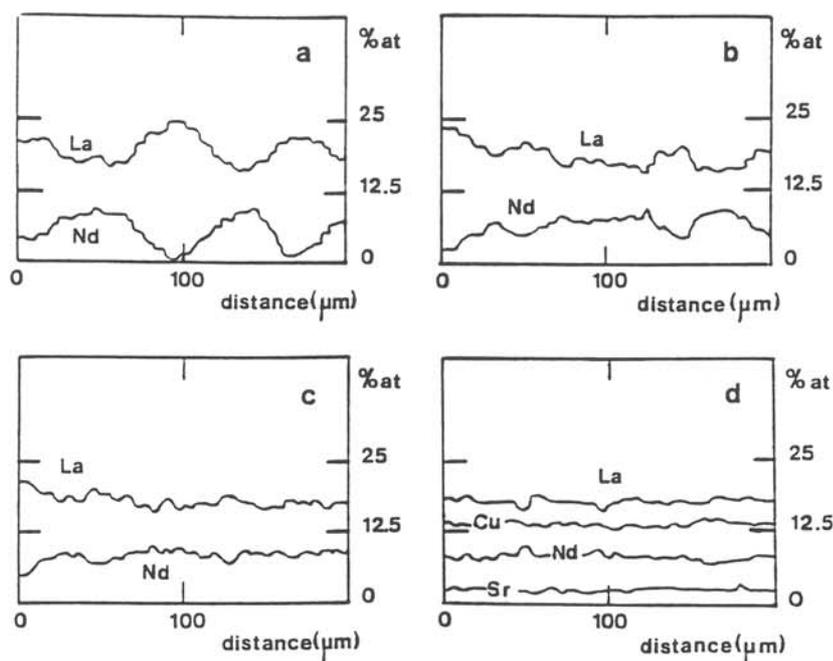


Fig.IV.4: Profils de concentration en La, Nd, Sr et Cu de l'échantillon $\text{La}_{1.25}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ recuit à 1150°C pour différentes durées de traitement [(a) 60h, (b) 70h, (c) 84h et (d) 146h].

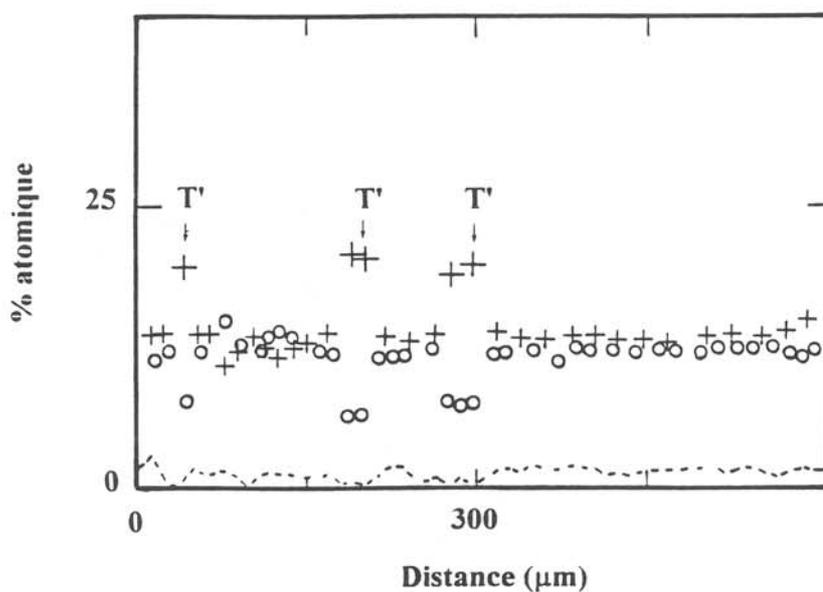


Fig.IV.5 Profil de concentration cationique observé sur un échantillon plus riche en néodyme, $\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{1.0}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon (d) précédemment décrit [o La, + Nd, -- Sr].

L'absence de strontium dans la phase T' est en parfait accord avec les résultats antérieurs signalant que le domaine de solubilité de Sr dans les phases de type T' est relativement faible [19]. La limite supérieure de la solution solide $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ déduite de ces analyses correspond à $x=0.98 \pm 0.05$ [20].

IV.2.1.b Propriétés physiques des matériaux

L'influence des inhomogénéités cationiques sur les propriétés supraconductrices des échantillons a, c et d est illustrée aux figures IV.6 et IV.7. Une résistance nulle et un signal diamagnétique sont observés au-dessous de 18K pour l'échantillon (a) présentant d'importantes fluctuations cationiques (cf Fig.IV.4). Lorsque la durée des traitements thermiques est augmentée (échantillons c et d), la transition supraconductrice observée par mesure électrique est déplacée vers les plus basses températures et aucun signal diamagnétique ne peut être décelé jusqu'à 4.2K (Fig.IV.7). Nous pouvons donc en déduire que lorsque le composé $\text{La}_{1.25}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ présente le moins d'inhomogénéités (conditions expérimentales (d)) la supraconductivité ne peut être décelée par mesures magnétiques. La diminution de la résistivité électrique observée au-dessous de 22K peut être due quant à elle à la persistance de quelques inhomogénéités restantes qui ont été également détectées par microsonde électronique, comme nous le montre la figure IV.4.d.

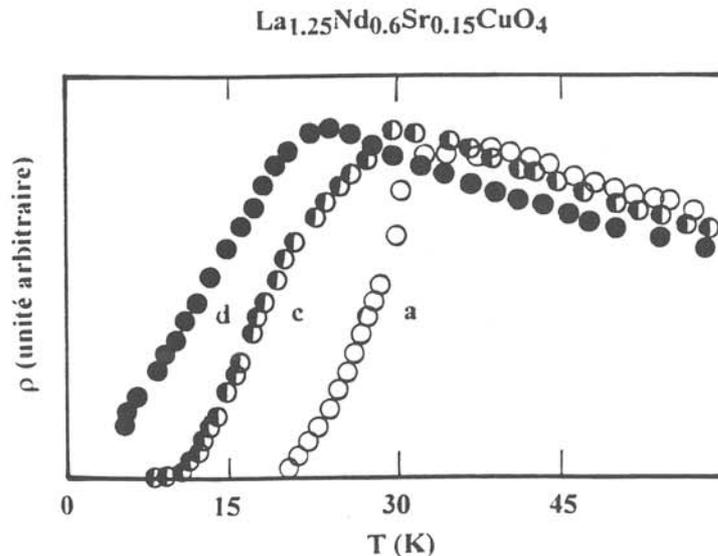


Fig.IV.6 Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour l'oxyde $\text{La}_{1.25}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ préparé à 1150°C pour différentes durées de traitement [(a) 60h, (c) 84h et (d) 146h].

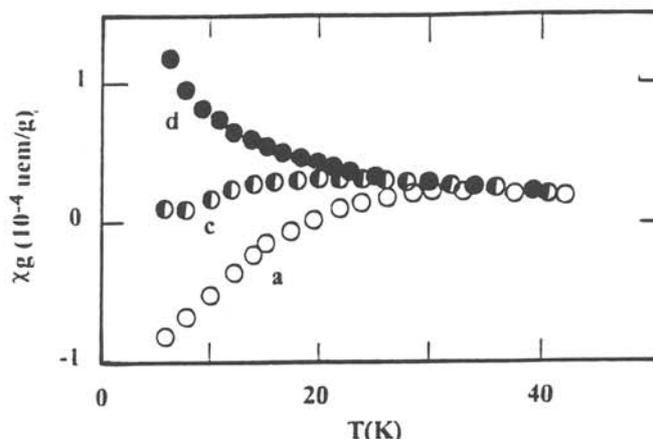


Fig.IV.7 Variation de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{La}_{1.25}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ recuit à 1150°C pour différentes durées de traitement [(a) 60h, (c) 84h et (d) 146h].

IV.2.2 Propriétés structurales

IV.2.2.a Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

Les données cristallographiques relatives aux produits non traités sont reportées dans le tableau IV.1:

- (i) Le paramètre c décroît lorsque le taux de néodyme augmente.
- (ii) La distorsion orthorhombique, caractérisée par la valeur $e = [(b-a)/(b+a)]$, augmente pour $x \geq 0,4$.
- (iii) Le paramètre moyen $(a+b)/2$ dans les plans (CuO_2) reste pratiquement constant quelle que soit la composition en Nd.

Ces résultats sont similaires à ceux déjà obtenus pour le système $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ et peuvent s'expliquer en considérant simultanément les facteurs stériques et électroniques [21]. Le remplacement du La^{3+} par un cation plus petit, Nd^{3+} , ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.163 \text{ \AA}$) induit deux phénomènes: une diminution du paramètre c et une augmentation de la distorsion orthorhombique. Les tensions dans les couches $(\text{La, Nd, Sr})\text{O}_2$ sont considérablement augmentées. D'autre part, le paramètre moyen $(a+b)/2$ ne varie pas avec x. Ceci suggère que la valence formelle du cuivre reste inchangée dans tout le domaine de composition. Les dosages chimiques par solution de sel de Mohr montrent parfaitement que le taux de $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{total}}$ n'évolue pas avec la composition en Nd (Tableau IV.1).

x	$\Delta m/m$ (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$ (b-a)/(b+a) \cdot 10^{-4}$	(a+b)/2	Cu^{3+}/Cu_{tot} (%)
0	a)	5.339	5.339	13.239	0	5.339	12
	b)	5.340	5.340	13.234	0	5.340	13
0.2	a)	5.341	5.341	13.200	0	5.341	11
	b)	5.339	5.339	13.207	0	5.339	14
0.4	a)	5.327	5.354	13.158	25	5.341	11
	b)	5.340	5.340	13.181	0	5.340	14
0.5	a)	5.319	5.356	13.120	35	5.338	11
	b)	5.337	5.337	13.152	0	5.337	13
0.6	a)	5.317	5.363	13.103	43	5.340	10
	b)	5.334	5.344	13.136	9	5.339	13
0.8	a)	5.310	5.363	13.058	50	5.337	10
	b)	5.331	5.343	13.094	11	5.337	13

Tableau IV.1: Données cristallographiques du système $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$ avant fluoration (a) et après fluoration (b).

IV.2.2.b Influence de la fluoration

Les réactions mises en jeu lors de la fluoration gazeuse étant basée sur une compétition entre l'insertion d'espèces anioniques au sein de la structure et la décomposition du matériau avec formation de fluorures, il était important de déterminer les conditions optimales de traitement sous fluor. La figure IV.8 représente la dépendance de la prise de masse lors de la fluoration avec la densité relative des échantillons de départ. L'augmentation de la prise de masse est directement reliée au taux de fluor massique présent dans le matériau (Fig.IV.9). L'analyse par microsonde électronique montre que pour les échantillons présentant une densité relative supérieure à 80%, le fluor est essentiellement localisé à la surface de l'échantillon. Les conditions optimales de fluoration ont donc été déterminées pour des céramiques de densité relative de l'ordre de 75%. Ces conditions sont les suivantes: température de fluoration 150°C, pression de fluor 6 bar, durée du traitement 72 heures environ.

Après traitement, la prise de masse ($\Delta m/m$) décroît en fonction du taux de Nd (Tab.IV.1). L'analyse élémentaire des échantillons fluorés confirme la présence de fluor dans les matériaux et des cartographies par microsonde électronique montrent que cet élément est réparti de façon homogène dans le matériau. Le taux de Cu^{3+} après traitement de fluoration est plus élevé que celui observé sur les échantillons non traités.

Pour tout le domaine de composition $0 \leq x < 1.0$, les produits obtenus cristallisent dans des structures dérivées de K_2NiF_4 (Tab.IV.1). Cependant après fluoration, le domaine d'existence à température ambiante de la phase tétragonale est étendu. La transition structurale $\text{HTT} \rightarrow \text{LTO}$ est en effet déplacée vers $x=0.5$ (Fig.IV.10) et les phases présentant une symétrie orthorhombique existent pour $0.5 < x \leq 1.0$. Le paramètre c et le volume de maille augmentent après traitement sous fluor. Par contre la distorsion orthorhombique caractérisée par $[(b-a)/(b+a)]$ diminue: $\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{1.0}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ présente une distorsion orthorhombique $[(b-a)/(b+a)] = 0.54 \cdot 10^{-4}$ avant fluoration alors qu'après traitement cette valeur est de $46 \cdot 10^{-4}$. Ce comportement est différent de celui observé pour La_2CuO_4 fluoré pour lequel une augmentation de la distorsion orthorhombique est observée [21, 22].

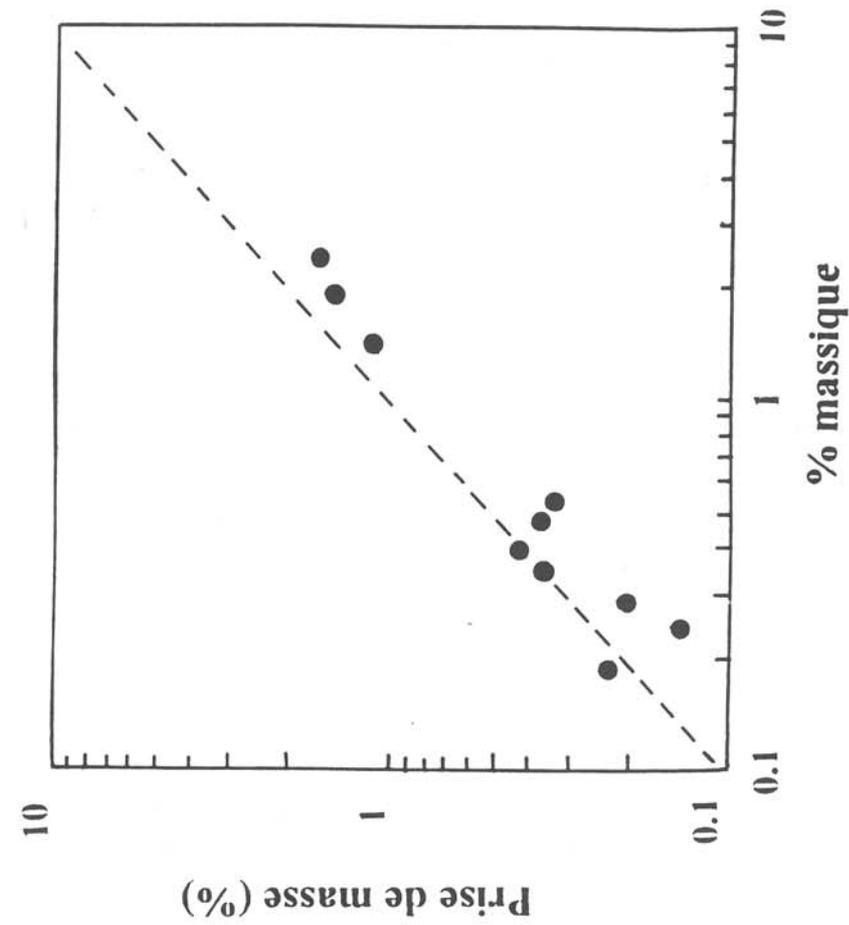


Fig.IV.9: Corrélation entre la concentration de fluor déduite des analyses par microsonde électronique et la prise de masse déduite après traitement sous fluor.

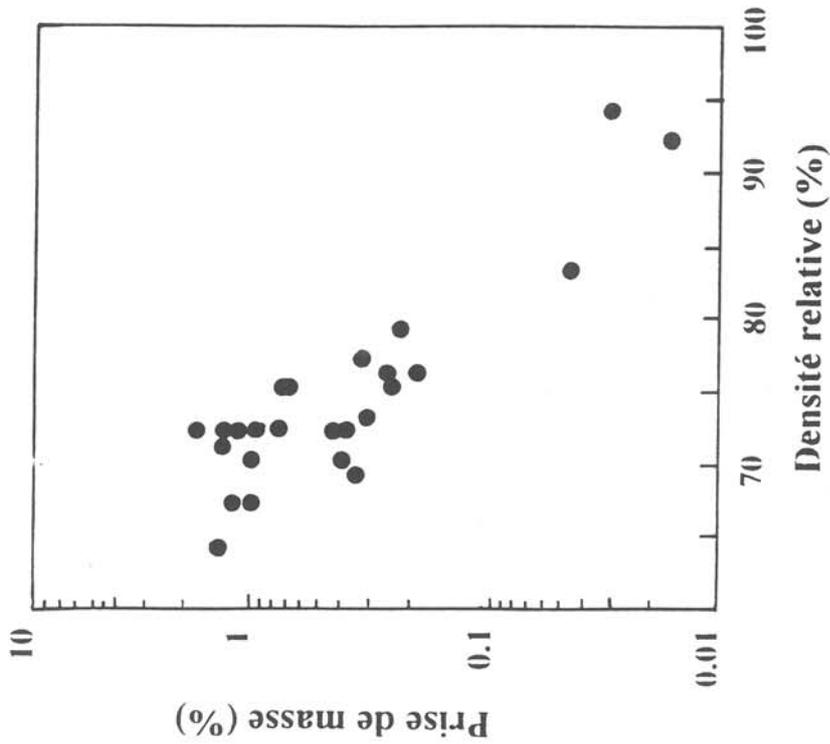


Fig.IV.8: Variation de la prise de masse en fonction de la densité relative des échantillons.

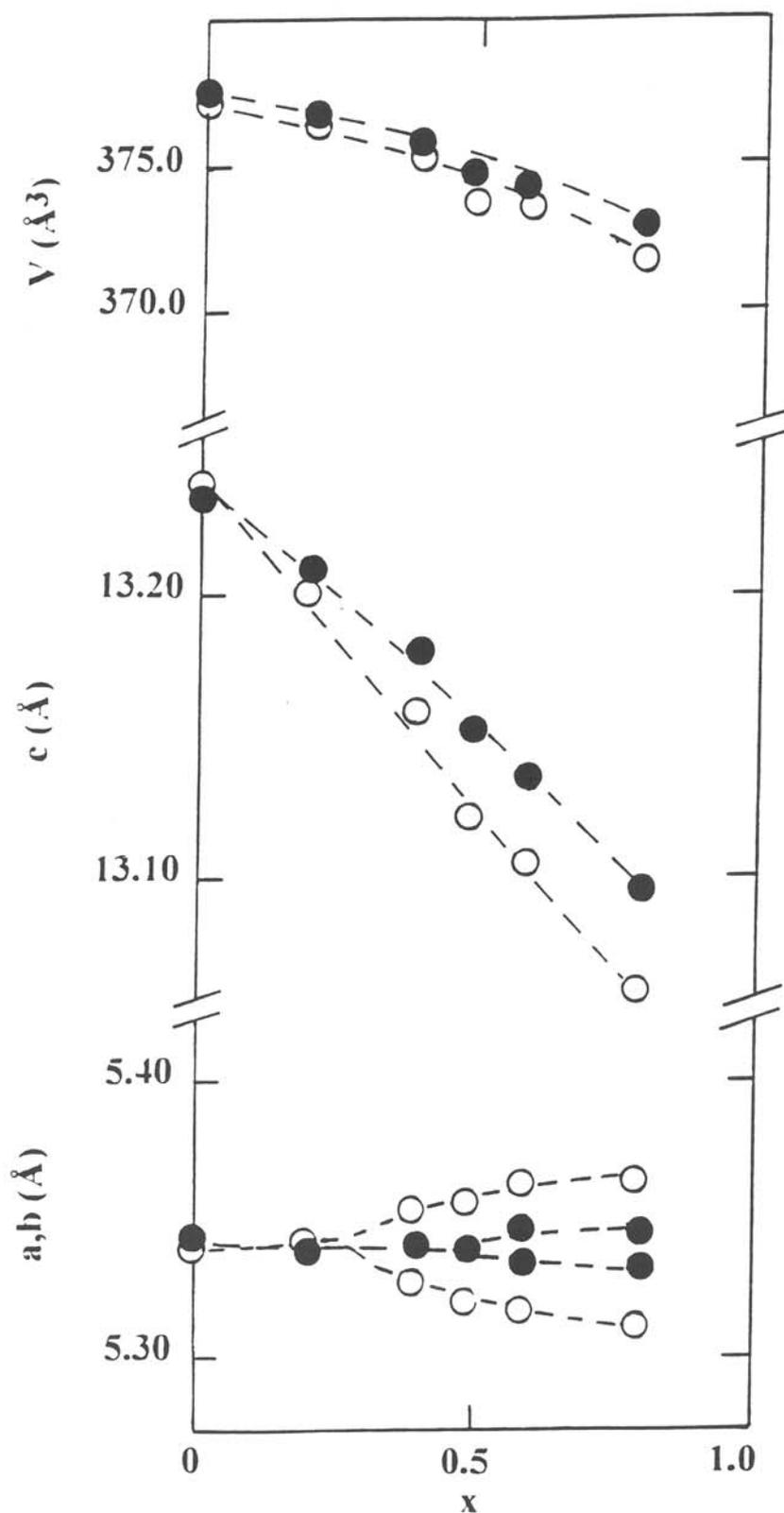


Fig.IV.10: Variation des paramètres cristallins en fonction du taux de Nd dans le système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ((o) avant traitement, (•) après traitement).

IV.2.2.c Stabilité thermique des composés

L'évolution thermique des spectres de diffraction X des composés du système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ a été suivie grâce à une étude de diffraction X en chambre Guinier-Simon.

A titre d'exemple la figure IV.11.a représente la variation thermique des paramètres cristallins a, b et c de $\text{La}_{1.25}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ non traité. A 180°C , une transition "orthorhombique \leftrightarrow quadratique" est observée. Le paramètre c croît régulièrement avec la température. La figure IV.12 montre la variation de la température de transition $\text{HTT}\leftrightarrow\text{LTO}$ pour tout le domaine de composition étudié. Notons qu'en ce qui concerne l'évolution de la température de transition $\text{LTO}\leftrightarrow\text{LTT}$, nous avons utilisé les résultats de Büchner et al. [23].

Pour $\text{La}_{1.25}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ fluoré, la transition orthorhombique (LTO) \leftrightarrow quadratique (HTT) est observée dès 60°C (Fig.IV.11.b). Contrairement à l'oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$, on n'observe pas de transition orthorhombique \rightarrow orthorhombique. A 270°C , le paramètre c décroît légèrement avec apparition d'une phase de type Nd_2CuO_4 . Cette diminution du paramètre c est vraisemblablement due à un réarrangement des espèces anioniques au sein de la structure avec en particulier migration du fluor dans la phase de structure type Nd_2CuO_4 . Vers 570°C le spectre de diffraction X est formé d'un mélange d'une phase de type K_2NiF_4 et d'un oxyfluorure de lanthanide (LnOF).

