



HAL
open science

Y a-t-il un lien entre propriétés magnétiques et électriques dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$?

Nathalie Poirot

► **To cite this version:**

Nathalie Poirot. Y a-t-il un lien entre propriétés magnétiques et électriques dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Matériaux. université d'orléans, 1997. Français. NNT : . tel-01704458

HAL Id: tel-01704458

<https://theses.hal.science/tel-01704458>

Submitted on 8 Feb 2018

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
PRESENTÉE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Physique et Chimie des Matériaux

par

Nathalie POIROT

*Y a-t-il un lien entre propriétés magnétiques et électriques dans
 $La_2NiO_{4+\delta}$?*

Soutenue le 18/12/1997 , devant le jury composé de :

rapporteurs :

P. Monod - LPMC-ENS - Paris
M. Pouchard - ICMCB - Bordeaux *président*

examineurs :

J.Y. Buzaré -L.P.E.C. - Le Mans
J. Choisnet - CRMD - Université - Orléans
J.P. Contour - Labo. mixte CNRS-Thomson - Corbeville
F. Gervais - LEMA - Tours
P. Simon - CRPHT - Orléans

J.M. Bassat - ICMCB - Bordeaux *invité*
P. Odier - CRPHT - Orléans *directeur de thèse*



Je remercie tout d'abord le Directeur du Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures, Jean-Pierre Coutures, de m'avoir accueillie et permis de m'intégrer dans l'équipe de recherche des oxydes conducteurs et supraconducteurs.

Sans l'appui et la confiance que m'ont accordé mon Directeur de thèse, Philippe Odier, et Patrick Simon, ce travail n'aurait pu aboutir dans de si bonnes conditions. Tous deux ont contribué à ce travail de façon complémentaire.

Je remercie Philippe Monod et Michel Pouchard d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Jean-Yves Buzaré, Jacques Choynet, Jean-Pierre Contour, François Gervais et Jean-Marc Bassat d'avoir accepté de faire partie du jury.

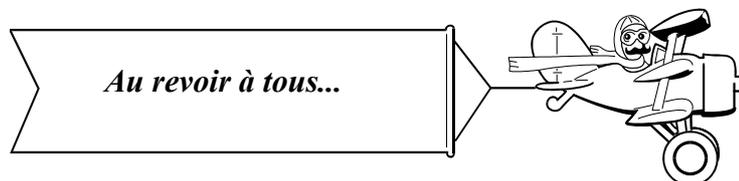
Je tiens à souligner que Philippe Monod a soutenu ce sujet de recherches dès le départ et a toujours pris un grand intérêt quant aux résultats obtenus.

La synthèse des cristaux a été réalisée par Christophe Dembinski, avec lequel j'ai eu beaucoup de discussions sur l'interprétation des clichés Laüe, ainsi qu'avec Jean-Pierre Loup qui a installé l'équipement de diffraction.

Je remercie Daniel Ruffier qui m'a souvent aidé à réparer certaines installations, Juliette Coutures pour l'enregistrement des diagrammes de RX sur poudres, Annie Blin et Patrick Simon pour les expériences infrarouge, ainsi que Nicole Raimboux qui a remis en route l'installation de résonance électronique haute température et avec laquelle nous étions devenues les championnes de montage et démontage de cavité de résonance haute température en 5 minutes.

Jean Simonato avec lequel nous avons étudié la texture des poudres et la qualité des cristaux par MEB, doit être également remercié pour son café matinal et sa bonne humeur pendant les pauses.

En ce qui me concerne, Marie-France Rouillier m'a été d'une main forte pour les problèmes administratifs, ainsi que Dominique Lauly pour les commandes de publications. Je les remercie toutes deux, tant pour leur travail que pour leur grande gentillesse.



A mes grand-parents

A mes parents...

Introduction

Le formidable engouement pour les oxydes supraconducteurs à haut T_c depuis plus de 10 ans, s'il a permis des avancées significatives, n'a pas encore conduit à résoudre complètement l'origine du phénomène. Paradoxalement, les points les plus obscurs actuellement concernent non pas l'état supraconducteur, mais l'état au-dessus de T_c , état que l'on qualifie bien à tort de "normal". De fait, les questions posées par ce type d'état débordent largement les thématiques liées aux oxydes supraconducteurs : en effet, il s'agit de la compréhension de systèmes complexes où interviennent simultanément les propriétés magnétiques, électroniques et vibrationnelles, fortement couplées entre elles. Les anglosaxons qualifient de manière quelque peu péjorative ces systèmes de "bad metals", ce à quoi nous préférons "métaux noirs", de par leur absorption dans le visible qui donne leur couleur noire. Ces métaux noirs ne sont d'ailleurs pas seulement un objet de laboratoire : leurs applications comme émetteurs noirs dans l'infrarouge ainsi que comme capteurs en oxygène sont envisagées.

La question de base est de résoudre un état à forte tendance antiferromagnétique bidimensionnel (2D-AF). De plus, à cette complexité des propriétés physiques, s'ajoute celle non moins grande, de la chimie de ces composés : plage importante de non-stoechiométrie ingrédient du dopage en trous dont les propriétés physiques sont dépendantes, diagrammes de phases complexes où se conjuguent séparations électroniques, modulations structurales et magnétiques. Ce long tableau des difficultés montre surtout la nécessité d'une approche pluridisciplinaire.