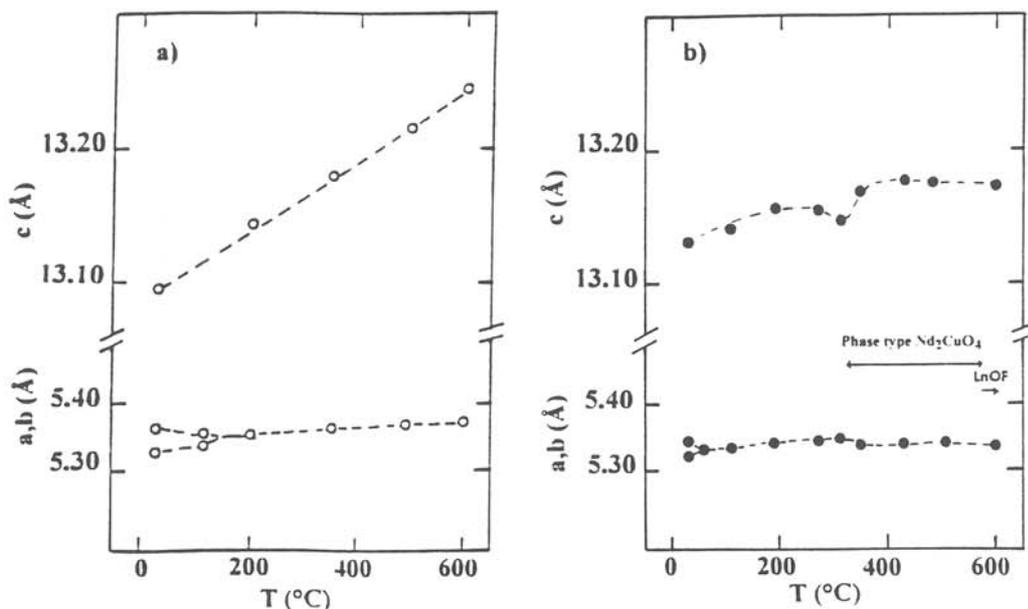


Fig.IV.11: Variation thermique des paramètres cristallins de $\text{La}_{1.25}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ non traité (a) et fluoré (b).

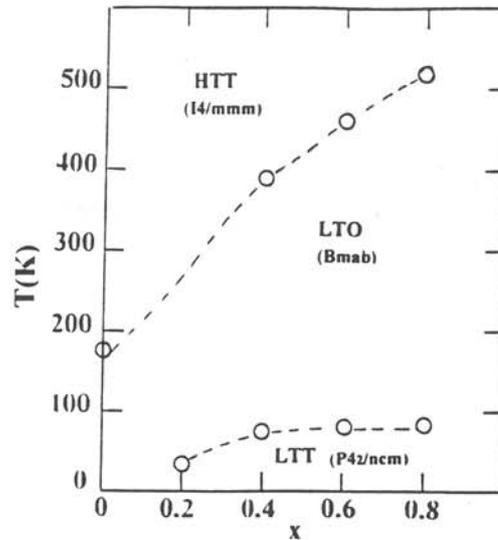


Fig.IV.12: Variation de la température de transition $\text{HTT} \leftrightarrow \text{LTO} \leftrightarrow \text{LTT}$ pour tout le domaine de composition étudié.

IV.2.3 Propriétés supraconductrices

Les propriétés supraconductrices des produits non traités ont été déterminées sur des échantillons homogènes obtenus d'après les conditions définies au §.IV.2.1: recuits à 1150°C pendant 146 heures avec 5 broyages intermédiaires.

IV.2.3.a Mesures magnétiques

La susceptibilité magnétique χ_g devient négative au-dessous des températures $T_{\text{dia}}=37\text{K}$, 27K et 11K pour $x=0$, $0,2$ et $0,4$ respectivement (Fig.IV.13) (Tab.IV.2). Pour $x=0,4$, un signal diamagnétique est observé, mais la valeur de χ_g à 6K est relativement faible: $\chi_g = -0,95 \cdot 10^{-4}$ uem/g. Pour le composé $x=0,5$, on observe une anomalie dans le comportement paramagnétique (Encart de Fig.IV.13) due très certainement à la présence d'un faible volume supraconducteur lié aux inhomogénéités cationiques au sein du matériau. Ce résultat semble montrer que pour $x=0,5$, aucune supraconductivité de coeur n'est décelée.

Après fluoration, tout le domaine d'existence de la solution solide $\text{La}_{1,85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x < 1,0$) présente des propriétés supraconductrices (Fig.IV.14). La température critique décroît régulièrement avec la composition x (Fig.IV.15). La supraconductivité apparaît aussi bien pour les échantillons de symétrie quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$) qu'orthorhombique ($0,5 < x < 1,0$). Le traitement de fluoration

modifie la température critique de l'ensemble des échantillons, y compris pour $x=0$ ($T_c=40K$) (Fig.IV.15).

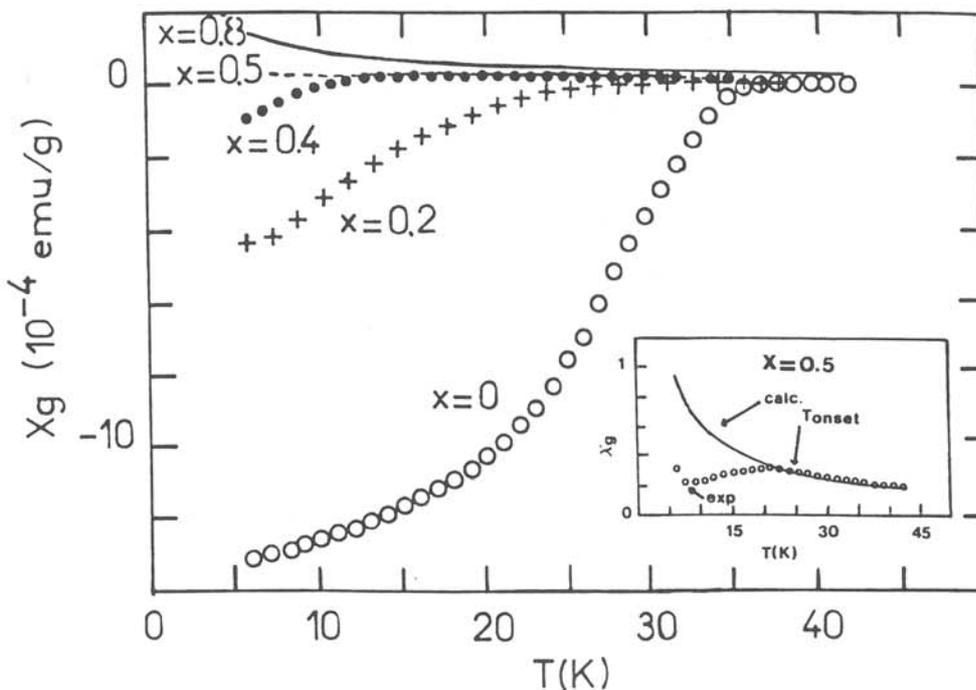


Fig.IV.13: Variation thermique de la susceptibilité magnétique d'échantillons non fluorés.

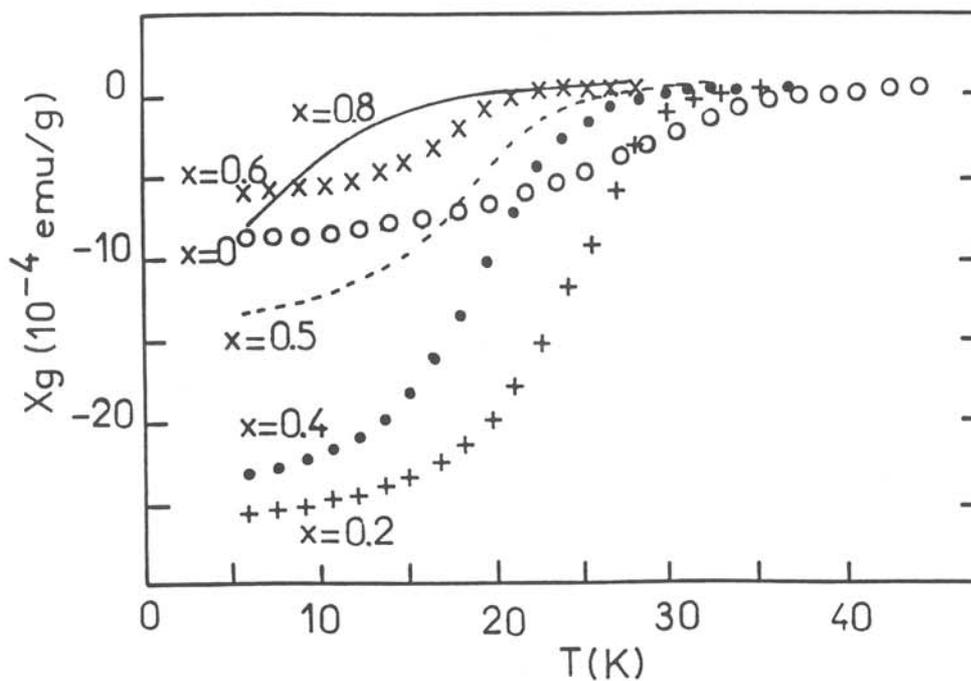


Fig.IV.14: Variation thermique de la susceptibilité magnétique d'échantillons fluorés.

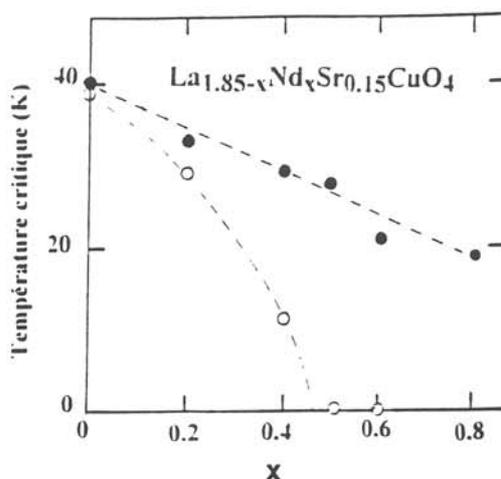


Fig.IV.15: Variation de la température critique en fonction de la composition de Nd.

x	T_{onset} (K)	T_{dia} (K)	χ_g à 6K (10^{-4} uem/g)	
0	a)	38	37	-13.1
	b)	42	40	-8.96
0.2	a)	31	27	-4.36
	b)	37	34	-25.5
0.4	a)	27	11	-0.95
	b)	34	30	-23.3
0.5	a)	25	-	+0.3
	b)	33	28	-13.3
0.6	a)	-	-	+1.17
	b)	30	21.5	-6.0
0.8	a)	-	-	+1.45
	b)	30	19	-8.2

Tableau IV.2: Données magnétiques relatives aux oxydes $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ non traités (a) ou traités (b) sous fluor gazeux.

IV.2.3.b Propriétés de transport

IV.2.3.b.1 Influence des substitutions cationiques dans le système $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$

Quel que soit le taux en Nd, la résistivité électrique décroît avec la température entre 300K et 100K (Fig.IV.16). La valeur de la résistivité électrique à 300K et le rapport $\rho_{(300K)}/\rho_{(100K)}$ sont indépendants de la composition x (Tab.IV.3). La valeur du pouvoir thermoélectrique à 300K ne semble pas non plus affectée par la substitution de Nd à La. Le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique dépendent étroitement de la densité de porteurs et de leur distribution. D'après les résultats obtenus, il est évident que la substitution cationique n'a aucune influence sur la densité de charges pour $T > 100K$ [24].

x	T _{onset} (K)	T ₀ (K)	ρ_{300K} (m Ω .cm)	ρ_{300K}/ρ_{100K}	α_{300K} ($\mu V.K^{-1}$)	
0	a)	40	35	4.6	1.98	+23
	b)	48	30	4.4	1.83	+12
0.2	a)	37.5	23	3.4	2.11	+22
	b)	40	30	3.7	2.31	+6.6
0.4	a)	32	12	4.4	2.07	+22
	b)	40	26.5	3.0	2.25	+5
0.5	a)	30	8	5.7	2.06	+21
	b)	38	27	2.5	2.22	+5
0.6	a)	23	-	2.1	2.25	+21
	b)	29	22.5	2.1	2.33	+8
0.8	a)	24	-	3.5	2.08	+19
	b)	27	10	2.2	2.24	+1

Tableau IV.3: Données électriques relatives aux oxydes $La_{1.85-x}Nd_xSr_{0.15}CuO_4$ non traités (a) ou traités (b) sous fluor gazeux.

L'oxyde $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($x=0$) présente un caractère métallique jusqu'à 40K et une transition supraconductrice au-dessous de cette température (Fig.IV.16). La dépendance thermique de la résistivité électrique en fonction de x , pour $x \geq 0,2$ révèle quant à elle quelques anomalies:

- (i) Un minimum est observé aux environs de 60K pour $x=0,2$; il est déplacé aux alentours de 80-90K pour $x \geq 0,4$.
- (ii) Une diminution de la résistivité électrique apparaît à basse température au-dessous de la température T_{onset} . Pour $x=0,5$, ρ s'annule à $T=8\text{K}$ bien qu'aucun signal diamagnétique ne soit observé (Fig.IV.17). Comme nous l'avons déjà dit, les mesures de résistivité électrique sont très sensibles à la supraconductivité filamentaire due à des inhomogénéités de surface. Pour des échantillons correspondants à $x \geq 0,6$, la résistivité électrique n'est jamais nulle, même à 4.2K.

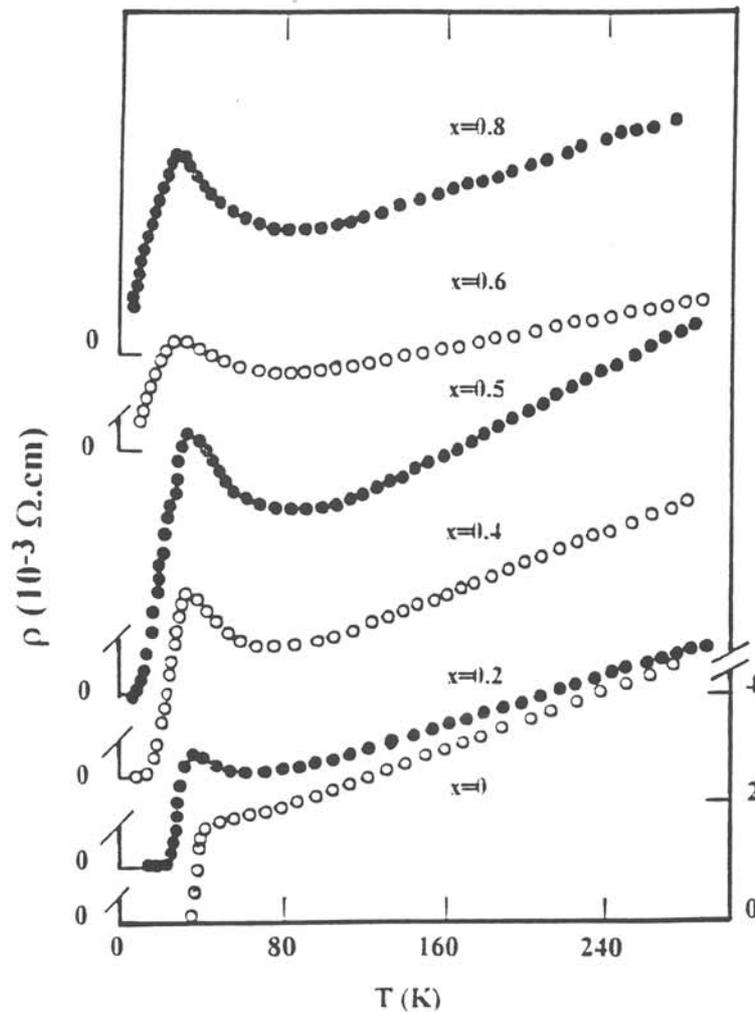


Fig.IV.16: Variation thermique de la résistivité électrique pour différents taux de Nd dans le système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$.

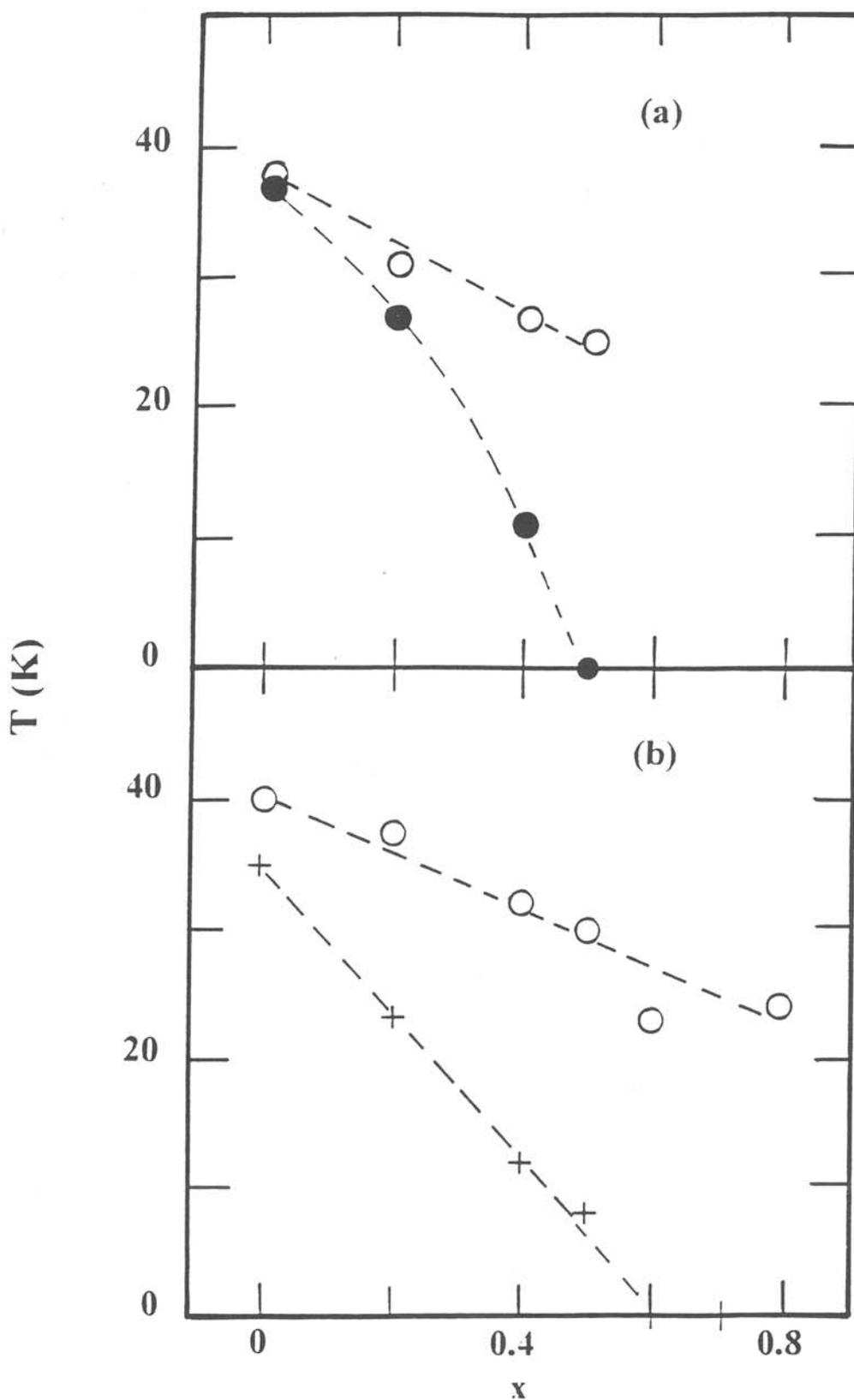


Fig.IV.17: Variation des paramètres critiques [T_{onset} (o), T_{dia} (•) et T_0 (+)] en fonction de la composition en Nd déterminés par mesures magnétiques (a) et par mesures électriques (b).

Pour $x=0$, la valeur du pouvoir thermoélectrique présente une décroissance brutale à 35K confirmant les propriétés supraconductrices de cet oxyde (Fig.IV.18.a). Par contre pour $x=0.8$, α décroît plus lentement au-dessous de 80K (Fig.IV.18.b).

La transition structurale (LTO→LTT) à basse température peut être corrélée au minimum observé sur la dépendance thermique de la résistivité électrique (Fig.IV.16). La phase (LTT) qui résulte d'un basculement des octaèdres (CuO_6) peut conduire à une modification de la structure électronique et à une localisation des charges mobiles [25, 26, 27]. Cette considération est en parfait accord avec les mesures de propriétés de transport (résistivité électrique, effet Hall et pouvoir thermoélectrique) de l'oxyde non supraconducteur $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ qui présente une transition structurale similaire au-dessous de 60K [20, 26].

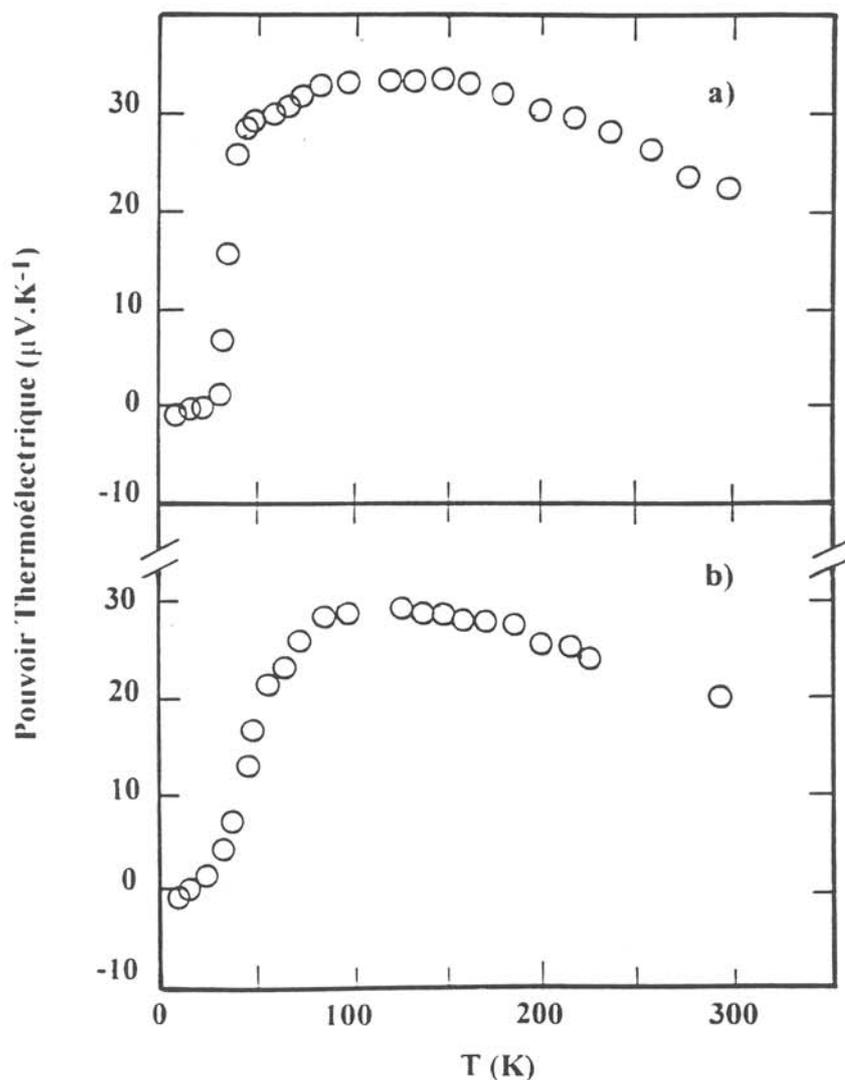


Fig.IV.18: Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (a) et $\text{La}_{1.05}\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (b).