Nous avons de ce fait choisi de nous intéresser au nickelate de lanthane, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ où δ représente l'excès en oxygène. Ce composé, relativement typique des métaux noirs, est isostructural du cuprate La_2CuO_4 tous deux ayant une structure de type K_2NiF_4 . Le cuprate est supraconducteur à basse température, tandis que le nickelate reste isolant sauf au-dessus de 650 K où sa résistivité s'inverse avec la température. Ce dernier présente un très large domaine de non stoechiométrie en oxygène (de $\text{La}_{2x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.5}$ à $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$) conduisant à des valences mixtes en nickel (Ni^{3+} , Ni^{2+} , Ni^+). Ce système, déjà bien étudié (structure, dynamique, magnétisme, propriétés de transport, et un point très important, la croissance cristalline) a récemment révélé l'apparition d'un ordre des charges et des spins à basse température pour certains dopages en trous¹ ainsi que la présence de modulation de spins incommensurable pour $\delta > 0.10$.² Les études précédemment faites au CRPHT sur les nickelates (La_2NiO_4 et Pr_2NiO_4) permettaient d'avoir une bonne expérience de ces matériaux, en particulier des conditions de synthèse et de contrôle de la stoechiométrie. Il est en effet aisé de faire des mesures physiques sur le nickelate de lanthane, mais beaucoup plus difficile d'être certain de la composition en oxygène et du rapport La/Ni de l'échantillon, ainsi que de son homogénéité. Pourtant ces points sont fondamentaux pour comprendre les propriétés

physiques et chimiques et il est indispensable de savoir précisément où l'on se situe dans le diagramme de phase, que les études soient effectuées sur poudres ou monocristaux.

Des expériences préliminaires de résonance paramagnétique électronique effectuées au CRPHT avaient de plus montré que dans certaines conditions (tout particulièrement le dopage sur le site nickel par un ion diamagnétique, Zn^{2+}), le nickelate de lanthane présentait un signal de résonance fort complexe, alors que les composés cuprates de cette famille ainsi que $YBa_2Cu_3O_7$ ne présentaient aucun signal du Cu des plans jusqu'à récemment ; ceci était attribué à de la présence de fortes fluctuations antiferromagnétiques qui élargissent les raies de telle manière que le signal de résonance devient inobservable. Nous avons donc effectué une étude de $La_2NiO_{4+\delta}$ en apportant un soin tout particulier à l'élaboration et au contrôle de la stoechiométrie, étude portant sur les aspects structuraux, électroniques et magnétiques, en fonction de la surstoechiométrie en oxygène δ . Approche macroscopique (conductivité électrique statique, susceptibilité magnétique statique) et approche microscopique (spectroscopies : RPE, réflexion infrarouge) ont été associées pour approfondir de façons complémentaires les propriétés physiques. La résonance magnétique a été utilisée ici de manière différente de son champ habituel d'applications : il s'agit surtout de sonder les fluctuations magnétiques, dans un système où le magnétisme est coopératif, et où la limite haute température est un état qui devrait être a priori paramagnétique. La résonance magnétique est donc une bonne sonde du retour à l'équilibre. Cette approche couplée des propriétés structurales, magnétiques et électriques devrait nous permettre d'apporter des éléments de réponse à la question titre de cette thèse : y-a-t-il un lien entre propriétés magnétiques et électroniques dans $La_2NiO_{4+\delta}$.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres et de deux annexes décrivant quelques points particuliers :

★ le premier récapitule les données actuelles concernant les composés antiferromagnétiques bidimensionnels de la même famille en s'appuyant tout particulièrement sur le nickelate et le cuprate de lanthane, et rappelle quelques caractéristiques des systèmes magnétiques coopératifs.

★ le second décrit la synthèse et les techniques de caractérisations illustrées par des exemples concernant la substitution partielle du nickel par du zinc, ainsi que le diagramme de phase de $La_2NiO_{4+\delta}$.

★ les fluctuations magnétiques étudiées par susceptibilité et résonance magnétique en fonction du dopage en oxygène sont présentées dans le troisième chapitre.

★ le dernier chapitre présente les propriétés électroniques sondées par deux approches, l'une macroscopique (résistivité statique) et l'autre microscopique (réflectivité infrarouge).

- 1 J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, J.E. Lorenzo., Phys. Rev. Lett. **73**, 1003 (1994)
- 2 K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, Y. Endoh, S. Hosoya, Physica C. **221**, 355 (1994)
- 3 J. Sichelschmidt, B. Elchner, A. Loidl, Physica B **230-232**, 841 (1997)

RPE haute température pour fluctuations magnétique ($\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$)

Relation micro-macro (RPE X)

Contrôle de la stoechiométrie_Maîtrise synthèse des matériaux
monocristaux et poudres

thèse Ricardo, PrLa

Séparation de phase et de charges

antiferromagnétique -2D, état normal des supra

Métaux noirs

relation magnétisme et propriétés électroniques + diagramme de phase

ordre des spins et des charges (Tranquada)

IR, polarons

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+x}$ émetteurs noirs

I. Structure de type K_2NiF_4

Les oxydes de structure de type K_2NiF_4 qui ont pour formule générale A_2BO_4 présentent une symétrie quadratique idéale $I4/mmm$. Ils peuvent être décrits comme la succession de 2 couches de type perovskite ABO_3 translattées l'une par rapport à l'autre d'un vecteur $(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2})$, ou comme la succession de couches BO_2 et de couches A_2O_2 de type NaCl (Figure I-1).

On connaît dans cette famille un grand nombre de composés : les cobaltites¹, les manganites,² les ruthénates,³ les cuprates,^{4,5,6} les nickelates,⁷...qui tous ont des propriétés magnétiques et de conduction originales. Les cuprates supraconducteurs à haute température dérivent de cette structure simple par divers mécanismes d'intercroissances décrits dans de nombreux ouvrages.^{8,9}

Le gros cation A est en coordinence 9, alors que le petit cation B est en coordinence 6 et est situé au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygènes. Les tailles des cations A et B ont une forte influence sur la déformation de la structure. Le critère de Goldsmidt qui traduit empiriquement les conditions de stabilité de la structure est traditionnellement utilisé pour rendre compte des effets concurrentiels de taille des cations.

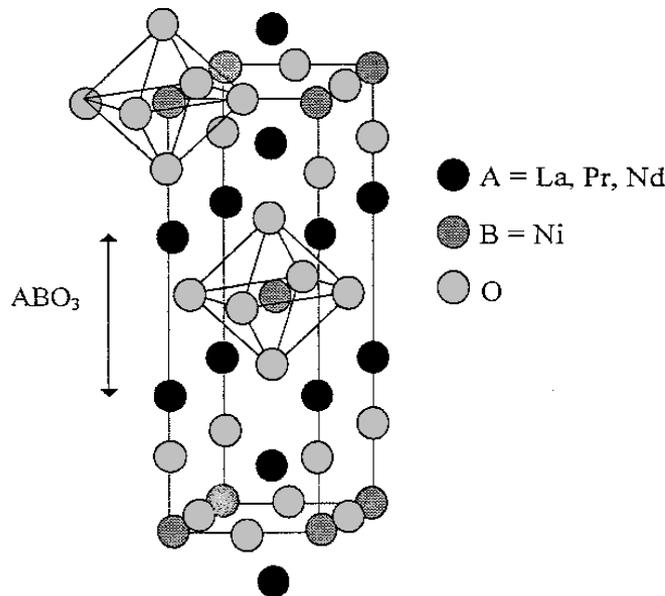


Figure I-1 : Représentation de la maille quadratique idéale de symétrie $I4/mmm$

I.1. Conditions de stabilité

Le critère de stabilité de Goldsmidt¹⁰ traduit l'écart à l'idéalité de la structure cubique dans les structures pérovskites ABO_3 . Il a été étendu aux oxydes de structure de type K_2NiF_4 de symétrie $I4/mmm$. Son expression est la suivante :

$$(1) \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}}$$

d_{A-O} et d_{B-O} sont les distances respectives entre cations A et B et l'oxygène.

Lorsque $t = 1$, la maille est quadratique ; quand $0.86 < t < 1$, la maille est quadratique ou orthorhombique. Le paramètre a_0 de la maille orthorhombique est égal à $a_0 = \sqrt{2}a$, a étant le paramètre de maille quadratique. On observe donc un doublement du volume de l'unité structurale par rapport à celui de la maille quadratique. Pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4.0}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.0}$, t a pour valeurs respectives 0.868 et 0.885. Pour $t < 0.86$, les structures ne sont plus dérivées du type K_2NiF_4 (noté T/O), mais présentent une structure de type T' de symétrie quadratique où l'atome B se retrouve dans un environnement plan carré d'atomes d'oxygènes et le cation A est en coordinence 8. On observera donc des couches de type fluorine à la place des couches AO de type NaCl. C'est le cas par exemple pour les structures $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-x}$ ⁵ à dopage électronique, supraconducteur à 24 K pour $x = 0.15$. Ceci indique combien les interactions électroniques dans la couche A_2O_2 jouent un rôle essentiel pour les propriétés de la couche BO_2 où apparaissent les propriétés de transport.

Lorsque que A est trop petit (A = La, Pr, Nd) et B trop grand (B= Ni, Cu), une extension des liaisons A-O ainsi qu'une compression des liaisons B-O sont observées. Un basculement alterné des octaèdres BO_6 selon la direction [110] de la structure quadratique idéale $I4/mmm$ permet alors de diminuer ces contraintes structurales (Figure I.2). On observe alors une élongation de l'axe c, un déplacement des oxygènes apicaux et de ceux du plan de base de leur position idéale, ainsi qu'une diminution du facteur de Goldsmidt t .

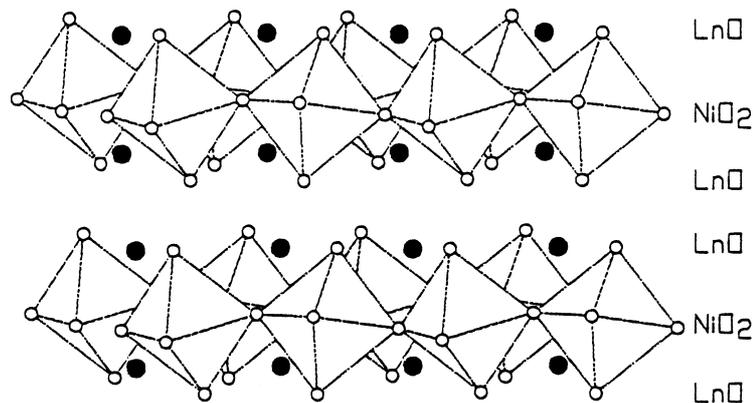


Figure I-2 : Schéma représentant le basculement des octaèdres.

Brown¹² a montré que la structure idéale et la géométrie des liaisons pouvaient être prédites en utilisant la valence des liaisons et en quantifiant la contrainte. L'idée de contrainte d'une liaison a été introduite en 1929 par Pauling. Dans une structure idéale, on doit avoir l'égalité suivante :

$$V_i = \sum_j s_{ij} \text{ avec } s_{ij} = \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}}{B}\right)$$

V_i : valence atomique

s_{ij} : valences de liaisons

R_0 et B sont des constantes et R_{ij} la distance interatomique.

La différence d_i entre la somme des valences de liaisons expérimentales et la valence atomique est donnée par :

$$d_i = V_i - \sum_j s_{ij}$$

L'estimation de la contrainte structurale est donnée par R_1 :

$$R_1 = \langle d_i^2 \rangle^{1/2}$$

Des valeurs élevées de d_i et R_1 indiquent la présence de liaisons contraintes induisant une instabilité structurale. Une structure sera stable pour $0 < R_1 < 0.2$ v.u. (unité de valence), et instable pour $R_1 > 0.2$ v.u. Dans ce dernier cas, la structure instable relaxe vers une symétrie plus stable pour obtenir $R_1 < 0.2$ v.u.