Les mesures de conductivité thermique sur les échantillons non fluorés présentent un comportement particulier à la température de la transition structurale (Fig.IV.19). Pour des températures décroissantes la conductivité thermique décroît à partir de 300K et un changement de pente est observé à la température correspondant à celle de la transition structurale (50-90K). Au-dessous de cette température, la conductivité thermique augmente pour $x=0,2$, atteint un maximum et enfin décroît de nouveau avec la température. Le phénomène est un peu moins marqué pour $x=0,8$. Une diminution de la densité de charges conduit à une augmentation de la conductivité thermique puisque la fréquence des interactions phonon-électron est réduite. Bien sûr, il est clair qu'une diminution de la densité de charges conduit bien évidemment à une augmentation de la résistivité électrique. C'est exactement ce que nous avons observé. Les minima observés sur la variation thermique de la résistivité électrique et de la conductivité thermique sont en parfaite concordance.

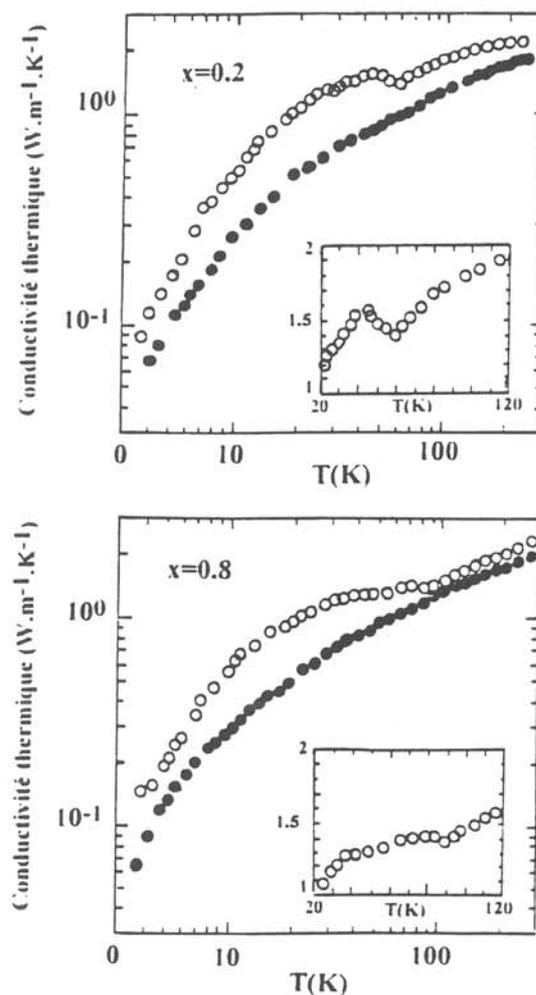


Fig.IV.19: Variation thermique de la conductivité thermique des oxydes $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($x=0.2$ et 0.8) non traités (o) et fluorés (•).

L'échantillon correspondant à $x=0,2$ présente une autre anomalie à la température de la transition supraconductrice ($\sim 27\text{K}$) (Fig.IV.19). Puisque les phonons ne sont pas dispersés par la fraction des électrons qui sont dans un état supraconducteur, l'anomalie observée à cette température peut alors être attribuée à une diminution de la dispersion électron-phonon à la transition supraconductrice [28]. Ces observations confirment la présence dans ces composés d'interactions électron-phonon.

L'apparition à basse température d'une transition structurale est nettement visible aux alentours de 50K sur la variation de chaleur spécifique de l'échantillon $\text{La}_{1.65}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (Fig.IV.20). Au-dessous de 6K, la chaleur spécifique de $\text{La}_{1.05}\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ présente une augmentation importante ce qui semble correspondre à une anomalie de type Schottky et peut vraisemblablement être associée à un ordre magnétique des ions Nd^{3+} comme c'est le cas pour le composé Nd_2CuO_4 [29, 30].

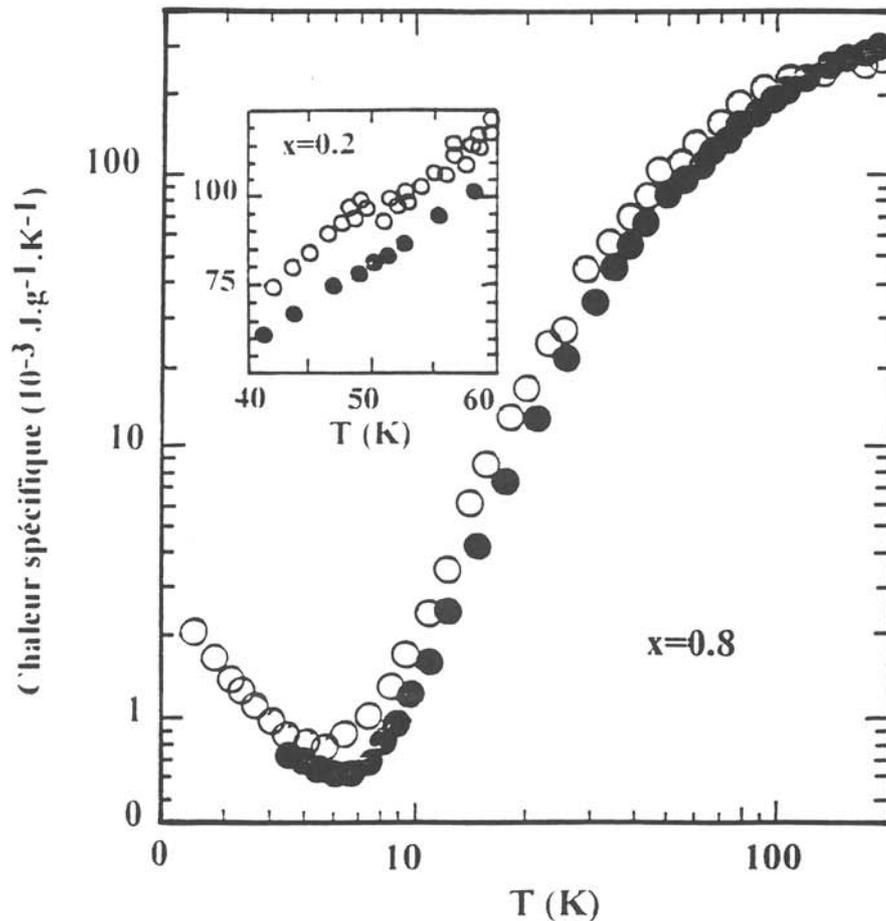


Fig.IV.20: Variation thermique de la chaleur spécifique d'échantillons non traités (o) et fluorés (•) du système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($x=0.2$ et 0.8).

II.2.3.b.2 Influence de la fluoration:

Après fluoration, tous les matériaux sont supraconducteurs dans le domaine de solution solide étudié. Les mesures de résistivité électrique révèlent un comportement métallique au-dessus de la température de transition supraconductrice et ceci quel que soit x (Fig.IV.21). Le minimum observé aux alentours de 80-100K pour les échantillons non traités disparaît après traitement ce qui semblerait montrer que la transition LTO→LTT à basse température est supprimée après fluoration. La valeur de la résistivité ρ à 300K diminue également. Toutefois la diminution du pouvoir thermoélectrique α_{300K} est beaucoup plus importante (Tab.IV.3) (Fig.IV.22). Le pouvoir thermoélectrique dépend essentiellement de deux paramètres: l'énergie du niveau de Fermi et le paramètre de diffusion dû aux phonons, aux défauts statiques,... . Quant à la résistivité électrique, elle dépend aussi de l'énergie du niveau de Fermi et plus directement du temps de relaxation. Le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique sont donc reliés par l'énergie du niveau de Fermi qui elle-même dépend de la densité de charges. Dans notre cas, nous observons une faible diminution de la résistivité électrique à 300K alors que le pouvoir thermoélectrique diminue de façon plus importante. Il paraît difficile d'associer cette importante diminution de α à la seule augmentation du nombre de porteurs puisque dans ce cas l'effet devrait être le même sur les deux propriétés du matériau. Une autre explication pourrait être basée sur l'existence de deux types de porteurs [31]. Si les trous et les électrons coexistent, le pouvoir thermoélectrique dépend du nombre des porteurs et de leur mobilité. Dans ce cas, si la présence du fluor dans la structure modifie le rapport entre la conductivité par électrons et par trous en faveur des électrons, le pouvoir thermoélectrique pourrait diminuer de façon plus importante après fluoration tandis que la résistivité électrique serait bien moins affectée. Cela signifierait que la présence simultanée de Nd et de F augmenterait le nombre de porteurs (électrons).

D'autre part, après fluoration, aucune anomalie n'est observée à basse température sur les courbes de conductivité thermique (Fig.IV.19); celles-ci décroissent de manière monotone avec la température. Cette même observation est valable pour les mesures de chaleur spécifique (Fig.IV.20). L'intercalation du fluor dans la structure relâche les tensions entre les couches [(La, Nd, Sr)O] et (CuO₂) et semble donc faire disparaître la transition structurale LTO→LTT à basse température.

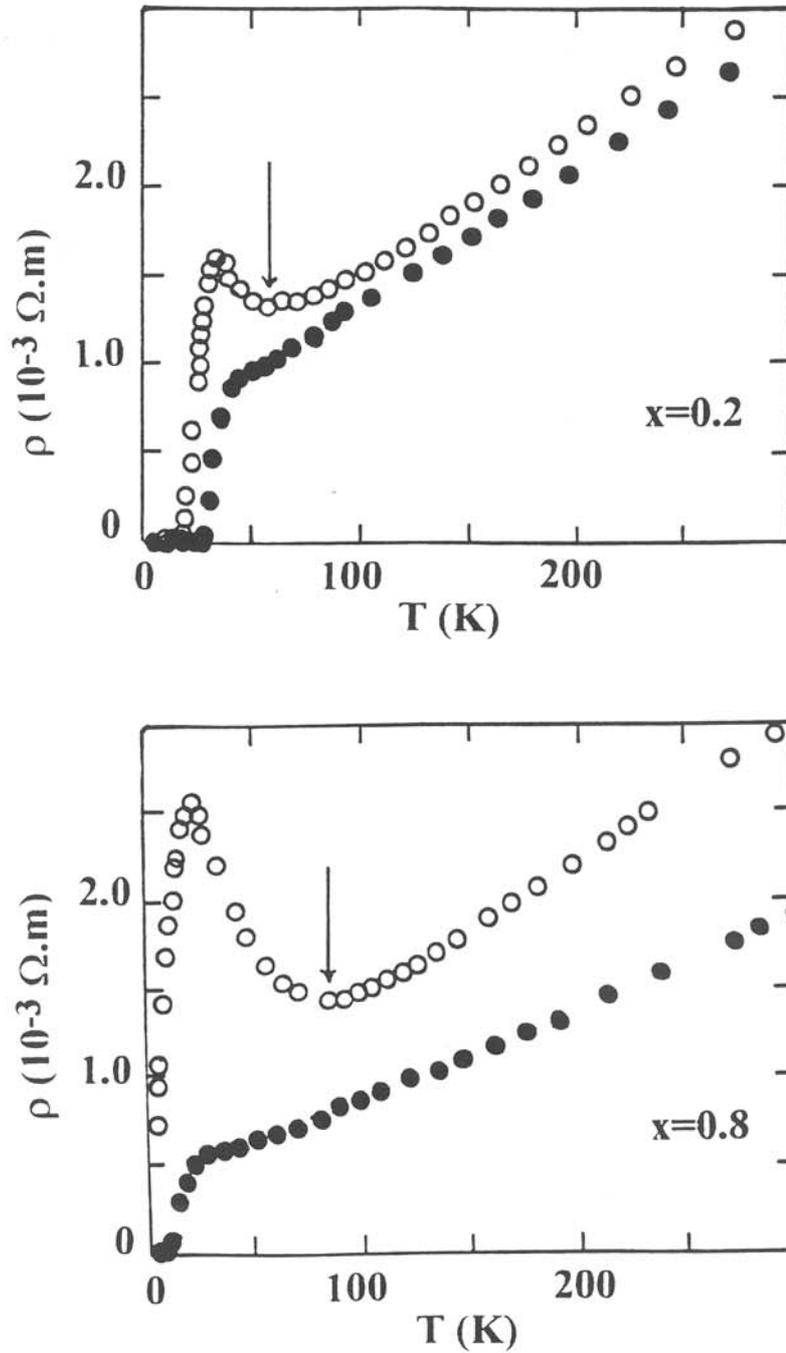


Fig.IV.21: Variation thermique de la résistivité électrique de composés du système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($x=0.2$ et 0.8) avant (o) et après fluorination (•).

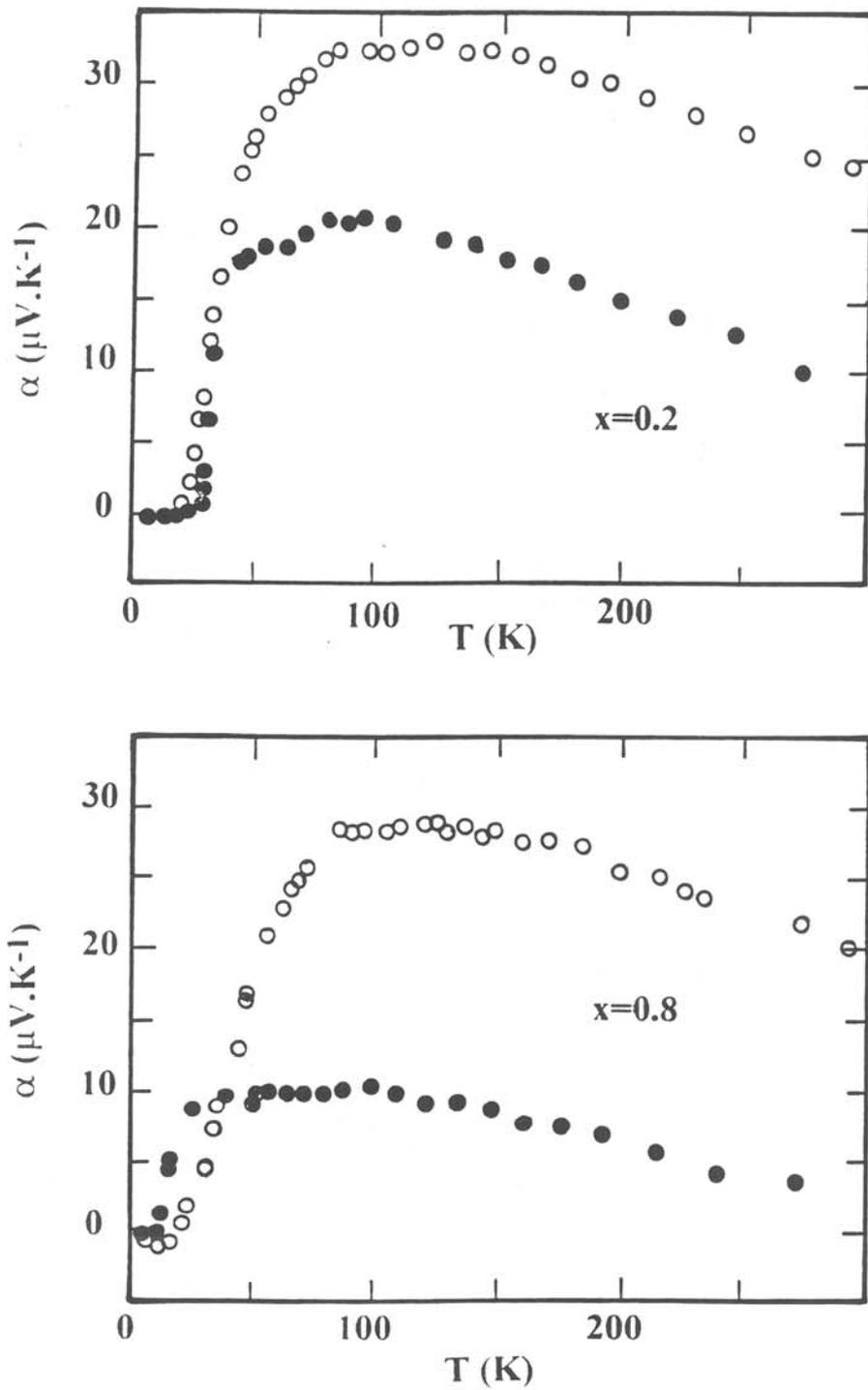


Fig.IV.22: Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de composés du système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($x=0.2$ et 0.8) avant (o) et après fluorination (•).

IV.2.4 Conclusions

Pour la solution solide $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, la supraconductivité de coeur disparaît pour $x > 0,4$. La température critique décroît de 37K ($x=0$) à 11K ($x=0,4$). La suppression de la supraconductivité en fonction du taux de Nd peut être liée à l'apparition d'une transition structurale à basse température.

La supraconductivité de coeur peut être restaurée par traitement de fluoration de céramiques de densité bien définie. L'insertion de fluor dans la structure a été mise en évidence par spectroscopie Auger et par modification des paramètres de maille. Plus la concentration en Nd est élevée, plus l'insertion d'espèces anioniques est favorisée. La diminution du pouvoir thermoélectrique après fluoration montre bien l'augmentation du nombre de porteurs; son signe positif semble indiquer que la conduction par trous est prédominante.

Alors que dans le système $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ dans lequel la transition $\text{HTT} \leftrightarrow \text{LTO}$ dépend essentiellement du taux de dopage en Sr, dans le système fluoré $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, les facteurs stériques et électroniques revêtent une importance particulière pour la stabilité des phases:

- (i) L'intercalation d'espèces anioniques entre les couches $[(\text{La},\text{Nd},\text{Sr})\text{O}]$ relâche les tensions et augmente la stabilité structurale des phases.
- (ii) L'insertion du fluor dans les sites interstitiels diminue en outre le basculement des octaèdres CuO_6 et par conséquent la transition structurale $\text{LTO} \rightarrow \text{LTT}$ nuisible à l'apparition de la supraconductivité.
- (iii) Enfin l'intercalation d'espèces anioniques chargées dans la structure permet d'augmenter le nombre de porteurs dans les plans CuO_2 .

IV.3 LE SYSTEME $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$

IV.3.1 Propriétés structurales du système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$

IV.3.1.a Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$

Dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$, nous avons étudié les phases de structure type K_2NiF_4 . Celles-ci ont été préparées d'après les conditions expérimentales définies dans le chapitre II de ce mémoire (cf § II.1.1) pour $0 \leq x \leq 1.0$ avec $y \leq 0.2$.

A température ambiante, les composés présentent différentes symétries suivant la composition en néodyme et en strontium. Pour $y \leq 0.075$, toutes ces phases présentent une symétrie orthorhombique (Fig.IV.23). La distorsion orthorhombique caractérisée par $e = [(b-a)/(b+a)]$ atteint une valeur maximale 69.10^{-4} pour $x=0.8$ et $y=0.1$ (Tab.IV.4). Les composés plus riches en strontium ($y \geq 0.15$) présentent une symétrie quadratique ou orthorhombique suivant la composition en néodyme. Le domaine d'existence de la phase T augmente avec le taux Sr. La figure IV.24 représente la variation des paramètres cristallins en fonction du taux de Sr pour $x=0.2$, $x=0.4$ et $x=0.6$. Les valeurs des paramètres cristallins pour $x=0.4$ sont reportées dans le tableau IV.5.

x		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\frac{(b-a)}{(b+a)} 10^{-4}$	V(Å ³)
0	a)	5.346	5.346	13.209	0.0	377.5
	b)	5.348	5.348	13.220	0.0	378.1
0.2	a)	5.336	5.354	13.150	17.0	375.3
	b)	5.360	5.360	13.208	0.0	379.4
0.4	a)	5.327	5.372	13.118	42.1	375.4
	b)	5.334	5.368	13.157	31.8	376.7
0.6	a)	5.321	5.381	13.076	56.1	374.4
	b)	5.337	5.381	13.127	41.05	377.0
0.8	a)	5.314	5.388	13.033	69.1	373.2
	b)	5.319	5.388	13.048	64.4	373.9

Tab.IV.4: Données cristallographiques de la solution solide $\text{La}_{1.9}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ avant fluoration (a) et après fluoration (b).

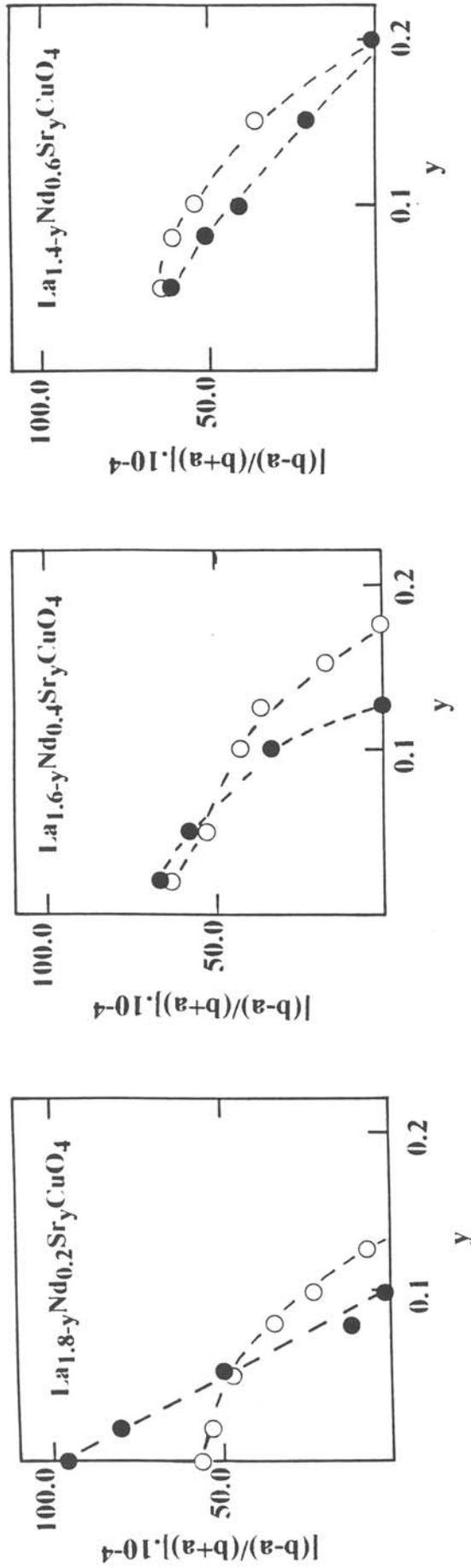


Fig.IV.23: Variation de la distorsion orthorhombique des phases étudiées en fonction du taux de Sr pour diverses compositions en néodyme (température ambiante).

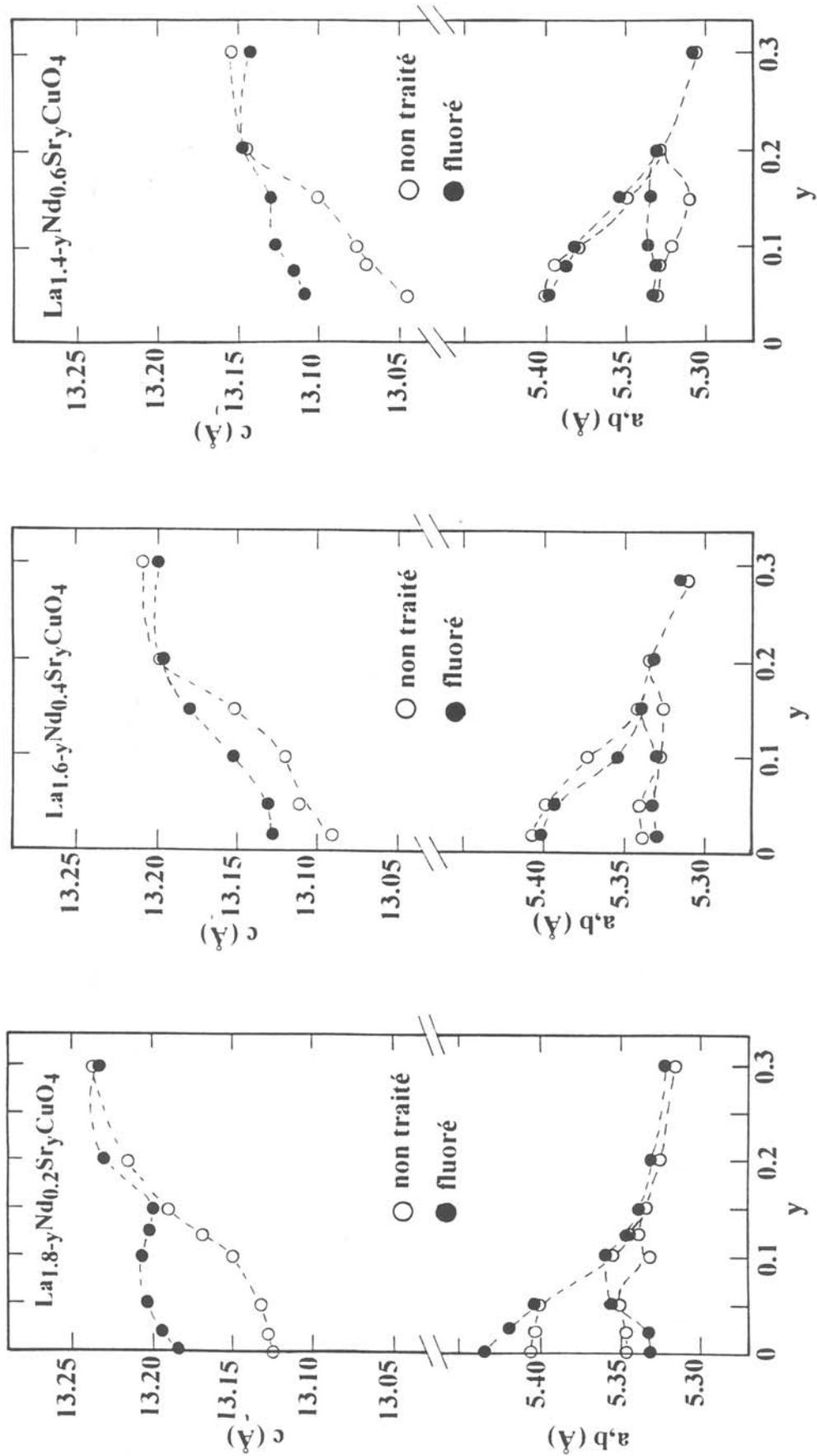


Fig.IV.24: Variation des paramètres cristallins en fonction du taux de Sr pour diverses compositions en néodyme (température ambiante).

y		$\Delta m/m$ (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\frac{(b-a)}{(b+a)} 10^{-4}$	V (Å ³)
0.02	a)	-	5.339	5.407	13.090	63.3	377.9
	b)	0.86	5.329	5.401	13.128	67.1	377.8
0.05	a)	-	5.341	5.399	13.111	54.0	378.0
	b)	0.78	5.3305	5.393	13.131	58.3	377.5
0.10	a)	-	5.327	5.372	13.118	42.1	375.4
	b)	0.71	5.334	5.368	13.157	31.8	376.7
0.125	a)	-	5.329	5.362	13.131	30.9	375.2
	b)	0.60	5.347	5.347	13.165	0.0	376.4
0.15	a)	-	5.326	5.344	13.152	16.9	374.3
	b)	0.50	5.341	5.341	13.181	0.0	376.0
0.175	a)	-	5.337	5.337	13.174	0.0	375.2
	b)	0.31	5.335	5.335	13.188	0.0	375.4
0.20	a)	-	5.333	5.333	13.198	0.0	374.4
	b)	0.24	5.332	5.332	13.196	0.0	375.1
0.30	a)	-	5.309	5.309	13.210	0.0	372.3
	b)	0.54	5.317	5.317	13.196	0.0	373.1

Tab.IV.5: Données cristallographiques de la solution solide

La_{1.6-y}Nd_{0.4}Sr_yCuO₄ avant fluoration (a) et après fluoration (b).

IV.3.1.b Influence de la fluoration:

Le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ a été traité sous fluor gazeux par un procédé analogue à celui utilisé pour La_2CuO_4 [32]. Les conditions optimales de fluoration sur poudre sont obtenues pour $180^\circ\text{C} \leq T_{\text{F}_2} \leq 200^\circ\text{C}$ et $P_{\text{F}_2} = 1.3$ bar.

Les résultats obtenus après traitement peuvent être divisés en trois parties suivant la composition en strontium y :

- (i) Pour les faibles teneurs ($0 \leq y \leq 0.05$), la distorsion orthorhombique augmente après traitement sous fluor, surtout pour les faibles taux de néodyme (Figs.IV.23 et 24). Ces résultats sont conformes à ceux obtenus pour La_2CuO_4 [32].
- (ii) Pour les composés plus riches en strontium ($0.05 < y \leq 0.15$), $[(b-a)/(b+a)]$ diminue après traitement sous fluor.
- (iii) Enfin pour $y \geq 0.20$, aucune modification structurale ne peut être décelée quelle que soit la composition en néodyme (Fig.IV.24).

Un tel phénomène a déjà été observé par spectroscopie EXAFS [33] sur le système $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ ($x=0$): l'environnement du lanthane est moins perturbé pour des taux de strontium élevés. Une étude similaire par diffraction des neutrons sur le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ a également permis de mettre en évidence que le taux d'insertion d'espèces anioniques dans la structure diminue d'autant plus que le taux de Ba est élevé.

IV.3.2 Analyses chimiques

IV.3.2.a Influence des substitutions cationiques dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$

L'écart à la stoechiométrie en oxygène dans $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-\delta}$, déduit des dosages par sel de Mohr (Annexe II), est reporté au tableau IV.6.

Pour une composition fixe en Sr, les résultats obtenus montrent qu'aux incertitudes près les valeurs de δ sont proches les unes des autres quelle que soit la fraction molaire x de néodyme. La moyenne des paramètres de maille $\left(\frac{a+b}{2}\right)$ reste pratiquement constante et semble confirmer que la valence formelle du cuivre reste inchangée quelle que soit la composition en Nd (Tab IV.6).

x	y	$(a+b)/2$ (Å)	$\tau = \text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ (%)	δ
0	0	5.376	0	0
0.1		5.379	0.6	0.003
0.2		5.377	0	0
0.3		5.378	0	0
0	0.1	5.346	4.0	0.02
0.2		5.345	4.0	0.02
0.4		5.349	4.0	0.02
0.6		5.351	3.7	0.019
0.8		5.351	3.6	0.018

Tab.IV.6 Ecart à la stoechiométrie en oxygène δ déduit des dosages par sel de Mohr et données cristallographiques pour les solutions solides $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($y=0$) et $\text{La}_{1.9-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ ($y=0.1$).

Le remplacement progressif de La^{3+} par un cation divalent Sr^{2+} s'accompagne d'une augmentation du degré d'oxydation du cuivre qui n'est toutefois pas suffisante pour maintenir la stoechiométrie en oxygène. Il s'ensuit un déficit en oxygène dans les composés. Des recuits sous courant d'oxygène permettent de réduire, du moins partiellement, ce déficit anionique. La formulation plus précise de la solution solide peut s'écrire $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-y/2+\delta}$. Les figures IV.25 et IV.26 représentent la variation "théorique" et expérimentale de la teneur en oxygène des phases étudiées. Jusqu'à $y=0.10$, la teneur en oxygène est voisine de 4; au-delà de $y=0.15$, elle décroît fortement. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ décrit par T.Uemura et al. [34].

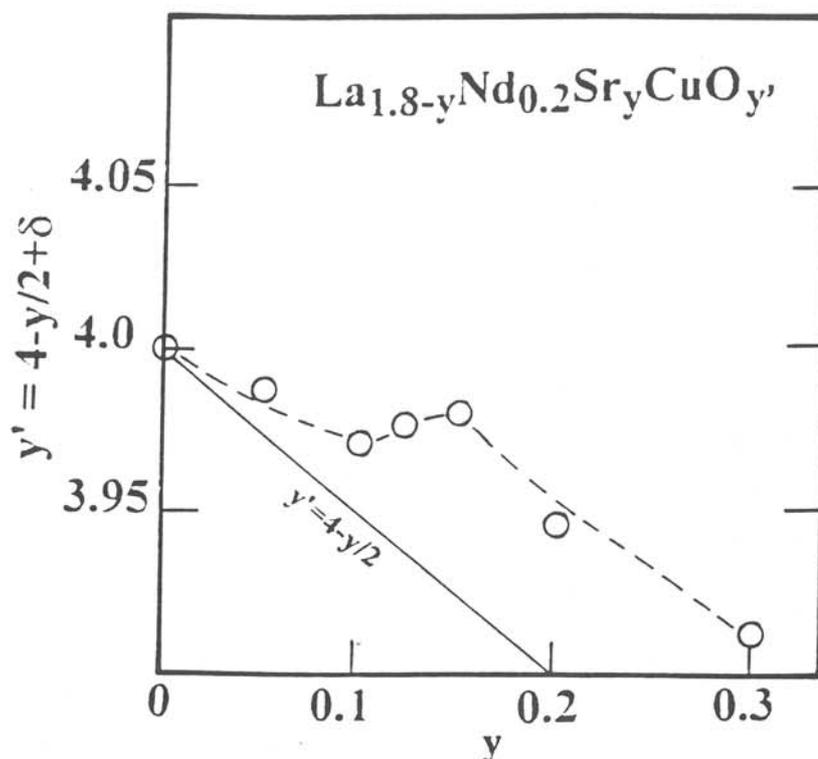


Fig.IV.25: Variation théorique et expérimentale de la teneur en oxygène dans les phases du système $\text{La}_{1.8-y}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$.

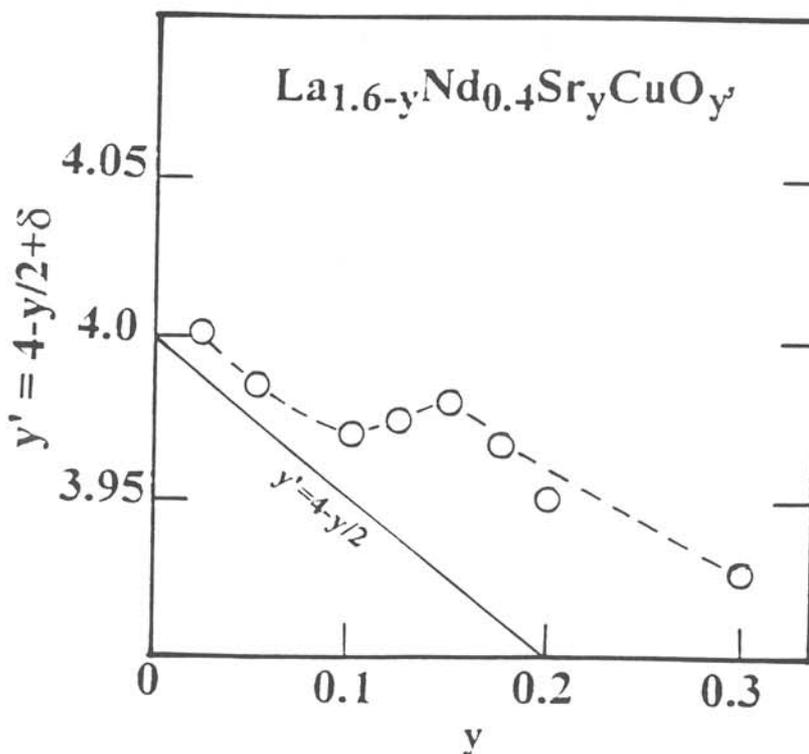


Fig.IV.26: Variation théorique et expérimentale de la teneur en oxygène dans les phases du système $\text{La}_{1.6-y}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$.

IV.3.2.b Influence de la fluoration

Des échantillons pulvérulents du système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ avec $x=0.2$ et 0.4 ont été traités sous fluor pendant 20 h à $T_{\text{F}_2} = 180^\circ\text{C}$ et $P_{\text{F}_2} = 1.3$ bar. La variation de la prise de masse en fonction du taux de Sr est représentée à la figure IV.27. Pour les faibles taux ($y \leq 0.10$), la prise de masse observée est voisine de 1 % et n'est donc pas négligeable.

Pour $0.10 < y \leq 0.20$, la prise de masse diminue avec le taux de Sr. Enfin pour $y > 0.20$, $\Delta m/m$ réaugmente. La fluoration gazeuse est basée sur la compétition entre l'insertion d'espèces anioniques dans le composé de départ et sa décomposition. L'équilibre thermodynamique est donc fonction de la composition. Pour les taux riches en Sr, la décomposition l'emporte sur l'insertion d'espèces anioniques comme le confirment d'ailleurs les spectres de diffraction X.

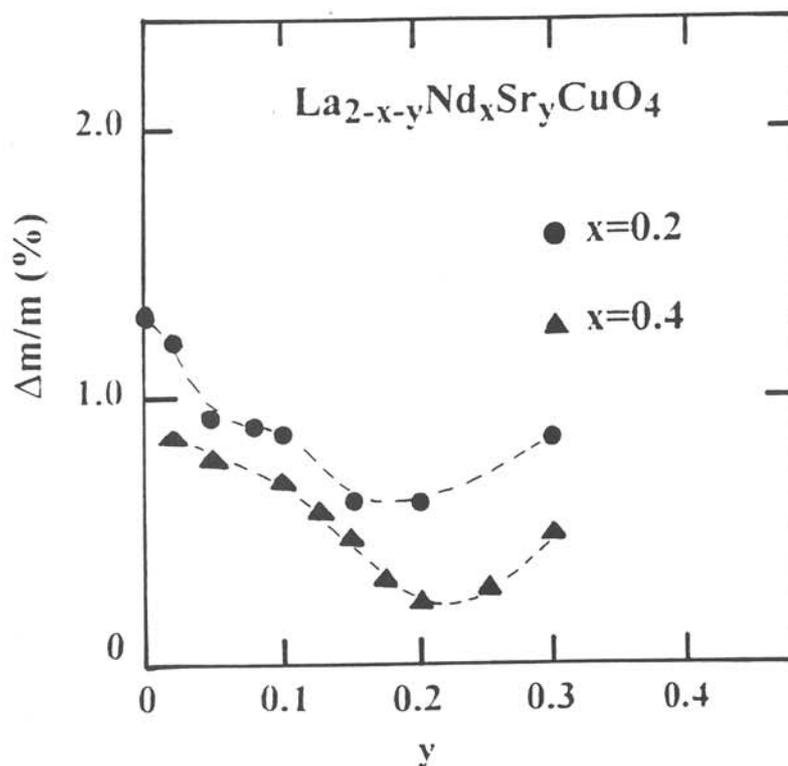


Fig.IV.27: Variation de la prise de masse $\Delta m/m$ (%) en fonction de la teneur en Sr des solutions solides $\text{La}_{1.8-y}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1.6-y}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$.

Les dosages chimiques par sel de Mohr réalisés sur ces mêmes échantillons montrent une augmentation du taux de Cu^{3+} après traitement sous fluor (Tab.IV.7). Tous les composés deviennent supraconducteurs après fluoration. Il semblerait qu'un taux minimal $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ voisin de 4% soit nécessaire pour faire apparaître la supraconductivité dans ces phases.

x	y	$\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ (%)	x	y	$\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ (%)	
0.2	0.02	a)	0.4	0.02	a)	2.0
		b)			b)	9.6
	0.05	a)		a)	2.0	
		b)		b)	7.0	
	0.10	a)		a)	4.0	
		b)		b)	7.8	
	0.125	a)		a)	7.3	
		b)		b)	11.7	
	0.15	a)		a)	11.0	
		b)		b)	14.0	
	0.20	a)		a)	9.8	
		b)		b)	12.4	

Tab.IV.7: Taux de $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ déterminé par dosage de sel de Mohr des solutions solides $\text{La}_{1.8-y}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1.6-y}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ avant fluoration (a) et après fluoration (b).

IV.3.3 Propriétés physiques

IV.3.3.a Propriétés magnétiques

IV.3.3.a.1 Influence des substitutions cationiques dans le système $La_{2-x-y}Nd_xSr_yCuO_4$

Pour les faibles taux de strontium ($y \leq 0.05$) et quelle que soit la composition en Nd^{3+} , les composés ne sont pas supraconducteurs.

Pour les faibles taux de Nd^{3+} ($0 \leq x \leq 0.4$), le domaine d'existence des phases supraconductrices s'étend pour $0.08 \leq y \leq 0.25$. La variation de la température critique en fonction du taux de Sr^{2+} pour un taux de néodyme fixé présente toutefois quelques anomalies vraisemblablement liées à des transitions structurales à basse température (Fig.IV.28).

Pour $x=0.6$, le domaine d'existence des phases supraconductrices est relativement restreint. Ainsi plus le taux de Nd est élevé, plus le domaine d'existence des phases supraconductrices diminue. La figure IV.29.a représente la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés $La_{1.9-x}Nd_xSr_{0.1}CuO_4$. Pour $x=0.6$, aucun signal diamagnétique n'a été mis en évidence à 6K et seulement un signal paramagnétique dû aux ions Nd^{3+} a été mesuré (Tab.IV.8).

x		T_{onset} (K)	T_{dia} (K)	χ_g (6K) (10^{-3} uem/g)
0	a)	32.5	32	-0.55
	b)	37	36	-0.60
0.2	a)	27	25	-0.31
	b)	30	28	-0.60
0.4	a)	20	13	-0.05
	b)	29	25	-0.79
0.6	a)	-	-	+0.09
	b)	25	21	-0.54
0.8	a)	-	-	+0.13
	b)	-	-	+0.14

Tab.IV.8: Données magnétiques relatives aux oxydes $La_{1.9-x}Nd_xSr_{0.1}CuO_4$ non traités (a) et fluorés (b) sous fluor gazeux.

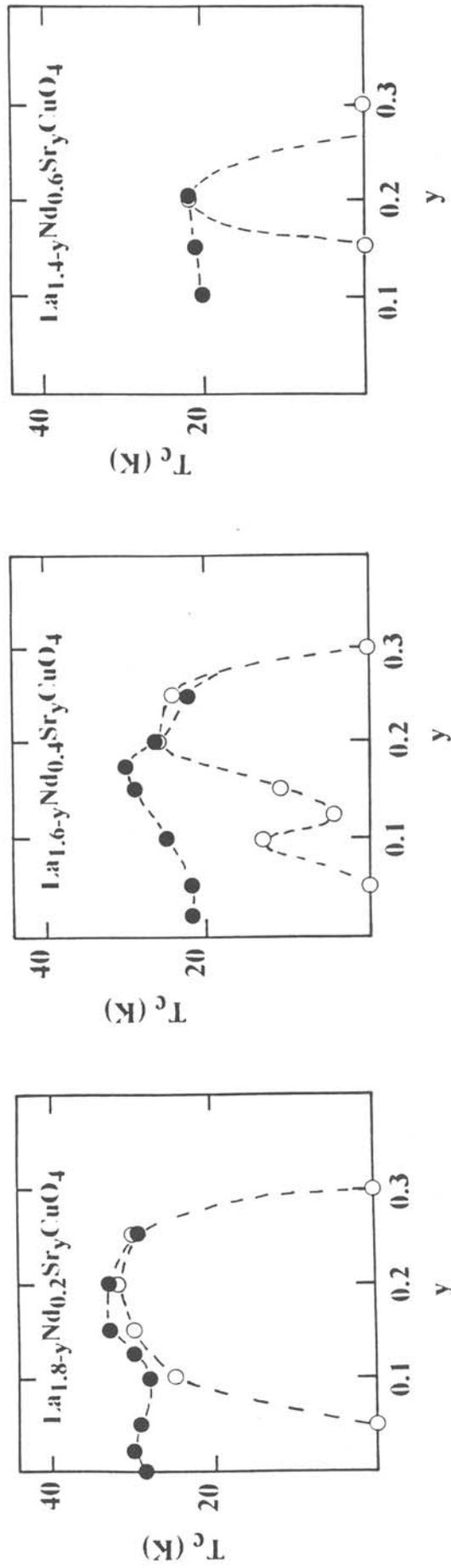


Fig.IV.28: Variation de la température critique en fonction du taux de strontium pour diverses compositions en néodyme.