Dans le cas de La_2NiO_4 , les liaisons présentent toutes une valence idéale de 0.33v.u. Mais par effet de symétrie de liaison, la loi de la somme de valence n'est plus satisfaite et l'on a $R_1 = 0.47$. On a donc relaxation de la structure dont le premier effet est de diminuer l'espacement intercouche. La relaxation se fait par déformation des couches NiO_2 qui augmentent les longueurs de liaisons Ni-O et distordent l'environnement de La.

Plusieurs sous-groupes de la symétrie quadratique $I4/mmm$ pourront être observés suivant le type de déformation de l'octaèdre. Ainsi une symétrie orthorhombique peut exister avec les groupes d'espace $Bmab$, $Pccn$ ou $Fmmm$. Le sous-groupe de symétrie quadratique $P4_2/nm$ résultant d'un basculement alternatif des octaèdres BO_6 est également présent.

Nous verrons plus loin comment ces mouvements de relaxation de contrainte structurale influent sur les interactions magnétiques.

1.2. Stabilisation de la structure

Pour relâcher les contraintes dans le matériau, on peut insérer un atome de taille plus importante sur le site La augmentant ainsi la distance LnO. L'atome le plus utilisé est le strontium de rayon ionique 1.25 Å en coordinence VIII ($r_{\text{ion La}^{3+}} = 1.20$ Å) (les valeurs des rayons ioniques sont données par les tables de Shannon et Prewitt¹³ sur la base de $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40$ Å). Le facteur de Goldsmidt t est alors dans ce cas de 0.95 et la symétrie est quadratique $I4/mmm$. De plus, le dopage par Sr^{2+} induit par compensation de charges, une insertion de trous dans le plan NiO_2 , ce qui va dans le sens d'une réduction de la contrainte structurale. En effet, les ions Ni^{3+} ayant un rayon ionique plus faible que les Ni^{2+} , on observe une diminution de l'effet de compression des liaisons Ni-O.

Une autre façon de diminuer les contraintes est d'insérer de l'oxygène (noté O_i) entre les couches LaO .^{14,15} Un déplacement simultané des oxygènes apicaux des octaèdres NiO_6 provoqué par les O_i induit une diminution de la distance LnO . Cette insertion d'oxygènes est accompagnée d'une oxydation partielle des Ni^{2+} en Ni^{3+} pour satisfaire la conservation de l'électronéutralité, relâchant ainsi la contrainte structurale. Avec le modèle de valence des liaisons, le relâchement maximal des contraintes est obtenu par insertion d'un oxygène interstitiel pour 5 ou 6 mailles, l'état d'oxydation des Ni étant alors juste égal à la somme des valences.

L'oxygène interstitiel joue un rôle essentiel dans toutes les propriétés de ces phases que nous discuterons en détail plus loin. Indiquons en premier lieu qu'il peut se trouver en site ordonné ou se délocaliser dans le plan $z=1/4$ selon la température comme l'ont montré C. Allançon et al.¹⁶ par diffraction de neutrons sur poudre à haute température. On prévoit qu'une transition ordre \rightarrow désordre se produira vraisemblablement à haute température, proche de 650 K, en relation avec les mouvements des oxygènes interstitiels¹⁷ et qu'elle devrait avoir des répercussions importantes sur les propriétés électroniques et magnétiques.

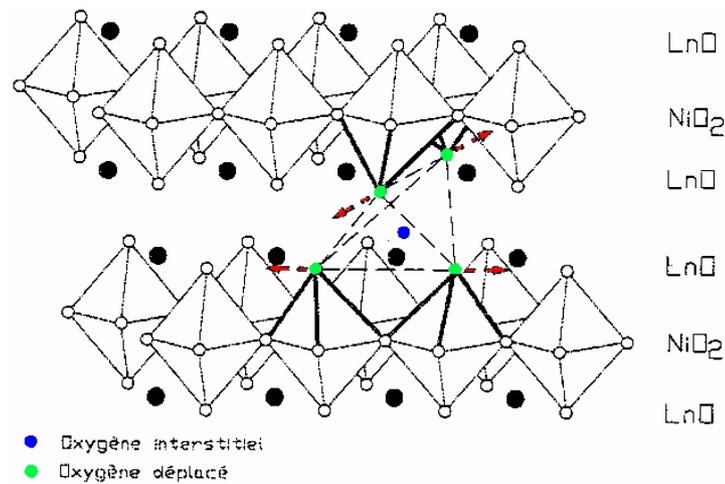


Figure I-3 : Schéma représentant le déplacement des octaèdres par insertion d'oxygènes interstitiels

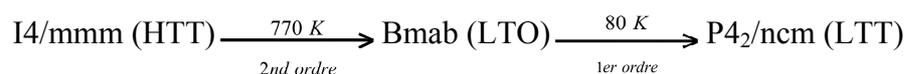
Comme on a pu l'observer dans ce paragraphe, les oxydes de structure de type K_2NiF_4 présentent des symétries cristallines différentes suivant leur état de contrainte structurale. L'insertion d'oxygènes interstitiels permettra la formation de structures stables.

Nous présenterons plus loin des phénomènes de séparation de phase et d'ordre des oxygènes interstitiels, observés pour des concentrations particulières de trous. Les propriétés électroniques seront fortement dépendantes de ces phénomènes.