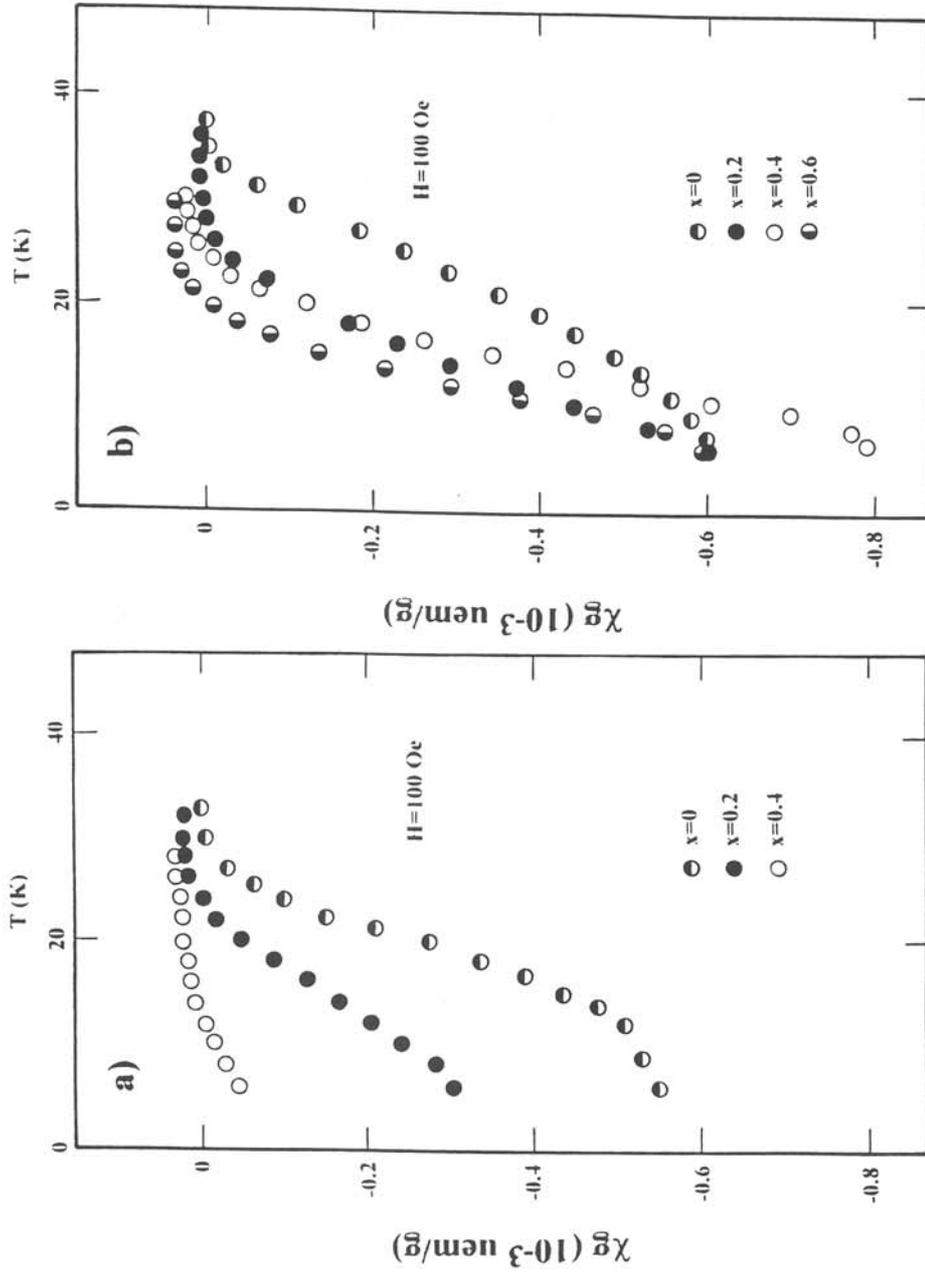


Fig.IV.29: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{La}_{1.9-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ non traité (a) et fluoré (b).

IV.3.3.a.2 Influence de la fluoration

Le traitement de fluoration permet d'étendre le domaine d'existence de la supraconductivité de ces phases (Fig.IV.29.b). A titre d'exemple, la figure IV.30 représente la variation de la température critique en fonction du taux de Nd^{3+} pour $y=0.10$. Pour $y \leq 0.15$, tous les composés sont supraconducteurs après traitement et la température critique est améliorée (Tab.IV.9). Pour $y=0.20$, aucune modification de la température de transition n'est décelée par mesures magnétiques (Fig.IV.31), seule une augmentation de la susceptibilité magnétique à 6K est observée (Fig.IV.32).

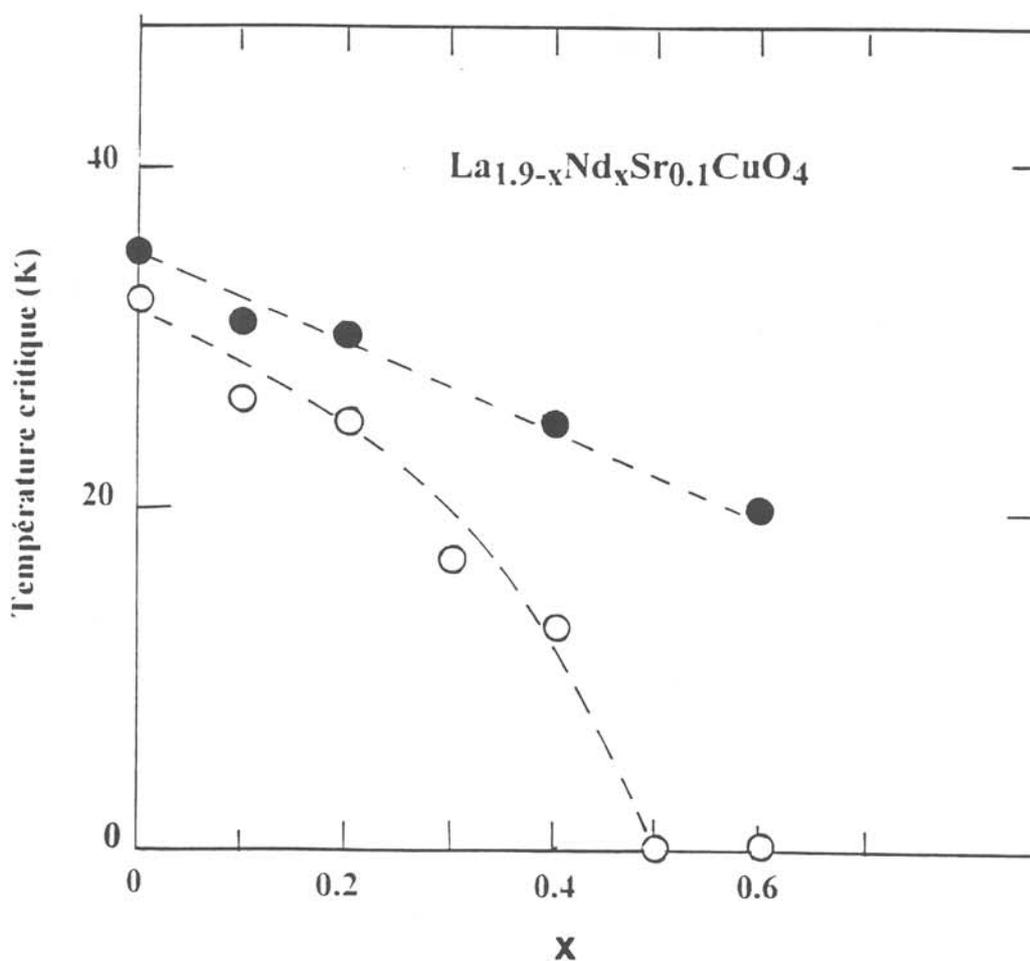


Fig.IV.30: Variation de la température critique en fonction du taux de néodyme.

y		T _{onset} (K)	T _{dia} (K)	χ _g (6K) (10 ⁻³ uem/g)
0.02	a)	-	-	+0.096
	b)	27	22	-0.31
0.05	a)	-	-	+0.092
	b)	26	22	-0.32
0.10	a)	20	13	-0.05
	b)	29	25	-0.79
0.125	a)	20	4	-0.01
	b)	28	24	-0.85
0.15	a)	16	11	-0.06
	b)	33	29	-0.73
0.20	a)	28	26	-1.04
	b)	28	26	-1.42
0.30	a)	-	-	+0.08
	b)	-	-	+0.08

Tab.IV.9: Propriétés physiques de la solution solide $\text{La}_{1.6-y}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ déterminées par mesures magnétiques avant fluoration (a) et après fluoration (b).

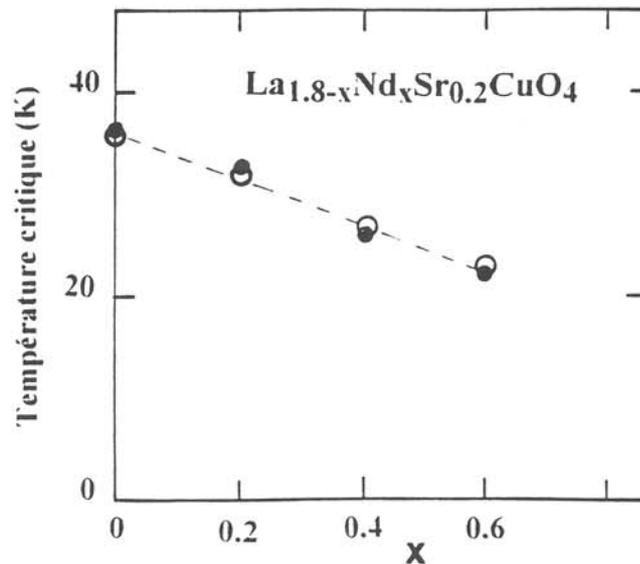


Fig.IV.31: Variation de la température critique en fonction du taux de Nd.

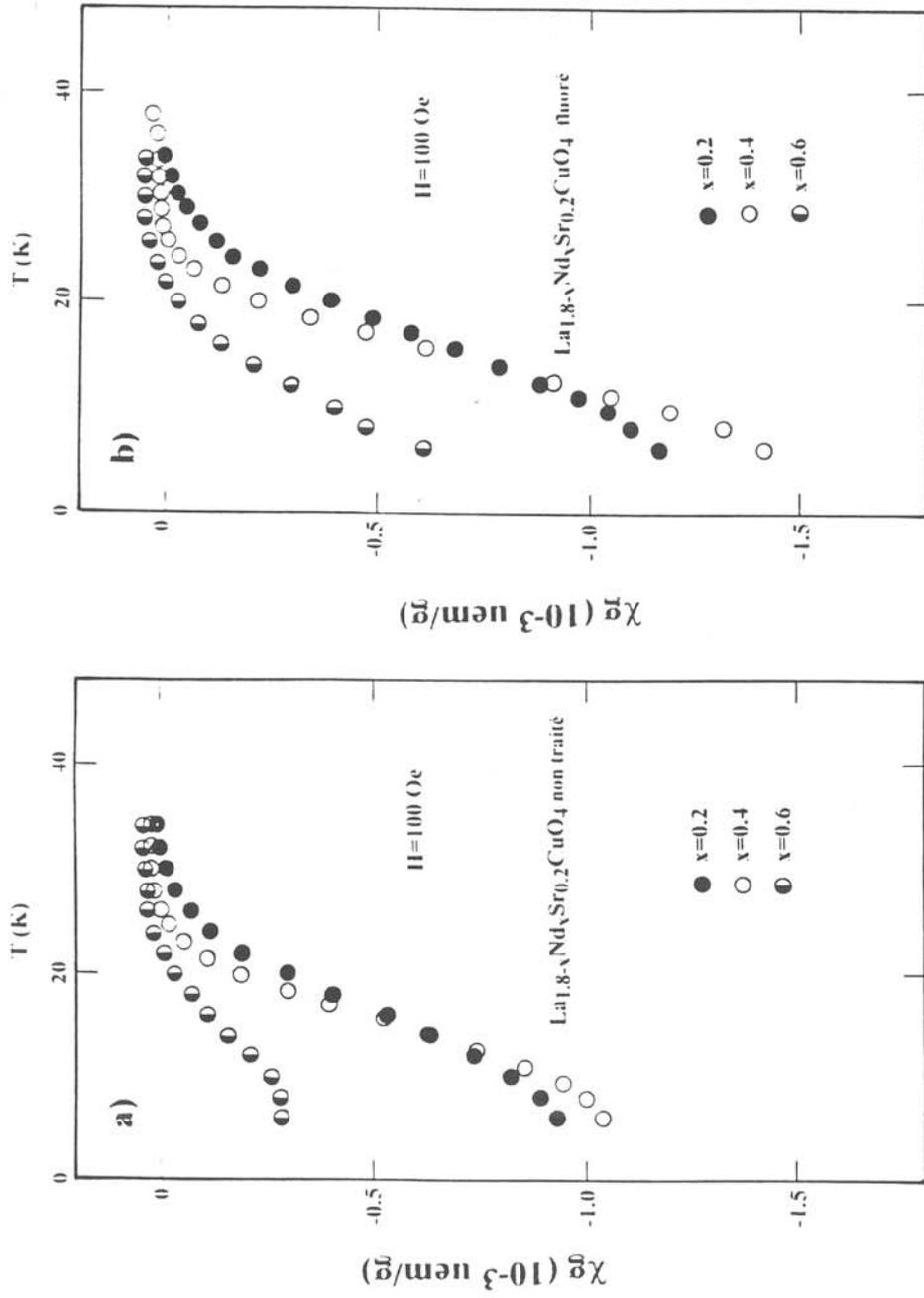


Fig.IV.32: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de quelques composés $\text{La}_{1.8-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ non traités (a) et fluorés (b).

IV.3.3 b Propriétés électriques

IV.3.3.b.1 *Influence des substitutions cationiques dans le système $La_{2-x-y}Nd_xSr_yCuO_4$*

Pour les échantillons faiblement dopés ($y \leq 0.08$), la substitution de Nd à La ne modifie en rien les propriétés électriques du matériau (Fig.IV.33). Tous les composés présentent un caractère semiconducteur. Pour $y \geq 0.10$, la substitution de Nd à La conduit à l'apparition d'un minimum sur les courbes de résistivité. Ce "minimum" peut être associé à l'apparition d'une transition structurale à basse température. La figure IV.34 représente la variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour un taux de Sr^{2+} : $y=0.10$. Dans un premier temps, la résistivité électrique diminue avec la température pour atteindre un minimum vers 80-90K, réaugmente jusqu'à 30-40K pour chuter brutalement à basse température. Le large minimum observé se déplace vers les températures élevées avec l'augmentation de la concentration en Nd (Fig.IV.34). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Büchner et al. pour $y=0.15$ [23].

IV.3.3.b.2 *Influence de la fluoration*

Des céramiques, frittées à 1150°C et présentant une compacité de l'ordre de 75%, ont été traitées sous fluor à $T_{F_2}=180^\circ C$ et $P_{F_2} = 6$ bar.

Dans le système $La_{2-x-y}Nd_xSr_yCuO_4$ étudié, les composés deviennent tous supraconducteurs après traitement. Au-dessus de la température de transition, les échantillons présentent un caractère métallique comme le montrent par exemple les figures IV.33, 34 et 35. Le minimum observé sur la courbe de résistivité électrique pour les échantillons non traités disparaît après fluoration. Ces résultats suggèrent que le traitement de fluoration supprime la transition structurale observée à basse température, comme c'est le cas pour le système $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [35].

Le traitement sous fluor des céramiques de $La_{2-x-y}Nd_xSr_yCuO_4$ conduit au-dessus de la température critique à une diminution de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique (Figs.IV.35 et 36) par rapport aux échantillons non traités (Tab.IV.10). Le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique dépendent tous deux du niveau de Fermi qui lui-même dépend de la densité de porteurs. Nous pouvons donc supposer que le traitement de fluoration modifie considérablement la densité de

charges dans les céramiques étudiées. Ainsi l'effet du fluor peut être comparé à l'effet de la substitution du baryum au lanthane pour des taux optimaux ($y=0.15$) [35].

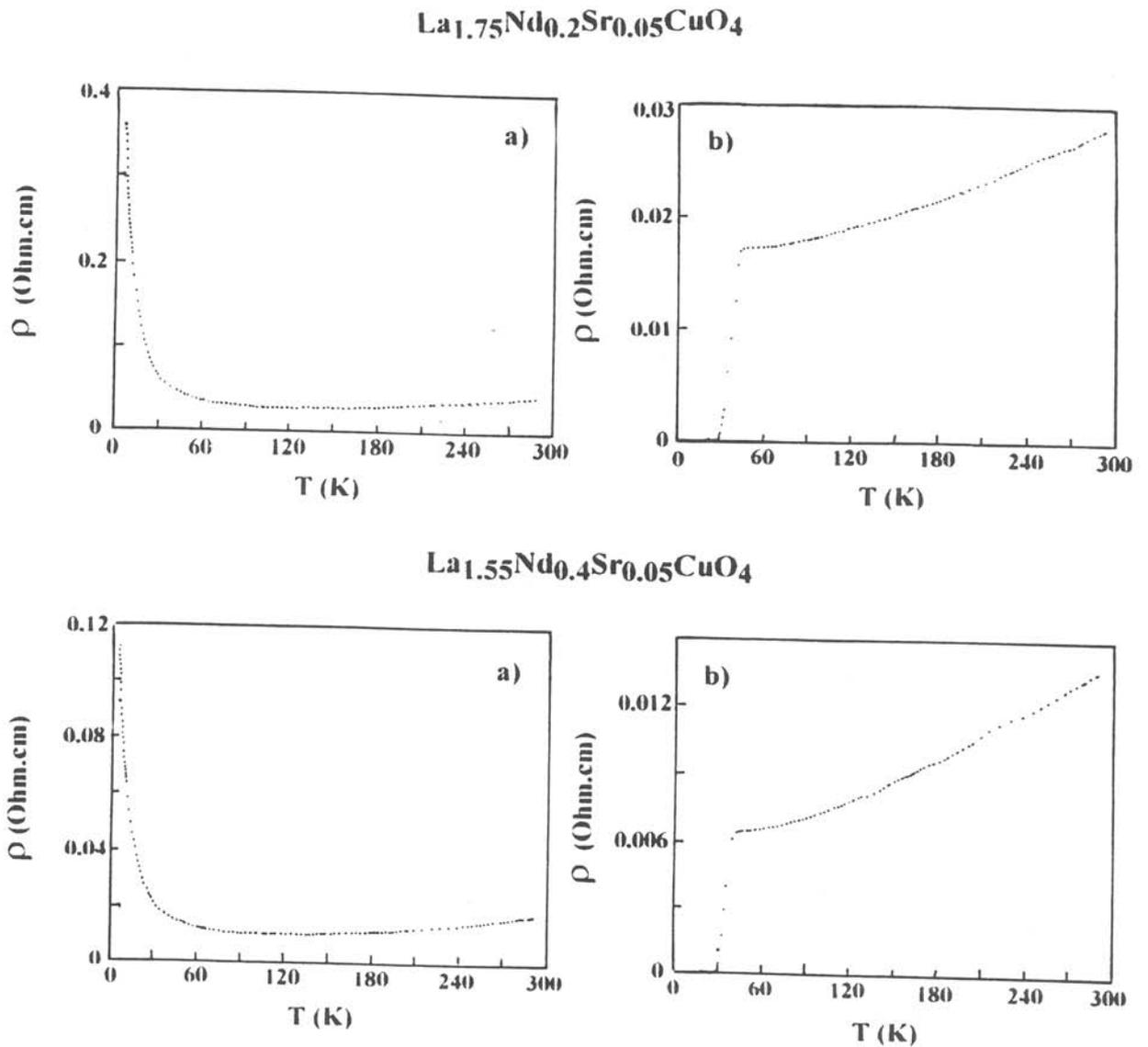


Fig.IV.33: Variation thermique de la résistivité électrique des composés $La_{1.95-x}Nd_xSr_{0.05}CuO_4$ ($x=0.2$ et 0.4) non traités (a) et fluorés (b).

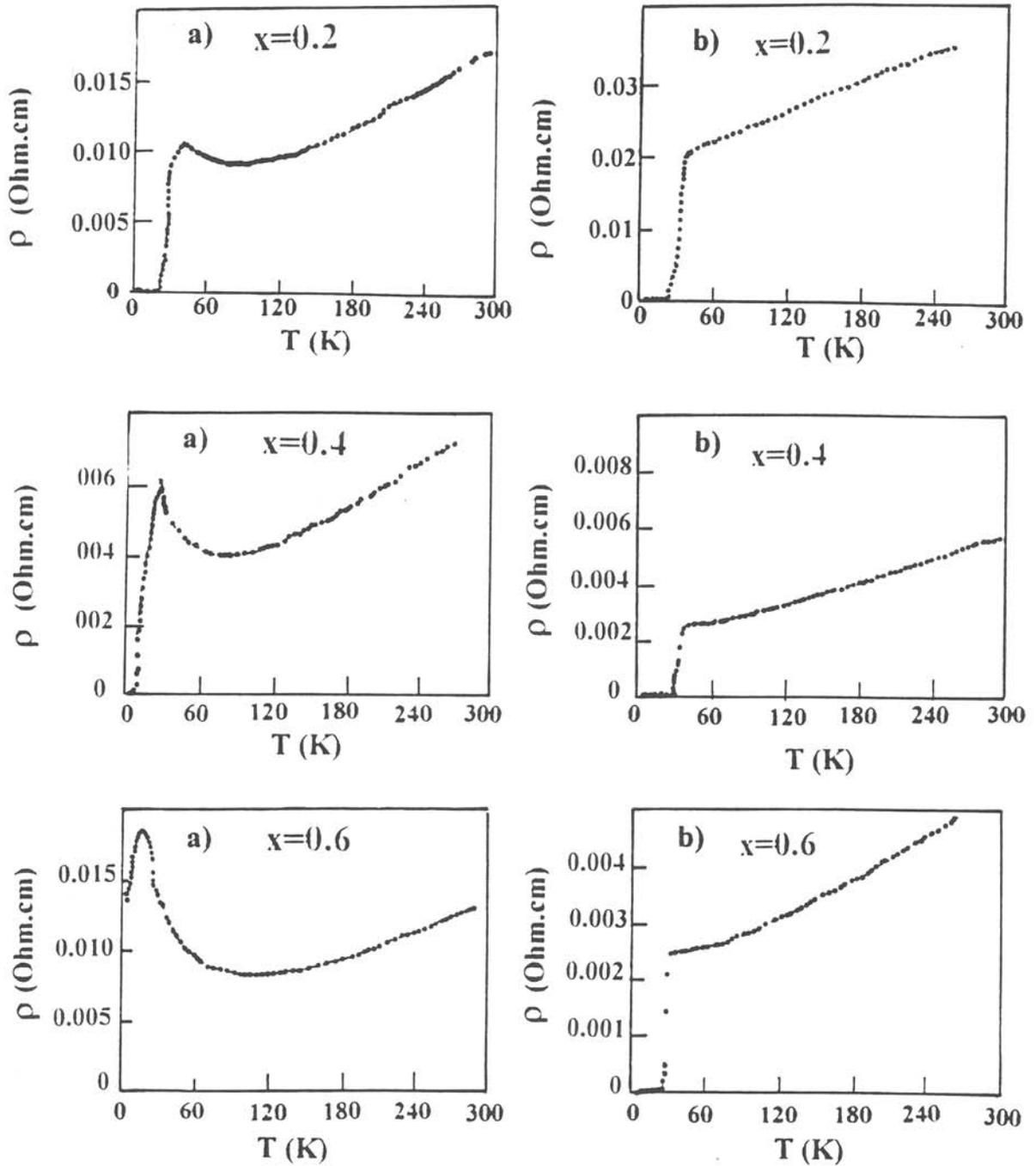


Fig.IV.34: Variation thermique de la résistivité électrique des composés $\text{La}_{1.9-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ ($x=0.2, 0.4$ et 0.6) non traités (a) et fluorés (b).

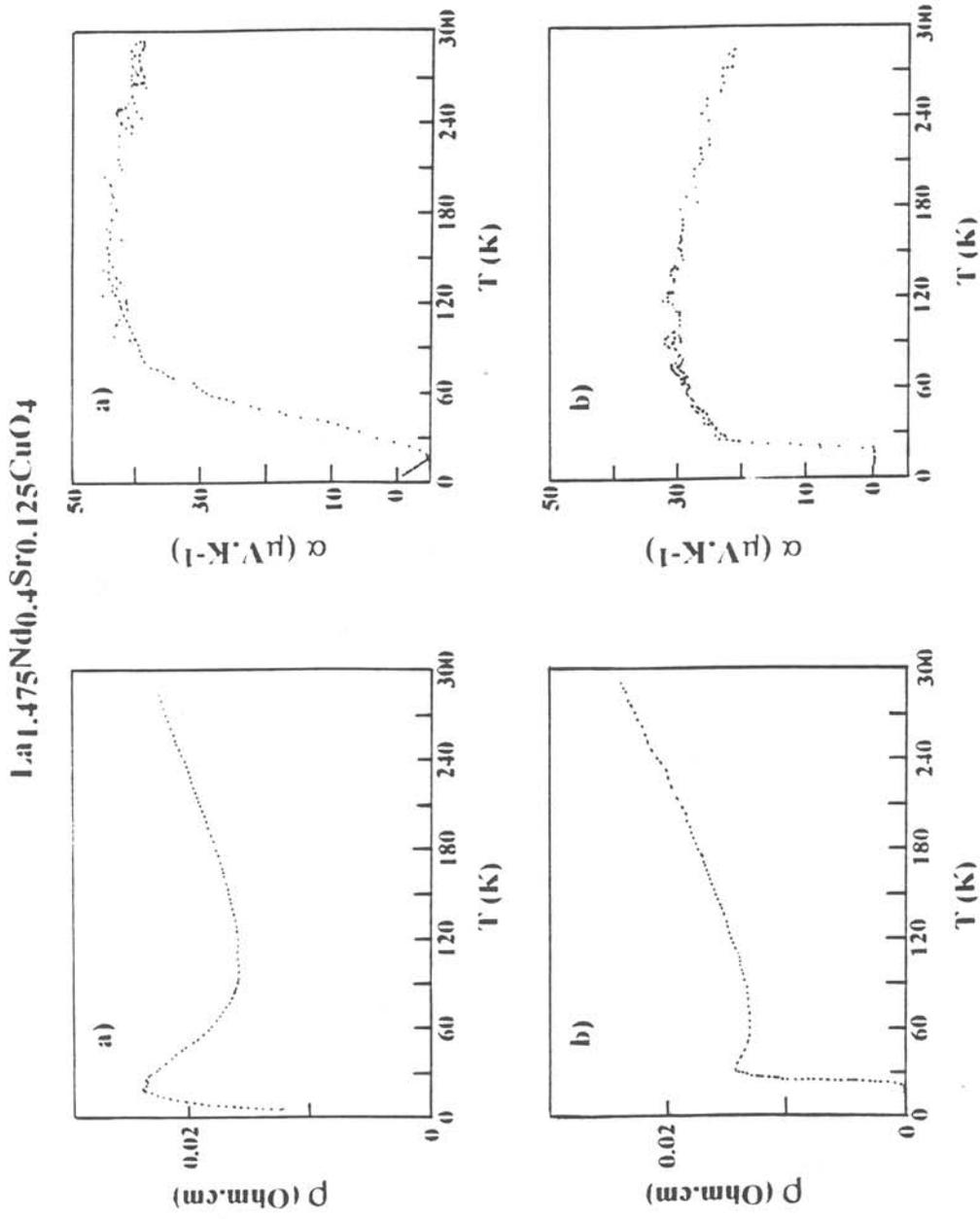


Fig.IV.35: Variation thermique de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique de La_{1.475}Nd_{0.4}Sr_{0.125}CuO₄ non traité (a) et fluoré (b).

y		$T_{\rho \text{ min}}$ (K)	T_{onset} (K)	$T_{\rho=0}$ (K)	ρ_{300K} (m Ω .cm)	$\frac{\rho_{300K}}{\rho_{100K}}$
0.05	a)	-	-	-	17.11	1.68
	b)	-	43	30	13.6	1.85
0.10	a)	79	30	8.5	7.7	1.925
	b)	-	40	26.5	5.8	1.93
0.125	a)	90			14.0	1.65
	b)	-			10.9	1.82
0.15	a)	80	32	12	4.4	2.07
	b)	-	40	26.5	3.0	2.25
0.20	a)	-	30	20	3.6	1.96
	b)	-	30	16	4.05	2.22
0.30	a)	-	-	-	1.97	2.87
	b)	-	-	-	1.19	3.20

Tab.IV.10: Données électriques relatives aux oxydes $\text{La}_{1.6-y}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ non traités (a) ou traités (b) sous fluor gazeux.

Pour les riches taux en strontium, $y \geq 0.20$, la résistivité électrique n'est pas améliorée par le traitement de fluoration. Seule une dégradation du matériau est observée, dégradation due à la formation de fluorures ou d'oxyfluorures à la surface des grains et conduisant à une mauvaise percolation au niveau des joints de grains (Fig.IV.36 et 37). La valeur du pouvoir thermoélectrique à 300K est quant à elle abaissée (Fig.IV.36).

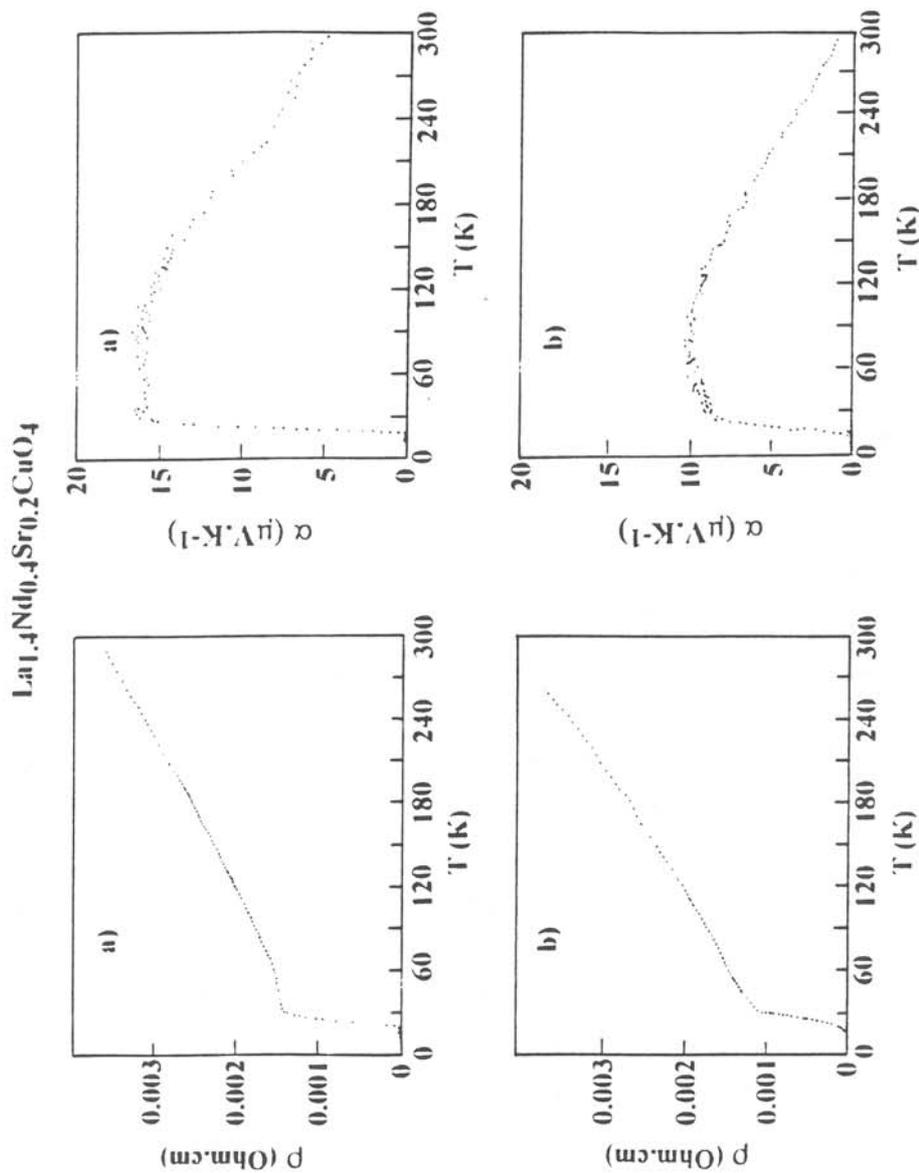


Fig.IV.36: Variation thermique de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique de $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ non traité (a) et fluoré (b).

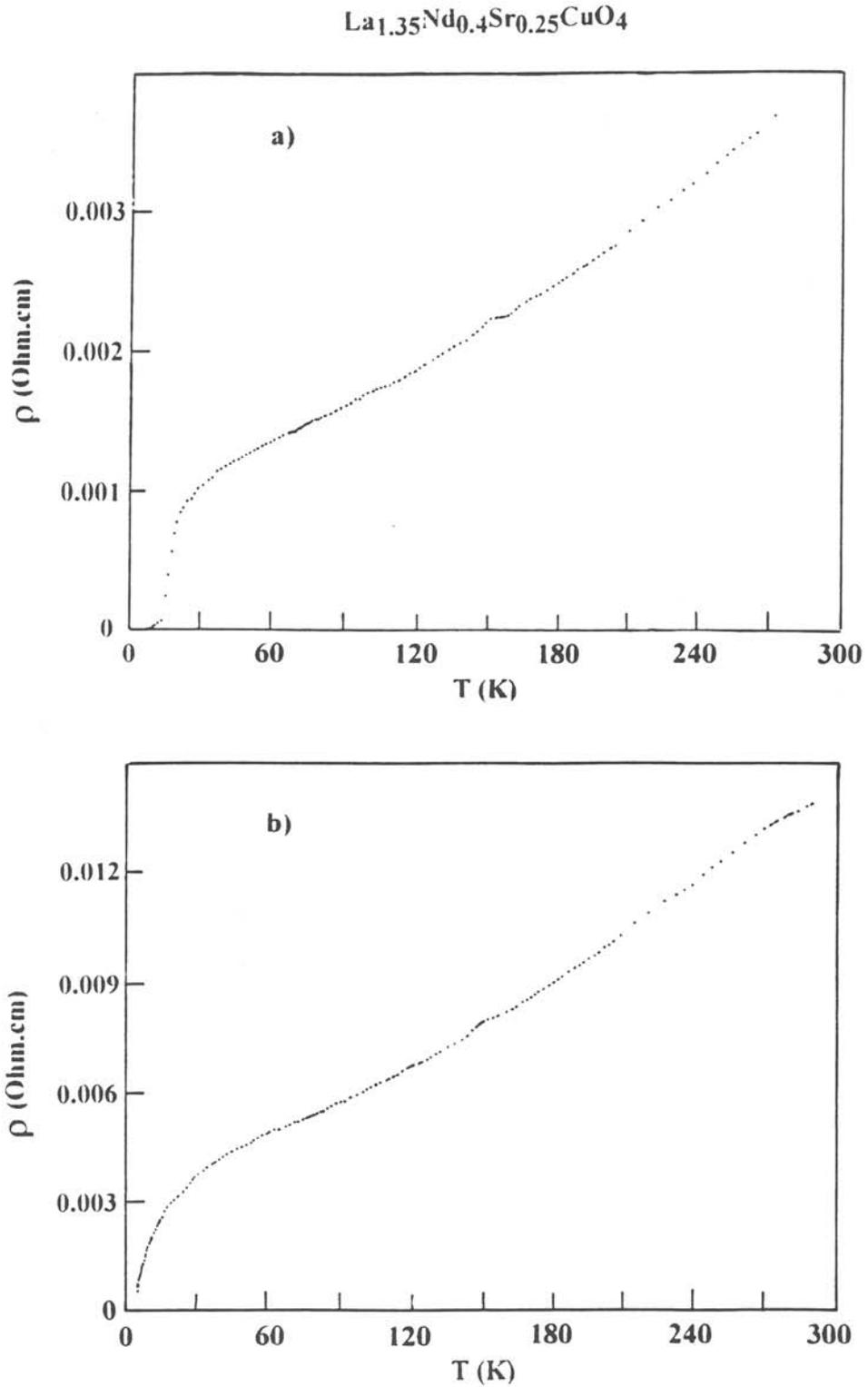


Fig.IV.37: variation thermique de la résistivité électrique de $\text{La}_{1.35}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_4$ non traité (a) et fluoré (b).

IV.3.4 Conclusions

Le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ présente à température ambiante différentes symétries (orthorhombique ou quadratique), selon la composition en Nd ou en Sr. Plus la concentration en Sr augmente, plus le domaine d'existence de la phase quadratique augmente, dû à l'effet de taille de Sr qui permet d'augmenter le facteur de tolérance t en relâchant la tension dans les couches $((\text{La}, \text{Nd}, \text{Sr})\text{O})$. L'intercalation du fluor entre les couches (LaO) permet de renforcer cette tendance et d'étendre le domaine d'existence de la phase T.

Les propriétés supraconductrices des différents matériaux ont été étudiées sur la base des données magnétiques et électriques. Pour $0.10 \leq y \leq 0.15$, la température critique décroît rapidement lorsque la concentration en néodyme augmente; ceci peut être lié à l'apparition d'une transition structurale à basse température qui détruit la supraconductivité. Là encore, l'intercalation du fluor dans les matériaux permet de restaurer la supraconductivité de coeur dans tout le domaine d'existence des phases T ou T/O. Pour les concentrations plus riches en Sr, $y \geq 0.20$, malgré l'apparition d'une phase quadratique à basse température, les composés sont supraconducteurs. Cependant il semble malgré tout que la disparition de la supraconductivité dans la solution solide $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ soit étroitement liée à l'apparition de la transition structurale $\text{LTO} \rightarrow \text{LTT}$ à basse température.

IV.4 TRANSITIONS DE PHASES STRUCTURALES DANS LES SYSTEMES DE TYPE K_2NiF_4

IV.4.1 Fonction d'énergie libre

Sur la base de la théorie de Landau, plusieurs fonctions d'énergie libre ont été proposées pour les systèmes dopés de La_2CuO_4 [15, 18, 36]. En particulier, la fonction formulée par Ishibashi reproduit les traits essentiels du diagramme de phase de $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [36]. En effet, certains termes de cette fonction dépendent du taux de Ba (x) substitué au La. Sur ces considérations, nous avons examiné l'influence du dopage sur les transitions structurales $(HTT) \Leftrightarrow (LTO) \Leftrightarrow (LTT)$ dans les systèmes dérivant de La_2CuO_4 [37].

Les structures HTT, LTO et LTT peuvent être conventionnellement décrites à l'aide de deux paramètres de rotation des octaèdres CuO_6 allongés Q_1 et Q_2 (Fig.IV.38): la structure HTT est caractérisée par $Q_1^2 = Q_2^2 = 0$, la structure LTO par $Q_1^2 = 0$ et $Q_2^2 = 0$ ou $Q_1^2 = 0$ et $Q_2^2 \neq 0$ et la structure LTT par $Q_1^2 = Q_2^2 \neq 0$.

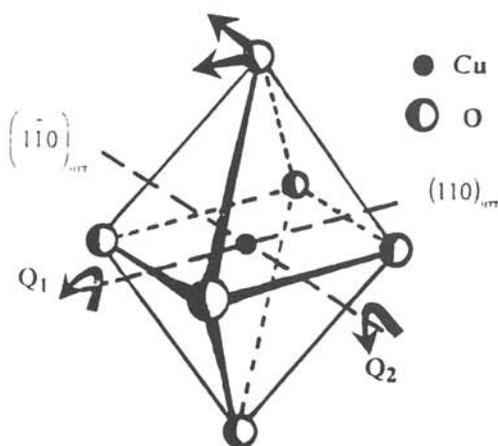


Fig.IV.38: Paramètres Q_1 et Q_2 décrivant la rotation des octaèdres CuO_6 .

Avec ces conditions de distorsion, la fonction d'Ishibashi de $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ peut s'écrire:

$$F = \frac{A}{2}(Q_1^2 + Q_2^2) + \frac{\beta}{4}(Q_1^2 + Q_2^2) + \frac{\delta}{2}Q_1^2 Q_2^2 - \frac{\epsilon}{4}(Q_1^2 - Q_2^2) + \frac{\eta}{6}(Q_1^2 - Q_2^2)(Q_1^2 + Q_2^2) \quad (1)$$

où β , ϵ et η sont des constantes positives. L'équation (1) prédit les transitions successives $HTT \rightarrow LTO \rightarrow LTT$ quand $\delta + \epsilon > 2\beta - \epsilon > 0$ [36] et une transition directe $HTT \rightarrow LTT$ quand $2\beta - \epsilon > \epsilon + \delta > 0$. La dépendance du taux de dopage sur la

température de la transition structurale de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ est reproduite par les coefficients A et δ qui dépendent directement de x :

$$A = \alpha - \left(1 - \frac{x}{0.21}\right) \quad (2)$$

$$\delta = \left[-2 + \kappa \left(1 - \frac{x}{0.18}\right)\right] \varepsilon \quad (3)$$

où $\kappa > 0$. Dans l'équation (2), α représente la température réduite. La température de transition (HTT \rightarrow LTO), T_{d1} est donnée par la valeur pour laquelle le coefficient A s'annule [36], si bien que $T_{d1} = 1 - \frac{x}{0.21}$. ($T_{d1} = 1$ correspond à 533K, T_{d1} de La_2CuO_4).

Le terme $\frac{Q_1^2 Q_2^2}{2}$ de l'équation (1) change l'énergie relative entre les structures LTO et LTT. Comme le coefficient δ décroît quand x augmente, ce terme abaisse préférentiellement l'énergie de la structure LTT.

Le diagramme de phase prédit par Ishibashi pour $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ est représenté à la figure IV.39.

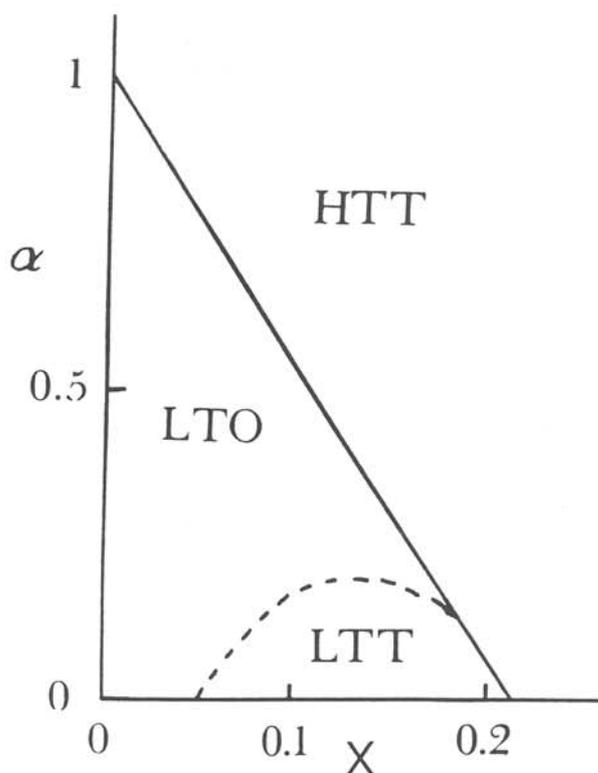


Fig.IV.39: Diagramme de phase de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ proposé par Ishibashi [36].

IV.4.2 Considérations microscopiques

La structure d'oxydes A_2BO_4 de type K_2NiF_4 peut être interprétée comme l'intercroissance de blocs de type (AO) et de couches de type perovskite [38]. Pour chaque octaèdre BO_6 de A_2BO_4 , les quatre atomes d'oxygène ($O_{\text{éq}}$) appartiennent aux couches (BO_2) et les deux atomes d'oxygène apicaux (O_{ax}) appartiennent aux couches (AO). L'apparition d'une structure LTO dans A_2BO_4 est expliquée en termes de contraintes entre les blocs (AO) et les couches perovskites [4, 39]. Dans la structure HTT, la distance A-O définie par d_{A-O} est reliée avec la distance d_{B-O} par $d_{A-O} = \sqrt{2} d_{B-O}$. Cette distance A-O est plus grande que celle définie par la somme des rayons ioniques $r_A + r_O$. Donc, dans les couches type NaCl, les distances A-O ont la possibilité d'être plus courtes, ce qui conduit à une distorsion des couches (BO_2) entraînant une rotation des octaèdres BO_6 caractéristique des structures LTO et LTT [38]. L'extension des contraintes entre les blocs type NaCl et perovskite peut être approchée en première approximation par le facteur de tolérance t [4, 40] comme nous l'avons vu au §.III.1.

Dans le système $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($A=La, Ba$), les distances dans les plans CuO (d_{B-O}) diminuent quand x augmente [38]. La moyenne de la taille des cations $\left[\left(1 - \frac{x}{2}\right) r_{La^{3+}} + \frac{x}{2} r_{Ba^{2+}} \right]$ augmente quand x augmente car l'ion Ba^{2+} est plus gros que l'ion La^{3+} [1], ce qui contribue à augmenter t avec x . La tendance des courtes distances A-O est réduite quand x augmente, si bien que T_{d1} de $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ est abaissée [15, 40]. Pour les mêmes raisons, T_{d1} de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ est abaissée avec x , l'ion Sr^{2+} étant plus gros que l'ion La^{3+} . Par contre le facteur de tolérance du système $La_{1.875-x}Ba_{0.125}Sr_xCuO_4$ doit diminuer avec x car Sr^{2+} est plus petit que Ba^{2+} , si bien que T_{d1} doit augmenter avec le taux de Sr^{2+} . Pour les mêmes raisons, T_{d1} de $La_{1.875-x}Nd_xSr_{0.125}CuO_4$ doit augmenter avec x car l'ion Nd^{3+} est plus petit que l'ion La^{3+} . De la même manière, T_{d1} de $La_{1.6-y}Nd_{0.4}Sr_yCuO_4$ doit diminuer avec y car c'est le même cas que $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Une étude par diffraction X à haute température réalisée en chambre Guinier-Simon sur des échantillons de composition variable en x et y nous a permis de vérifier expérimentalement ces hypothèses.

Cependant le facteur de tolérance discuté ci-dessus est un effet moyen. En fonction de x , la température de transition T_{d2} LTO \rightarrow LTT de $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ a la forme d'une coupole (Fig.IV.40). Cela ne peut pas s'expliquer selon les termes de facteur de tolérance; nous devons considérer un effet local associé au Ba^{2+} . Comme nous l'avons dit précédemment, une diminution du terme $\frac{Q_1^2 Q_2^2}{2}$ stabilise préférentiellement la structure LTT donc augmente T_{d2} . Puisque Ba^{2+} est plus gros

gros que La^{3+} , le dopage de Ba^{2+} dans les couches LaO type NaCl devrait repousser les atomes d'oxygène environnant de manière isotrope. Cette "pression locale" renforce la tendance pour toutes les distances LaO entourant Ba^{2+} à être plus courtes (Fig.IV.40.a). Une structure LTO de A_2BO_4 est caractérisée par des distances A-O courtes anisotropes et une structure LTT par des distances A-O courtes mais isotropes. En conséquence, l'effet de la pression locale du Ba^{2+} est compatible avec la formation d'une structure LTT. Le terme $\frac{Q_1^2 Q_2^2}{2}$ diminue quand x augmente, δ étant relié à x par l'équation (3).