II. Diagramme de phase structural - Relations avec les propriétés magnétiques

II.1. Composé stoechiométrique

Il a été établi par diffraction de neutrons^{15,19,21} et de rayons X^{20,5} que le composé stoechiométrique à 300 K $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ est de structure orthorhombique de type Bmab. En allant des hautes températures vers les basses températures, on observera le schéma de transitions suivant :



(HTT : high temperature tetragonal, LTO : low temperature orthorhombic, LTT : low temperature tetragonal)

Ces transitions ont été mises en évidence par Rodriguez-Carjaval et al.²¹ et Jorgensen et al.¹⁵ par diffraction de neutrons. La transition à 770 K se fait par rotation des octaèdres autour de l'axe [110]. La transition LTO-LTT est similaire à celle observée dans $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+x}$ ($\text{P4}_2/\text{ncm}$). Au même moment où la transition structurale LTO→LTT se fait, une composante ferromagnétique apparaît due au ferromagnétisme faible* au-dessous de 80 K.^{25,51}

II.2. Dopage au strontium

Dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, on s'attend à une diminution de la contrainte orthorhombique quand le dopage en Sr augmente. Ceci a été confirmé par plusieurs auteurs^{26,27,28} qui observent une diminution du paramètre a, le paramètre c augmentant avec le dopage en Sr (l'octaèdre NiO_6 est moins tilté et plus allongé). La symétrie quadratique est observée pour x variant de 0 à 1.6 avec pour x = 0.5 un paramètre de maille a minimal tandis que c est maximal. Pour x = 1/3 et 1/2, des anomalies magnétiques et de résistivité ont été observées par S.W. Cheong et al.⁷ Ces phénomènes ont été attribués à un ordre des porteurs de charges. Cet ordre des charges peut être interprété en terme de petits polarons**. Dans $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, il a été mis en évidence une anomalie de résistivité pour x = 1/2 avec comme dans le cas cité plus haut, un paramètre a minimum et c maximum.³⁶ Dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, avec x = 1/3, Katsufuji et al.²⁹ confirment l'existence de cette anomalie en résistivité, et également en spectroscopie optique et l'attribuent à l'ordre des charges. Pour x = 0.135 à 0.225,^{7,30,31,32} des phénomènes similaires ont été mis en évidence par diffraction de neutrons et seront décrits plus en détail au chapitre II.6.2.

Le dopage en Sr dans le composé La_2CuO_4 conduit à l'apparition de supraconductivité pour x ≥ 0.08 avec une température critique Tc maximale pour x = 0.15³⁴ (voir figure II-1).

* définition du ferromagnétisme faible chap.II.4.3.

** le polaron représente l'ensemble électron + son champ de contrainte (voir V.2)

Une anomalie dans l'évolution de T_c est observée pour $x = 0.125$. Elle pourrait avoir une origine commune avec les phénomènes décrits plus haut dans le nickelate.

Pour $x = 0.15$, Bianconi et al.³⁵ ont étudié les distorsions de réseau local des plans CuO_2 dans des cristaux par EXAFS. Ils ont montré que les octaèdres CuO_6 présentent des conformations différentes en-dessous de 100 K, avec la présence simultanée d'octaèdres distordus de type LTT et d'octaèdres réguliers de type LTO. Ce mélange de domaines LTT et LTO à échelle locale a également été observé dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.³⁷ Cette observation conforte le caractère polaronique du milieu et la tendance à la séparation de charges.

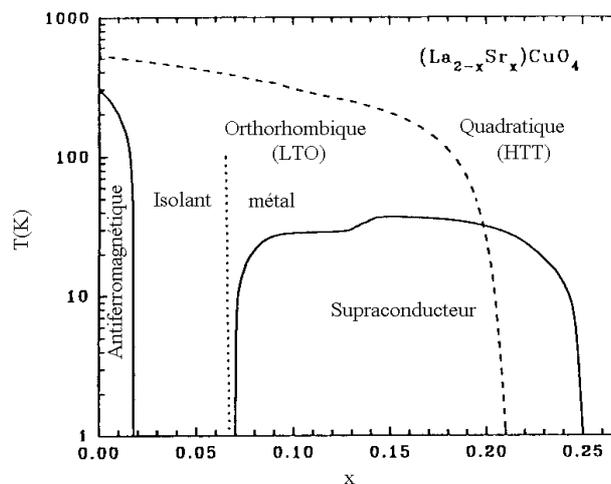


Figure II-1 : Diagramme de phase du composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$.

II.3. Composés excédentaires en oxygène

Les phases $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$ avec $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ sont capables d'insérer des quantités non négligeables d'oxygènes excédentaires. Quel est le moteur de cette prise d'oxygènes? C. Allançon et al.³⁶ ont suggéré récemment à partir d'une étude du système $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ que la contrainte structurale pouvait contrôler l'insertion des O_i . En effet, suivant x une variation linéaire décroissante ainsi qu'une diminution de la contrainte structurale ont été observées. Ces évolutions sont liées au rayon moyen du lanthanide en raison de la taille plus grande de La^{3+} par rapport au Pr^{3+} . L'affinité du composé vis à vis de l'oxygène paraît être d'autant plus grande que les contraintes structurales sont importantes.