La température de transition T_{d2} de la solution solide $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [18, 41] est plus basse que celle de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [14, 15]. Il semble que l'ion Sr^{2+} ne soit pas suffisamment gros pour induire une pression locale nécessaire pour la transition structurale LTO→LTT à haute température. Ceci explique pourquoi la température T_{d2} du système $\text{La}_{1.875-x}\text{Ba}_{0.125}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ diminue quand x augmente [42]. Lorsqu'un cation de plus petite taille, tel que Th^{4+} , est substitué à La dans les couches NaCl de La_2CuO_4 , l'hypothèse d'une contraction isotrope des distances Th-O n'est plus vraisemblable, les distances La-O étant alors beaucoup trop grandes. Une distorsion énergétiquement favorable serait alors un mouvement anisotrope des cations Th^{4+} (Fig.IV.40.b), ce qui est incompatible avec la formation d'une structure LTT à basse température. Ceci explique pourquoi la température de transition T_{d2} de $\text{La}_{1.98-x}\text{Th}_{0.02}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ est plus basse que celle de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [15, 17].

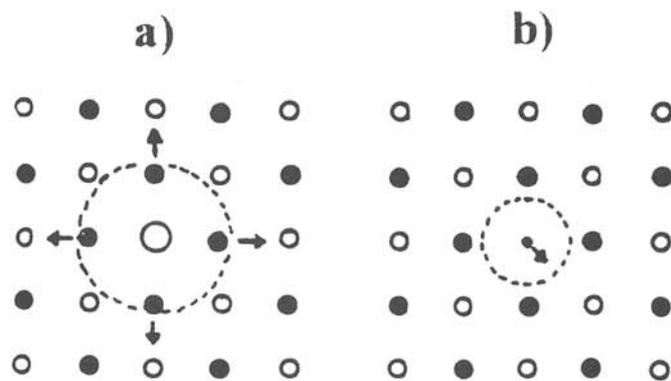


Fig.IV.40: Distorsion locale induite par dopage dans les couches de type NaCl de La_2CuO_4 ; (a) expansion isotrope autour du gros dopant Ba^{2+} ; (b) distorsion anisotrope autour d'un petit dopant Th^{4+} (\bullet : O^{2-} ; \circ : La^{3+}) [37].

Dans le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$, la structure LTT a été observée pour $x \geq 0.20$ et $y \approx 0.12$ [13, 18]. Bien que Nd^{3+} soit plus petit que La^{3+} , la taille des deux cations peut être considérée comme comparable [1], si bien que l'ion Nd^{3+} dans les couches NaCl ne peut pas subir une distorsion anisotropique décrite pour les petits cations tels que Th^{4+} (Fig.IV.40.b). L'ion Nd^{3+} , plus petit que La^{3+} , aiderait à accentuer la pression stérique locale de Sr^{2+} dans les couches LaO autorisant ainsi le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ à adopter une structure LTT pour une valeur critique de x et à des températures plus élevées que celles observées pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. T_{d2} de $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ augmente alors avec x pour y fixé et augmente avec y pour x fixé [18].

IV.4.3 Influence de la transition structurale LTO→LTT sur les propriétés supraconductrices des matériaux:

De nombreux auteurs ont relié la disparition de la supraconductivité dans le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ à l'apparition de la transition structurale LTO→LTT à basse température. Cependant il semble avant tout que la disparition de la supraconductivité soit étroitement liée à une densité de porteurs critique ($n = \frac{1}{8}$). Pour le composé $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$, T_{d2} est maximale pour une température critique minimale. De même la solution solide $\text{La}_{1.98-x}\text{Th}_{0.02}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ présente une température critique minimale pour $x = 0.145$ correspondant à une densité de porteurs $n = \frac{1}{8}$ [43].

Pour le système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$, la transition structurale directe LTO (Bmab) \Leftrightarrow LTT (P42/ncm) est seulement observée pour $x \geq 0.2$ et $y \approx 0.125$. Dans ce système-ci, plusieurs transitions successives peuvent être observées [23]:

- (1) $I4/mmm \Leftrightarrow \text{Bmab} \Leftrightarrow \text{Pccn}$
- (2) $I4/mmm \Leftrightarrow \text{Bmab} \Leftrightarrow \text{P42/ncm}$
- (3) $I4/mmm \Leftrightarrow \text{Bmab} \Leftrightarrow \text{Pccn} \Leftrightarrow \text{P42/ncm}$

Pour $y \leq 0.12$, les transitions successives $I4/mmm \Leftrightarrow \text{Bmab} \Leftrightarrow \text{Pccn} \Leftrightarrow \text{P42/ncm}$ ont été observées par Crawford et al. [18] et pour une composition fixe de trous, c'est à dire pour un taux de Sr (y) constant, la température critique diminue avec la séquence structurale LTO→Pccn→LTT (Fig.IV.41).

La solution solide obtenue pour $x = 0.4$, $\text{La}_{1.6-y}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$, présente un point triple dans le diagramme de phase (Fig.IV.42). La variation de la température critique

en fonction du taux de strontium révèle une anomalie pour $y=0.125$, soit une densité de porteurs $n=\frac{1}{8}$.

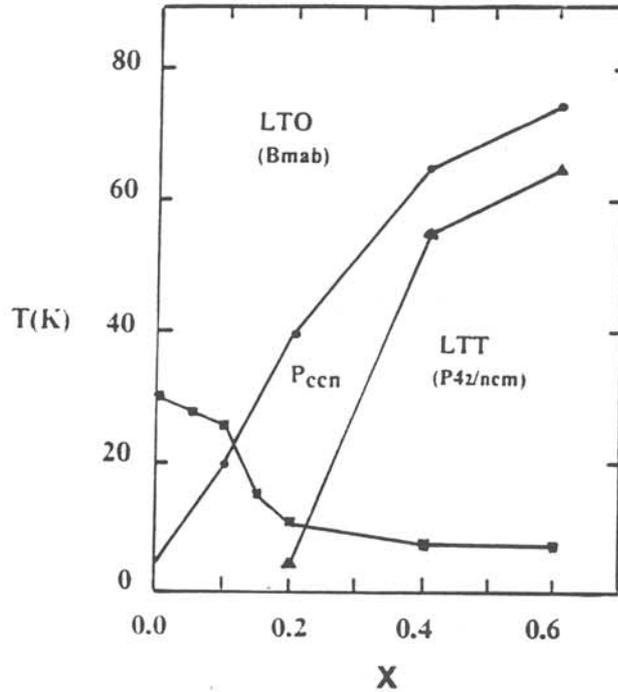


Fig.IV.41: Domaines de stabilité des phases présentes dans le système $\text{La}_{1.88-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ déterminés par rayonnement synchrotron et diffraction des neutrons d'après Crawford et al. [18].

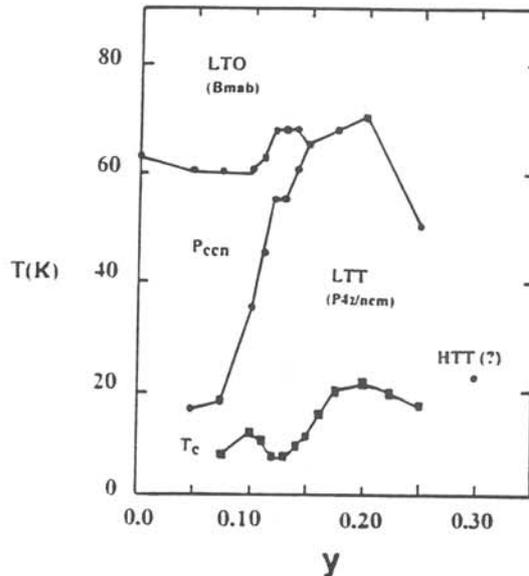


Fig.IV.42: Domaines de stabilité des phases présentes dans le système $\text{La}_{1.6-y}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ déterminés par rayonnement synchrotron et diffraction des neutrons d'après Crawford et al. [18].

Enfin, la variation de la température critique en fonction de la composition en Sr montre clairement la présence de la supraconductivité de bulk pour $y=0.2$ malgré l'existence d'une phase quadratique à basse température (Fig.IV.43). La figure IV.44 représente la variation des spectres de diffraction X en fonction de la température du composé $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ supraconducteur.

D'après les résultats obtenus, il semble que la transition structurale LTO→LTT couplée à une densité de porteurs critique soit à l'origine de la disparition de la supraconductivité pour les faibles teneurs en strontium $y \leq 0.15$. Par contre, pour les compositions plus riches en strontium, $y=0.20$, malgré l'apparition d'une phase quadratique à basse température, les propriétés supraconductrices du matériau ne semblent pas être affectées.

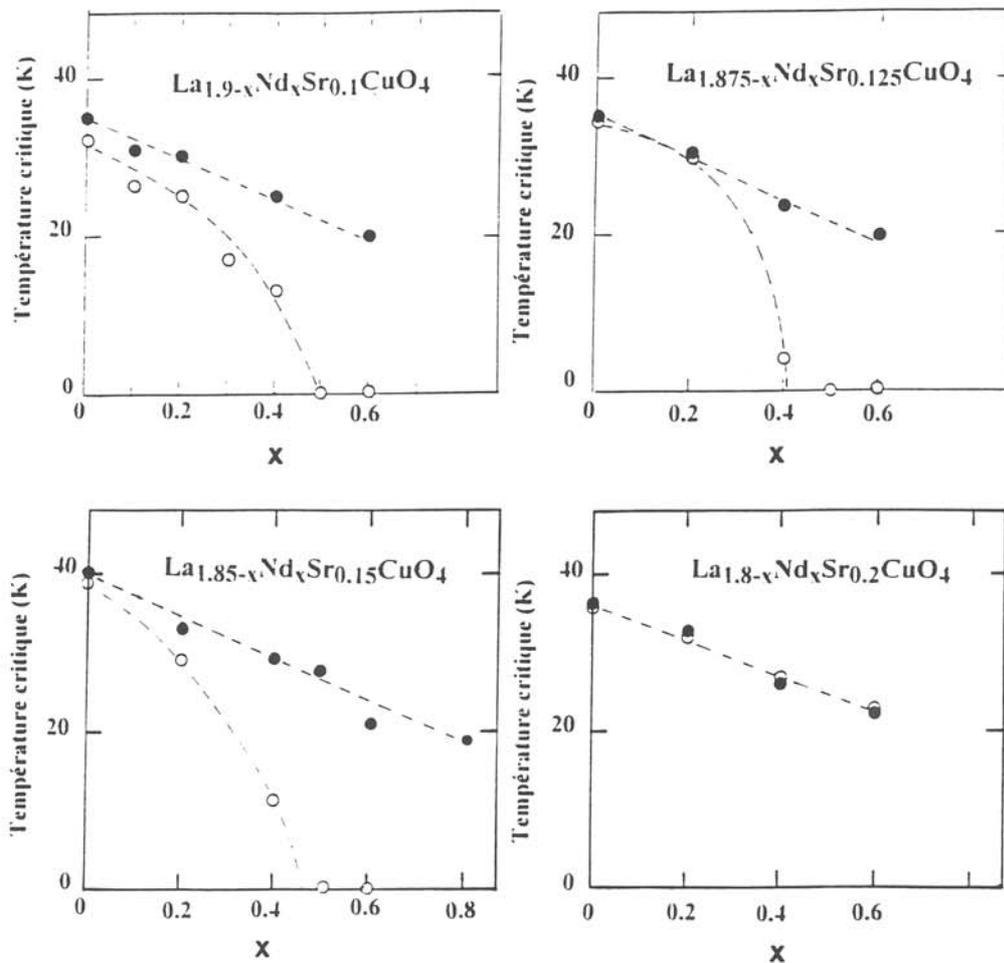


Fig.IV.43: Variation de la température critique pour diverses séries $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$.

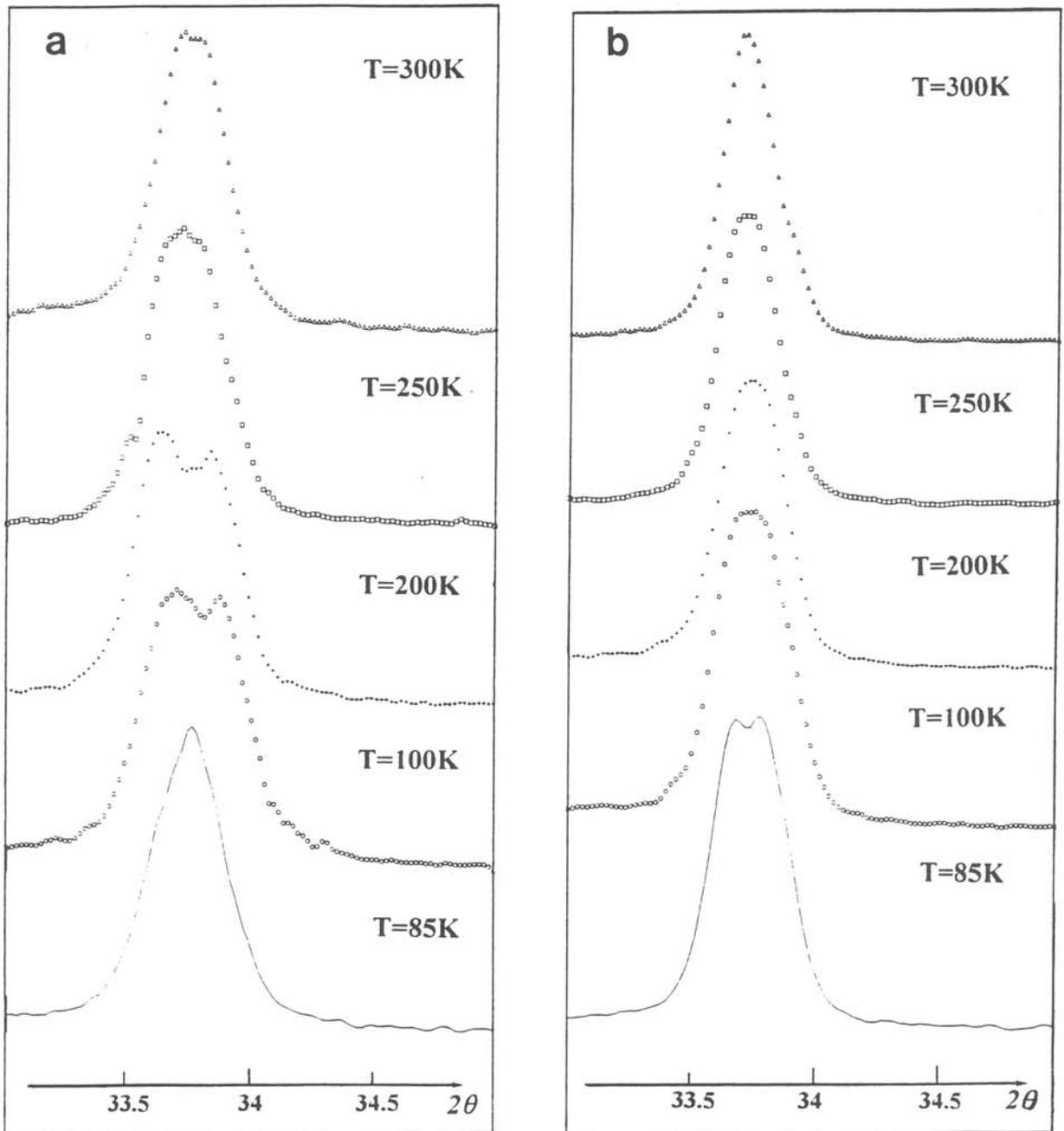


Fig.IV.44: Variation thermique des spectres de diffraction X du composé $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ non traité (a) et fluoré (b).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.B.Goodenough and A.Manthiram
J.Solid State Chem. **88** (1990) 115.
- [2] Y.Tokura, H.Takagi, S.Uchida
Nature **337** (1989) 345.
- [3] C.L.Seaman, N.Y.Ayoub, T.B.Bjornhohn, E.A.Early, S.Ghamaty, B.W.Lee,
J.T.Markert, J.J.Neumeier, P.K.Tsai and M.B.Maple
Physica C **159** (1989) 391.
- [4] E.Wang, J.M.Tarascon, L.H.Greene, G.W.Hull and W.R.Mc Kinnon
Phys.Rev.B **41** (1990) 6582.
- [5] A.Manthiram and J.B.Goodenough
J.Solid State Chem. **87** (1990) 402.
- [6] J.F.Bringley, S.Trail and B.A.Scott
J.Solid State Chem. **87** (1990) 310.
- [7] C.Robin-Brisson, A.Tressaud, B.Chevalier, E.Ben-Salem, J.Hejtmanek,
J.Etourneau, M.Cassart and J.P.Issi
J.Alloys Comp. **188** (1992) 69.
- [8] A.Manthiram and J.B.Goodenough
J.Solid State Chem. **92** (1991) 231.
- [9] K.S.Aleksandrov, I.N.Flerov, S.V.Melnikova, A.I.Kruglik, S.V.Misyul and
O.A.Ageev
Ferroelectrics **104** (1990) 285.
- [10] K.S.Aleksandrov, L.S.Emelyanova, S.V.Misyul and I.T.Kokov
Solid State Comm. **53** 10 (1985) 835.
- [11] M.Couzi
J.Phys.I **1** (1991) 743.
- [12] Y.Ishibashi and I.Suzuki
J.Phys.Soc.Jap. **53** 3 (1984) 903.
- [13] B.Büchner, M.Braden, M.Cramm, W.Schlabit, W.Scchnelle, O.Hoffels,
W.Braunisch, R.Müller, G.Heger and D.Wohleben
Physica C **185** (1991) 903.

- [14] J.C.Phillips and K.M.Rabe
Phys.Rev.B 44 6 (1991) 2863.
- [15] J.D.Axe, A.H.Mouden, D.Hohlwein, D.E.Cox, M.K.Mohanty,
A.R.Moodenbaugh and Y.Xu
Phys.Rev.Lett.62 (1989) 2751.
- [16] A.R.Moodenbaugh, Y.Xu, M.Suenaga, T.J.Folkerts and R.N.Shelton
Phys.Rev.B 38 (1988) 4596.
- [17] Y.Maeno, N.Takehi, M.Kato and T.Fujita
Phys.Rev.B 44 (1991) 7753.
- [18] M.K.Crawford, R.L.Harlow, E.M.Mc Carron, W.E.Farneth, J.D.Axe,
H.Chou and Q.Huang
Phys.Rev.B 44 (1991) 7749.
- [19] J.Gopalakrishnan, M.A.Subramanian, C.C.Torardi, J.P.Attfield and
A.W.Sleight
Mat.Res.Bull. 24 (1989) 321.
- [20] J.Hejtmanek, B.Chevalier, A.Tressaud, C.Brisson, J.Etourneau, M.Cassart
and J.P.Issi
J.Alloys and Compounds, à paraître.
- [21] B.Chevalier, A.Tressaud, B.Lépine, K.Amine, J.M.Dance, L.Lozano,
E.Hickey and J.Etourneau
Physica C 167 (1990) 97.
- [22] B.Chevalier, A.Tressaud, B.Lépine, C.Robin and J.Etourneau
J.Less.Common.Met. 164&165 (1990) 832.
- [23] B.Büchner, M.Cramm, M.Braden, W.Braunisch, O.Hoffels, W.Shnelle,
J.Harnischmacher, R.Borowski, A.Gruetz, B.Heymer, C.Hohn, R.Müller,
O.Maldonado, A.Freimuth, W.Schlabitz, G.Heger, D.I.Khomskii and
D.Wohlleben
in R.Kussowsky et al. (eds.), "Physics and Materials Science of High
Temperature Superconductors", Vol II, Kluwer, Dordrecht, 1992, p.349.
- [24] E.Takayama-Muromachi and D.E.Rice
Physica C 177 (1991) 195.
- [25] M.Sera, Y.Ando, S.Kondoh, K.Fukuda, M.Sato, I.Watanabe, S.Nakashima
and K.Kumagai
Solid State.Commun. 69 (1989) 851.

- [26] S.Barisic and J.Zelenko
Solid State Commun. **74** (1990) 367.
- [27] J.F.Bringley, S.S.Trail and B.A.Scott
Eur.J.Solid.State.Inorg.Chem. **28** (1991) 1245.
- [28] V.Bayot, F.Delannay, C.Dewitte, J.P.Eraw, X.Gonze, J.P.Issi, A.Jonac,
M.Kinany-Aloui, M.Lambricht, J.P.Michenaud, J.P.Minct and L.Piroux
Solid State.Commun. **63** (1987) 983.
- [29] J.T.Markert, E.A.Early, T.Bjornholm, S.Ghamaty, B.W.Lee, J.J.Neumeier,
R.D.Price, C.M.Seaman and M.B.Maple
Physica C **158** (1989) 178.
- [30] M.F.Hundley, J.D.Thompson, S.W.Cheong, Z.Fisk and S.B.Oserof
Physica C **158** (1989) 102.
- [31] J.Ruvalds and A.Virosztek
Phys.Rev.B **42** (1990) 399.
- [32] B.Lépine,
Thèse, Université Bordeaux I, n°552 (1990).
- [33] M.H.Tuilier, B.Chevalier, A.Tressaud, C.Brisson, J.L.Soubeyrou and
J.Etourneau
Physica C **200** (1992) 113.
- [34] T.Uemura, K.Yoshimura and K.Kosuge
J.Phys.Soc.Jap. **60** 4 (1991) 1300.
- [35] M.Cassart, E.Grivei, J.P.Issi, C.Brisson, B.Chevalier, E.Ben Salem,
A.Tressaud and J.Etourneau
Physica C, à paraître.
- [36] Y.Ishibashi
J.Phys.Soc.Jap.**59** (1990) 800.
- [37] M.H.Whangbo
J.Solid State.Chem. **97** (1992) 490.
- [38] M.H.Wangbo and C.C.Torardi
Acc.Chem.Res. **24** (1991) 127.
- [39] P.Ganguly and C.N.Rao
J.Solid State.Chem. **53** (1984) 193.

- [40] M.Kato, Y.Maeno and T.Fujita
Physica C **152** (1988) 116.
- [41] T.Fukase, T.Nomoto, T.Hanaguri, T.Goto and Y.Koike
Physica B **165&166** (1990) 70.
- [42] Y.Maeno, A.Odagawa, N.Takehi, T.Suzuki and T.Fujita
Physica C **173** (1991) 322.
- [43] Y.Koike, T.Kawaguchi, N.Watanabe, T.Noji and Y.Saito
Solid State Comm. **79 2** (1991) 155.

***CONCLUSIONS
GENERALES***

La supraconductivité à haute température des cuprates est liée à l'apparition de la valence mixte du cuivre qui peut être obtenue soit par des substitutions cationiques, soit par des modifications du sous-réseau anionique.

La modification du sous-réseau anionique des oxydes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et La_2CuO_4 par incorporation du fluor, ne s'est avérée facilement réalisable que pour le second composé. Alors que la fluoration gazeuse de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a souvent conduit à l'obtention d'une phase amorphe, celle de La_2CuO_4 , au contraire, a permis de préparer le premier oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+y}$ supraconducteur au-dessous de 40K dont la structure est dérivée du type K_2NiF_4 .