Dans le système $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$), des phases stables avec un δ élevé peuvent exister car l'ordre des oxygènes interstitiels à courte ou longue distance permet des modes de tilts des octaèdres MO_6 différents. Les cristaux La_2CuO_4 et La_2NiO_4 ont tous deux la même structure à haute température et présentent une non-stoechiométrie en oxygène. Seul $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ est rendu supraconducteur par dopage en oxygène. Des similarités entre ces 2 composés sont attendues

dans le diagramme T- δ , et en particulier en ce qui concerne l'arrangement des ions oxygènes excédentaires. La localisation de ces derniers est difficile à étudier par RX. Les neutrons sont un meilleur outil car ils sont sensibles aux atomes légers (oxygènes). Les ions oxygènes ont été localisés¹⁵ entre les couches adjacentes LaO et sont tétraédriquement entourés de 4 ions La³⁺. Suivant le niveau de dopage, on pourra observer différentes structures cristallines, avec des domaines de séparation de phase bien définis. Les figures II-2 et II-3 représentent les diagrammes de phase de La₂NiO_{4+x} et La₂CuO_{4+x}. Comme on peut le voir, un des avantages de l'étude du nickelate est de présenter un domaine de non-stoechiométrie supérieur à celui du cuprate. Des structures présentant un ordre des ions oxygènes excédentaires dans La₂NiO_{4+x} ont été suggérées par plusieurs groupes.^{39,40}

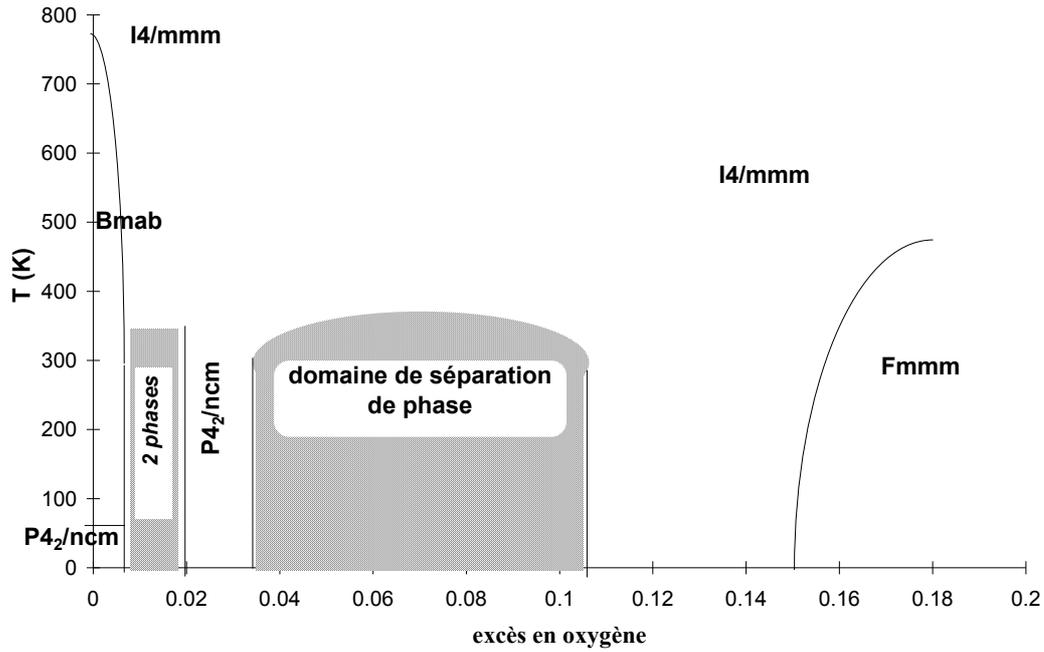


Figure II-2 : Diagramme de phase de $La_2NiO_{4+\delta}$ (synthèse des résultats bibliographiques).

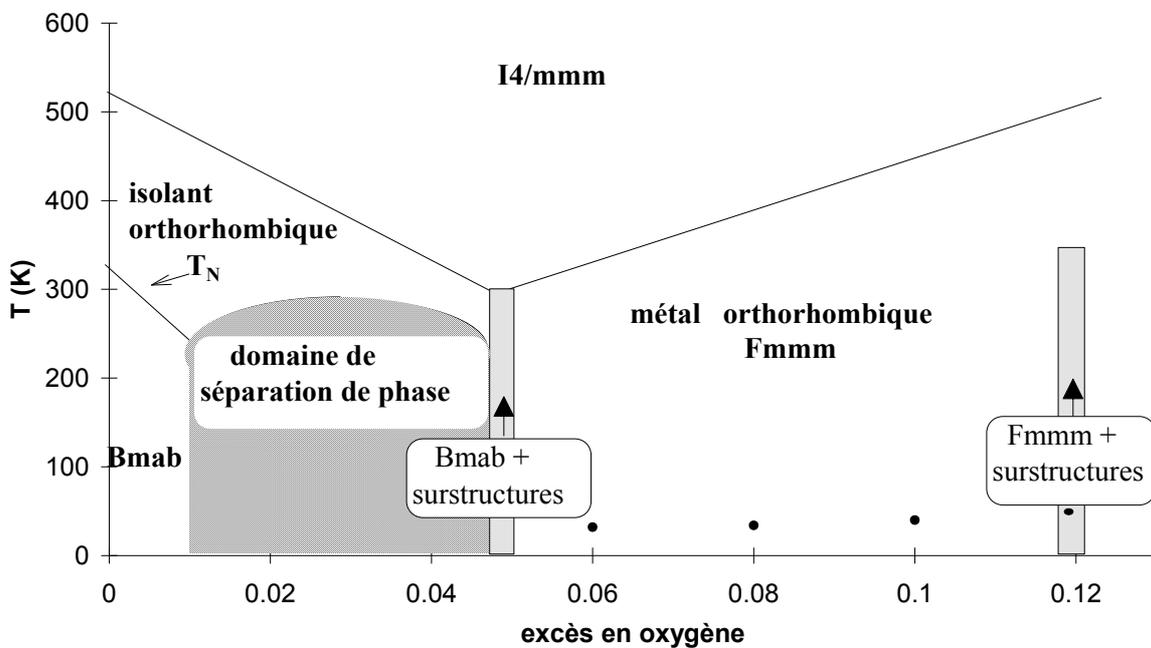


Figure II-3 : Diagramme de phase de $La_2CuO_{4+\delta}$ (J.C. Grenier et al³⁸). Les ronds noirs représentent les T_c pour certains dopages.