C'est pourquoi nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier l'halogénéation des phases de type K_2NiF_4 en vue d'obtenir de nouveaux composés supraconducteurs.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la chloration sur le composé La_2CuO_4 . Contrairement à la fluoration gazeuse, le traitement sous chlore ne conduit pas à l'intercalation d'atomes de chlore dans la structure. Une décomposition se produit à la surface des grains, l'oxygène ainsi libéré réagit au coeur du grain pour conduire à un composé suroxygéné. Une étude cristallographique par diffraction des neutrons a montré, comme pour l'oxyde $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, que des espèces oxygénées étaient insérées dans les sites tétraédriques localisés entre les plans (La-O) de la structure dérivant de K_2NiF_4 . La distorsion orthorhombique observée pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ obtenu par traitement de chloration est plus faible que celle de l'oxyde de départ La_2CuO_4 . Ce résultat est similaire à celui observé pour les composés $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ les plus riches en oxygène préparés sous 60 kbar d'oxygène et plus récemment par oxydation électrochimique. Une étude par microscopie électronique à haute résolution a révélé la présence de surstructures. L'existence de ces surstructures semble montrer que l'oxydation par traitement de chloration conduit à ordonner les anions excédentaires. Cependant il paraît difficile à ce jour de préciser la nature de cet ordre. Aussi d'autres investigations cristallographiques seront-elles nécessaires pour élucider l'origine des modulations observées.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes proposés d'étudier tout d'abord le système $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ puis d'élargir cette étude à l'ensemble de la solution solide $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$.

Pour la solution solide $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, la supraconductivité de coeur disparaît pour $x \geq 0.4$; La température critique décroît de 37K ($x=0$) à 11K ($x=0.4$). La disparition de la supraconductivité a été reliée à l'apparition d'une transition structurale à basse température. Nous avons montré par mesures magnétiques et électriques que les propriétés supraconductrices peuvent être restaurées par traitement de fluoration. L'insertion du fluor dans la structure a été mise en évidence par spectroscopie Auger et par modification des paramètres de maille. Pour le système fluoré $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, les facteurs stériques et électroniques revêtent une importance particulière. L'intercalation d'espèces anioniques dans les couches [(La, Nd, Sr)O] permet en effet de relâcher les tensions et d'augmenter la stabilité structurale des phases; elle permet également de diminuer le basculement des octaèdres CuO_6 et par conséquent la transition structurale $\text{LTO} \leftrightarrow \text{LTT}$ défavorable à l'apparition de la supraconductivité; enfin l'intercalation d'espèces anioniques dans la structure permet d'augmenter le nombre de porteurs dans les plans CuO_2 .

Nous avons ensuite élargi notre étude au système $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$. Nous avons montré que cette solution solide présente à température ambiante différentes symétries (orthorhombique ou quadratique) selon la composition en néodyme ou en strontium. Plus la concentration en strontium augmente, plus le domaine d'existence de la phase quadratique augmente en raison de l'effet stérique de Sr^{2+} qui permet d'augmenter le facteur de tolérance t en relâchant les tensions dans les couches [(La, Nd, Sr)]. L'intercalation du fluor entre les couches (La-O) permet de renforcer cette tendance et d'étendre le domaine d'existence de la phase T.

Les propriétés supraconductrices des différents matériaux ont été étudiées sur la base de données magnétiques et électriques. Pour $y \leq 0.07$, les composés ne sont pas supraconducteurs. Pour $0.07 < y \leq 0.15$, la température critique décroît d'autant plus rapidement que la concentration en néodyme augmente; ceci est lié à l'apparition de la transition structurale à basse température qui semble détruire la supraconductivité. Pour $y \geq 0.20$, tous les composés étudiés présentent des propriétés supraconductrices; D'après les dosages chimiques réalisés sur les différents matériaux, il semble qu'un taux minimal $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ voisin de 4% soit nécessaire pour faire apparaître la

supraconductivité de coeur dans ces composés. Le traitement de fluoration permet quant à lui d'étendre considérablement le domaine d'existence des phases supraconductrices.

Ainsi grâce a la maîtrise des divers paramètres expérimentaux, nous avons réussi à montrer l'importance des méthodes d'halogénéation parmi les voies de synthèse conduisant à de nouveaux composés supraconducteurs.

ANNEXE I

ANALYSE STRUCTURALE

A.I.1 Diffraction des neutrons : la méthode de Rietveld

Cette méthode est destinée à affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins à partir de données de diffraction des neutrons. Elle est essentiellement basée sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction:

$$M = \sum_i w_i [y_i(cal) - y_i(obs)]^2 \quad (1)$$

dans laquelle:

- w_i représente le poids statistique de chaque réflexion, $w_i = 1/\sigma^2 y_i(obs)$
- $y_i(obs)$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$
- $y_i(cal)$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ à partir de l'expression:

$$y_i(cal) = K \sum_k J_k L_k F_k^2 \Omega(2\theta_{i,k}) + B_i$$

Cette somme est étendue à l'ensemble des réflexions qui peuvent contribuer à l'intensité de diffraction pour l'angle $2\theta_i$.

- K facteur d'échelle
- J_k facteur de multiplicité de la réflexion k
- L_k facteur de Lorentz-polarisation
- F_k facteur de structure de la réflexion k
- $\Omega(2\theta_{i,k})$ fonction qui décrit le profil de la réflexion k
- B_i intensité du fond continu pour l'angle $2\theta_i$

La minimisation de l'expression (1) conduit à l'affinement des paramètres suivants:

- paramètres structuraux:
 - paramètres cristallins
 - positions atomiques
 - taux d'occupation
 - facteur d'agitation thermique

- paramètres de profil des raies soit:
 - n de la fonction du type pseudo-Voigt $\Omega = nL + (1-n) G$ qui représente le mélange d'une gaussienne (G) et d'une Lorentzienne (L).
 - U, V et W, coefficients de la loi de variation de la largeur à mi-hauteur (H_j) en fonction de l'angle θ_i : $H_j^2 = U \cdot \text{tg}^2(\theta_i) + V \cdot \text{tg}(\theta_i) + W$
 - paramètres d'asymétrie de la raie

- paramètres relatifs au fond continu
 - six coefficients du polynôme de degré 5 de la variable $(2\theta_i)$ décrivant l'expression du fond continu en fonction de θ_i .

Le calcul conduit après chaque cycle d'affinement à divers facteurs de confiance:

$$R_p(\%) = 100 \sum_i |y_i(\text{cal}) - y_i(\text{obs})| / \sum_i y_i(\text{obs})$$

$$R_{wp}(\%) = 100 \sqrt{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})]^2} / \sum_i w_i |y_i(\text{obs})|^2$$

$$R_i(\%) = 100 \sum_i |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{cal})| / \sum_i |I_i(\text{obs})|$$

I_i étant l'intensité intégrée de la réflexion i.

A.I.2 La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Fine Structure)

La spectroscopie d'absorption de rayons X, désignée communément par son acronyme anglais EXAFS est basée sur l'étude de la structure fine des oscillations apparaissant sur plusieurs centaines d'électron-volts après un seuil d'absorption caractéristique d'un élément donné. Le signal EXAFS, extrait d'un spectre d'absorption permet, par un formalisme mathématique utilisant la transformée de Fourier, d'obtenir une fonction de distribution radiale autour de l'atome excité et ainsi d'en déduire des informations structurales telles que le nombre de proches voisins et leurs distances à l'atome excité.

L'EXAFS s'avère donc être une spectroscopie d'absorption (analyse de volume) qui permet d'extraire des informations sur l'environnement atomique d'un élément à partir de l'évolution de son coefficient d'absorption linéaire μ :

$$\mu(E) = [1/x] \log [(I_0(E) / I(E))],$$

où x représente l'épaisseur de l'échantillon analysé, $I_0(E)$ l'intensité du faisceau incident de photons X d'énergie E et $I(E)$ l'intensité du faisceau transmis.

En effet, au-delà d'un seuil d'absorption, le coefficient $\mu(E)$ présente des oscillations qui contiennent l'information structurale (au seuil L_{III} du lanthane, ces oscillations ne s'entendent que sur 380eV). Celles-ci sont extraites du spectre $\mu(E)$ de la manière suivante:

$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \mu_0(E),$$

où $\chi(E)$ représente le signal EXAFS et $\mu_0(E)$ le coefficient d'absorption atomique relatif, uniquement aux couches électroniques correspondant au seuil considéré.

Ces oscillations ont pour origine le phénomène suivant: lorsque l'énergie des photons X devient supérieure à l'énergie d'un seuil d'absorption, il existe une certaine probabilité pour qu'un photon X soit absorbé par un électron des couches atomiques considérées (il y a alors émission d'un photoélectron par l'atome absorbeur). Cette probabilité d'absorption dépend non seulement de l'état initial de l'électron (c'est à dire de son énergie de liaison lorsqu'il est localisé sur l'atome), mais également de son état final (lorsqu'il le quitte). Si l'on considère l'onde associée au photoélectron, celle-ci pourra être réfléchiée par les atomes proches voisins vers l'atome absorbeur. L'état final de l'électron sera alors décrit par la somme de l'onde quittant l'atome absorbeur, et de toutes celles y retournant. C'est l'interférence constructive ou destructive entre ces ondes incidentes et rétrodiffusées qui conduit à une variation sinusoïdale de μ en fonction de E . Le modèle théorique classique conduit à la formule EXAFS suivante:

$$\chi(k) = -\sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} F_i(k) e^{\frac{-\Gamma R_i}{k}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin[2kR_i + \Phi_i(k)]$$

où k est le module du vecteur d'onde du photoélectron, d'énergie $(E - W) = [H^2 K^2] / 2m$
 $\chi(k)$ est donc une somme de fonctions sinusoïdales en k dont:

- (i) l'amplitude dépend de $F_i(k)$, l'amplitude de retrodiffusion; de N_i , le nombre d'atomes rétrodiffuseurs dans la $i^{\text{ème}}$ couche de voisins; de R_i , leur distance à l'atome central; de σ_i qui exprime les fluctuations de R_i autour de la valeur moyenne; et du libre parcours moyen du photoélectron qui est approché par la loi en Γ/k (Γ paramètre ajustable),
- (ii) la fréquence est proportionnelle à R_i et le déphasage est représenté par $\Phi_i(k)$, le déphasage total entre l'onde incidente et l'onde retrodiffusée.

C'est cette relation que nous avons utilisé pour simuler l'EXAFS expérimental au seuil L_{III} d'absorption du lanthane dans les échantillons de La_2CuO_4 . Cette étude a été réalisée grâce au rayonnement synchrotron disponible au L.U.R.E. (Orsay) en collaboration avec M.H.Tuilier.

I.3 Détermination des mailles cristallines par diffraction électronique

Nous rappelons que le phénomène de diffraction associe une réflexion à chaque famille de plan (h, k, l) d'un cristal caractérisée par leur équidistance $d_{h,k,l}$. Lorsqu'un noeud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald, la diffraction se produit.

Toutefois, le rayon de la sphère ($r = 1/\lambda$) étant très grand par rapport aux dimensions du réseau réciproque et le facteur de forme, fonction de l'épaisseur du cristal, transformant les noeuds du réseau en "bâtonnets", lorsqu'un plan du réseau réciproque est tangent à la sphère, le diagramme de point observé est la représentation directe. C'est ainsi que l'on a la relation suivante:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{|\vec{g}|}{K}$$

où K est la constante de caméra du microscope mesurée sur un matériau étalon dont les distances réticulaires sont connues.

L'indexation d'un cliché de diffraction électronique se fait de la manière suivante:

- ♦ détermination des distances $|\vec{g}|$ les plus courtes dans le réseau réciproque et proposition d'une indexation (hkl) sur la base des données de diffraction X.
- ♦ reconstitution du réseau réciproque et confirmation des autres indexations par la mesure des distances $|\vec{g}|$.
- ♦ confirmation après le calcul des angles entre les familles de plans réticulaires d'une part et les angles entre les axes de zone d'autre part.

La détermination d'une maille cristalline peut se faire de la façon suivante:

- ◆ détermination des 3 vecteurs de plus petit module qui décrivent une base dans le réseau réciproque,
- ◆ si possible, détermination d'une maille multiple plus symétrique que la précédente,
- ◆ détermination des extinctions systématiques et du mode de réseau de Bravais.

Nous rappelons enfin les relations matricielles liant les vecteurs du réseau réciproque de la maille X à ceux de la maille Y par la relation:

$$\begin{pmatrix} a_x^* \\ b_x^* \\ c_x^* \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} a_y^* \\ b_y^* \\ c_y^* \end{pmatrix} \quad (1)$$

L'indexation dans le système de la maille X se déduit de celle dans le système de la maille Y par la relation:

$$(h_x, k_x, l_x) = (h_y, k_y, l_y) P \quad (2)$$

avec $P = Q^{-1}$

Dans le réseau réel, la relation (1) devient:

$$(a_x, b_x, c_x) = (a_y, b_y, c_y) P \quad (3)$$

La relation liant les volumes des deux mailles est: $V_x = (\det P) V_y$

Les positions atomiques dans chacune des mailles se déduisent les unes des autres par la relation matricielle suivante:

$$\begin{pmatrix} x_x \\ y_x \\ z_x \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} x_y \\ y_y \\ z_y \end{pmatrix}$$

ANNEXE II

ANALYSES CHIMIQUES

A.II.1 Le dosage chimique du Cu^{3+} par le sel de Mohr

a. Mode opératoire:

1. Peser environ une masse ($100 \leq m \leq 300$ mg) du matériau à doser, en particulier La_2CuO_4 .
2. Verser 20 cm^3 d'une solution M/25 de sel de Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Ajouter 5 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique 1 M.
4. Chauffer à ébullition "légère" pendant 30 minutes en ajoutant 5 cm^3 de HCl 1M toutes les 5 minutes.
5. Refroidir sous courant d'eau.
6. Verser 100 cm^3 d'eau distillée, 5 cm^3 de H_3PO_4 concentré, 20 cm^3 de H_2SO_4 3M et 6 à 8 gouttes d'une solution à 2 g.l^{-1} de diphénylamine sulfonate-4 de baryum.
7. Doser par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \text{M}/240$, jusqu'au virage du vert au violet $\rightarrow V_1$.
8. Faire une solution témoin avec 20 cm^3 de sel de Mohr et $\frac{m}{405.36} \times \frac{1}{0.1} \text{ cm}^3$ de CuSO_4 M/10 puis la doser selon le même traitement (chimique et thermique) $\rightarrow V_2$.
9. La teneur moyenne en Cu^{3+} est donnée par la relation: $\tau = \frac{6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} (V_2 - V_1)M}{m - 6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} (V_2 - V_1) \times 16}$

Tableau A.II.1
Mode opératoire du dosage par le sel de Mohr

b. Dosage de la solution témoin

Les ions ferreux en solution dans l'eau ne sont stables que sous la forme de sel de Mohr: $\text{Fe}^{2+}(\text{NH}_4^+)_2(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ce composé est stable à température ambiante dans un milieu contenant de l'acide sulfurique. Les ions ferreux ont toutefois tendance à s'oxyder lentement en ions ferriques en milieu acide chaud. Cette réaction étant catalysée par la présence des ions cuivriques dans la solution, cette lente évolution peut être prise en compte en réalisant le dosage d'une solution témoin en utilisant les mêmes conditions de concentration et de chauffage que celles utilisées pour le dosage des échantillons. De plus, nous ajoutons la même quantité d'ions cuivriques que celle résultant de la dissolution de l'échantillon (Tableau A.II.1);

L'influence de la masse de l'échantillon sur la détermination du taux de Cu^{3+} est primordiale: au-dessous de 100 mg, l'imprécision provient de la faible quantité de matière analysée; la concordance des résultats est excellente dès lors que la masse dosée est comprise entre 100 et 300 mg.

A.II.2 Spectroscopie d'électrons Auger:

Comme l' XPS, la spectroscopie d'électrons Auger est une technique d'analyse élémentaire des surfaces. L'énergie cinétique des électrons Auger est caractéristique de l'atome émetteur. Elle fait intervenir trois niveaux x, y, z, d'énergie W_x , W_y , W_z , qui permettent de décrire les 2 étapes de l'effet Auger:

- (i) l'excitation du niveau x par un faisceau d'électrons ou de photons X d'énergie $E_0 > W_x$, qui conduit à l'émission d'un électron Auger depuis le niveau z.
- (ii) la désexcitation non radiative $y \rightarrow x$ dont l'énergie $(W_y - W_x) > W_z$ conduit à l'émission d'un électron Auger depuis le niveau z.

L'énergie cinétique de l'électron Auger s'écrit alors:

$$E_c = (W_y - W_x) - W_z - e\phi$$

où $e\phi$ représente le travail d'extraction pour quitter la surface. Là encore, cette relation n'est vérifiée que pour les électrons provenant d'une couche superficielle dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen (ce qui inclut en général trois couches atomiques pour des électrons de 21 keV). Les profils de concentration en profondeur ont été obtenus en faisant simultanément l'analyse Auger et une érosion par bombardement ionique (Ar^+).

ANNEXE III

MESURES DES PROPRIETES DE TRANSPORT

Les mesures de propriétés de transport ont été réalisées à l'unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, (Belgique), en collaboration avec J.P.Issi et M.Cassart.

Les mesures de conductivité thermique, de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique ont été réalisées en fonction de la température entre 2 et 300K dans un cryostat à hélium liquide. Elles ont été effectuées grâce à un dispositif expérimental spécialement conçu pour mesurer la conductivité thermique d'échantillons présentant un faible rapport section sur longueur.

Le schéma de ce dispositif expérimental est présenté à la figure A.III.1. L'échantillon est déposé et fixé grâce à de la pâte d'argent sur le réservoir thermique, sur le four (H_S) et sur les deux contacts intermédiaires (C_1 et C_2). Le four de l'échantillon, constitué d'une résistance métal-film de $100k\Omega$ collée sur la petite pièce en cuivre, est fixé par une tige en acier inoxydable de $300\mu m$ de diamètre (S_0) à l'intérieur d'un cylindre en aluminium (G_0). Les deux contacts intermédiaires constitués de petites palettes en cuivre sont fixés sur des gardes en cuivre (G_1 et G_2) par des tiges en acier inoxydable de $300\mu m$ de diamètre (S_1 et S_2). Les trois gardes sont montées grâce à des tiges en acier inoxydable (S_0' , S_1' et S_2') sur des rails en aluminium (R_0 , R_1 et R_2) qui permettent d'adapter les dimensions du système aux dimensions des échantillons. Les trois gardes peuvent être chauffées au moyen de trois fours (H_0 , H_1 et H_2) constitués de jauges de contrainte de 120Ω . Les différences de température entre les gardes et les ponts de contacts respectifs sur l'échantillon sont mesurées par des thermocouples différentiels chromel-constantan (ΔT_0 , ΔT_1 et ΔT_2). Deux thermocouples (Au(0.03% at.Fe)-chromel) permettent de mesurer la différence de température entre les gardes G_1 et G_2 (ΔT_{diff}) et entre la garde G_2 et le réservoir thermique (ΔT_{base}).

Une puissance constante est dissipée dans le four de l'échantillon, H_S . Les courants dans les fours de garde (H_0 , H_1 et H_2) sont ajustés de façon à annuler les différences de température entre les gardes et l'échantillon lues sur les thermocouples ΔT_0 , ΔT_1 et ΔT_2 . Le four H_S se trouve alors à la même température que la garde G_0 . Les pertes par radiation du four sont donc minimisées. Les points C_1 et C_2 sont aux mêmes températures que leurs gardes respectives, G_1 et G_2 . Plus aucune puissance

thermique ne peut donc s'écouler du four H_S ou des points C_1 et C_2 vers les gardes respectives au travers des supports, S_0 , S_1 , S_2 ou au travers des fils du four et des thermocouples. Toute la puissance dissipée dans H_S s'écoule au travers de l'échantillon

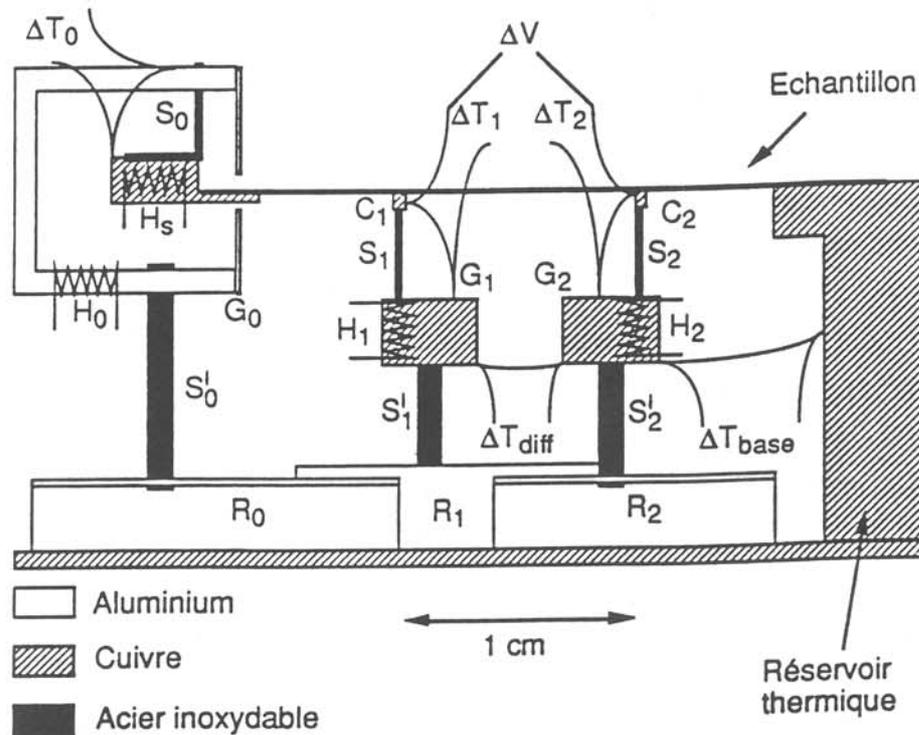


Fig.A.III.1: Représentation schématique du potentiomètre thermique utilisé en particulier pour les mesures de conductance.

vers le réservoir thermique. La chute de température sur l'échantillon peut alors être mesurée entre les gardes G_1 et G_2 grâce au thermocouple ΔT_{diff} puisqu'elles sont aux mêmes températures que C_1 et C_2 .

Les jonctions des thermocouples ΔT_1 et ΔT_2 ne sont pas isolées électriquement du côté de l'échantillon afin de pouvoir utiliser les fils de chromel pour mesurer la chute de tension sur l'échantillon pour la mesure de la résistivité électrique ou du pouvoir thermoélectrique.

Grâce au potentiomètre thermique, il est possible de mesurer des échantillons de très faibles conductances. A température ambiante, sa sensibilité est de quelques $mW.K^{-1}$ et, à l'hélium liquide, de l'ordre du $\mu W.K^{-1}$. A basse température, ce système est sans doute celui qui permet à l'heure actuelle la mesure des conductances les plus faibles.