II.3.1. Ordre des oxygènes interstitiels

Pour des concentrations intermédiaires d'oxygène, il a été établi que le système $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ se sépare en deux phases avec des concentrations différentes de défauts. Ceci est le résultat d'une instabilité énergétique provoquée par l'injection de trous dans la matrice antiferromagnétique. Le système atteint un état d'énergie plus bas en ségrégeant les trous.

Des études par microscopie électronique à transmission (MET) ont permis d'observer la présence de surstructures avec des excès d'oxygène variés³⁹ montrant un ordre des oxygènes interstitiels pour des valeurs discrètes de $\delta = 1/4, 1/6, 1/8, \dots$. Sayaguès et al.⁴¹ ont observé par MET de haute résolution sur un cristal $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $\delta = 0.14$, une distribution inhomogène des oxygènes interstitiels dont la conséquence est la formation de 2 structures modulées, dont les périodes de modulation sont commensurables. Il est cependant difficile de tirer des conclusions définitives à partir d'une seule étude par MET, car le faisceau électronique interagit avec les oxygènes du composé étudié.

A partir de diffraction de neutrons sur monocristaux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, Tranquada et al.⁴⁰ ont confirmé cette séparation de phase, et montré que ce phénomène se situe entre $0.07 \leq \delta \leq 0.10$. Pour les phases extrêmes, les oxygènes interstitiels tendraient à se regrouper en couches, espacées périodiquement le long de l'axe c , présentant alors un ordre 1D selon l'axe \vec{b} , soit un ordre en stades similaire à celui observé dans le graphite. Les stades sont définis par le nombre de couches NiO_2 séparant deux couches d'interstitiels successives. Pour $\delta \sim 0.067$ et 0.105 , les auteurs⁴⁰ observent respectivement un ordre en stade 3 et en stade 2. Au-delà de $\delta > 0.105$, un ordre 3D des oxygènes interstitiels s'installe lié à une distribution particulière des charges et des spins^{40,43} (Chap. II.6).

Toujours par diffraction de neutrons, les mêmes auteurs⁴² ont montré sur un monocristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.105}$ que l'ordre est très sensible à la vitesse de refroidissement. Ainsi de fortes concentrations de défauts peuvent être observées suivant les traitements thermiques.

Ces travaux montrent la complexité de ce diagramme où une petite modification des interactions (par exemple de répulsion coulombienne) va faire basculer le système vers un domaine à séparation de phase ou un domaine à structures modulées. Il est probable que l'histoire thermique va jouer un rôle important témoignant de la balance entre effets cinétiques et thermodynamiques. Dans ces diagrammes, on ne peut actuellement distinguer ce qui relève de l'équilibre ou du hors équilibre.

II.4. Principales interactions magnétiques dans les systèmes ordonnés

Les interactions dominantes sont en général les interactions d'échange¹⁰⁰ à courte portée. Elles peuvent être généralement limitées aux premiers voisins, en particulier dans le cas des systèmes bidimensionnels. L'Hamiltonien d'Heisenberg s'écrit

$$H_e = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

J_{ij} :intégrale d'échange

\vec{S}_i et \vec{S}_j étant respectivement les spins sur les sites i et j.

Quand $J_{ij} > 0$, un ordre ferromagnétique où les spins sont parallèles sera favorisé, dans le cas contraire, un ordre antiferromagnétique sera observé. L'interaction d'échange étant invariante par rotation dans l'espace des spins, ne fixe qu'une orientation relative des spins. Ceci détermine la surstructure magnétique. Cette dégénérescence est levée par une interaction plus faible, l'anisotropie magnétique. Une des origines de cette anisotropie magnétique est l'interaction dipôle-dipôle. Chaque spin étant associé à un moment magnétique, le couplage entre spins s'écrit

$$H_d = \sum_{i,j} \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}$$

r_{ij} étant le vecteur reliant les 2 moments magnétiques. Cette interaction peut également s'écrire

$$H_d = - \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{D}_{ij} \vec{S}_j$$

\vec{D}_{ij} étant un tenseur symétrique de rang 2.

Pour une surstructure magnétique donnée, ce terme dipolaire aura une valeur différente selon la direction des spins dans l'espace. Il introduit donc 3 axes magnétiques, notés facile (F), intermédiaire (I) et dur (D), selon lesquels l'énergie d'anisotropie a une valeur différente. Cette énergie, dans le cas de plus basse symétrie, est donnée sous la forme :

$$E_a = \frac{1}{2} K_1 \beta^2 + \frac{1}{2} K_2 \gamma^2$$

La direction des spins est repérée par le vecteur unitaire de composantes α, β, γ dans le référentiel magnétique. Le zéro de E_a est pris dans la direction facile, K_1 et K_2 sont les énergies d'anisotropie quand les spins sont respectivement dans les directions I et D.

II.4.1. Cas ferromagnétique

Dans notre cas, nous allons considérer que l'interaction d'échange est très grande devant l'anisotropie magnétique. Chaque moment magnétique subit alors l'équivalent d'un champ magnétique local fluctuant dû aux dipôles voisins:

$$\vec{H}_i = \sum_{j \text{ voisin de } i} \frac{J_{ij}}{(g\mu_B)^2} \vec{\mu}_j$$

L'approximation de champ moyen consiste à moyenner ce champ magnétique local fluctuant sur l'échantillon. On a alors

$$\vec{\mu}_j = \langle \vec{\mu}_j \rangle + \delta \vec{\mu}_j$$

L'hamiltonien d'échange H_e est remplacé par

$$H_e^{CM} = -\sum_i \vec{\mu}_i \vec{H}_m \text{ avec } \vec{H}_m = 2 \sum_{j \text{ voisin de } i} \frac{J_{ij}}{(g\mu_B)^2} \vec{M} = \lambda \vec{M}$$

$\vec{M} = \langle \vec{\mu}_i \rangle$ étant l'aimantation moyenne par site. Le champ magnétique effectif est donné par $\vec{H}_{eff} = \vec{H} + \vec{H}_m$ où \vec{H} est le champ magnétique appliqué. Si on note μ la valeur de chaque moment localisé, l'aimantation par site à l'équilibre pour des spins $1/2$ est donnée par :

$$M = \mu th\left(\frac{\mu(H + H_m)}{k_B T}\right) = \mu th\left(\frac{\mu(H + \lambda M)}{k_B T}\right)$$

On obtient alors quand H tend vers 0

$$M = \frac{\mu^2 H}{k_B(T - \frac{\lambda \mu^2}{k_B})} = \frac{CH}{T - T_c}$$

T_c représente la température de Curie et C la constante de Curie. Celle-ci a la même expression que dans le cas du paramagnétisme normal, où $M = \frac{C}{T} H_0$, H_0 étant le champ magnétique extérieur.

L'évolution de l'aimantation en fonction de la température est représentée sur la Figure II-4.

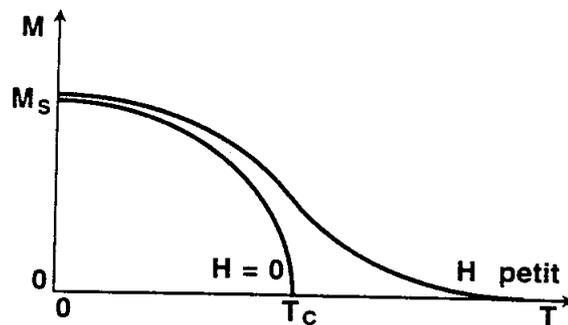


Figure II-4 : Aimantation M à l'équilibre en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué $H = 0$ et H petit.

Lorsque $H = 0$, une aimantation spontanée apparaît à la température $T_c = \mu^2 \lambda / k_B$. A un facteur près, $k_B T_c$ est l'énergie qu'il faut fournir à un moment magnétique pour le tourner de 90° lorsque l'aimantation est égale à l'aimantation saturante. L'expression de T_c dans l'approximation du champ moléculaire est donnée par CW , où C est la constante de Curie et W un coefficient de champ moléculaire rapporté à une aimantation. Ce dernier peut s'écrire

$$W = \frac{zJ}{4N\beta^2}$$

où z est le nombre de premiers voisins et N le nombre d'atomes par cm^3 . A basse température ($T \ll T_c$), l'application d'un petit champ magnétique ne modifie que peu l'aimantation qui est saturée à la valeur $M_s = \mu$. L'effet du champ extérieur se réduira donc, dans ce domaine de

température, à fixer la direction de l'aimantation parallèle à \vec{H} , le terme de couplage pouvant s'écrire :

$$H_z = -\vec{H} \cdot \vec{M}_s$$

Dans un composé ferromagnétique, les résultats expérimentaux seront influencés par la forme de l'échantillon, en raison du champ démagnétisant. Considérons un échantillon aimanté de taille finie plongé dans le vide où un règne un champ magnétique \vec{H} . Le champ vu par les moments magnétiques à l'intérieur de l'échantillon est différent de \vec{H} , et est donné par $\vec{H} + \vec{H}_d$. Pour des formes simples, le champ démagnétisant s'écrit

$$H_{dk} = -N_k M_k$$

avec $k = x, y, z$ représentant les axes simples de l'échantillon et N_k le facteur géométrique.

Dans le cas général, le champ démagnétisant n'est pas uniforme et difficilement calculable. Il introduit un référentiel privilégié lié à la forme de l'échantillon, et de ce fait entre en compétition avec le champ extérieur pour fixer la direction de l'aimantation. La présence du champ démagnétisant complique la description de l'état d'équilibre et oblige à travailler sur un échantillon de forme simple, notamment sphérique où alors $N=4\pi/3$.

L'anisotropie magnétique introduit également des directions d'aimantation privilégiées, suivant les 3 axes magnétiques. Elle entrera en compétition avec le champ magnétique extérieur pour déterminer la direction de l'aimantation.

II.4.2. Cas antiferromagnétique

Les intégrales d'échange ne sont alors pas toutes de même signe, et on aboutit à un système où l'aimantation globale est nulle. Considérons 2 sous-réseaux A et B. Un des spins du sous-réseau A, par exemple, subira alors un champ moléculaire qui résulte des interactions entre spins des 2 sous-réseaux A et B :

$$\vec{H}_m^A = \lambda_1 \vec{M}_B + \lambda_2 \vec{M}_A$$

avec λ_1 nécessairement négatif pour un ordre antiferromagnétique.

Les aimantations à l'équilibre M_A et M_B s'écrivent alors

$$M_A = -M_B = \mu \operatorname{th}\left(\frac{\mu(H + |\lambda_1| M_T + \lambda_2 M_T)}{k_B T}\right)$$

Champ magnétique appliqué et anisotropie magnétique fixeront la direction absolue des spins. L'aimantation globale reste toujours très faible, *le champ démagnétisant jouera donc un rôle négligeable* et pourra être négligé.

Sous l'effet du champ magnétique extérieur, une petite aimantation résultante est créée. Soit $\vec{\Delta}$ la direction commune de l'aimantation des 2 sous-réseaux en champ nul. Deux solutions sont possibles suivant que \vec{H} est parallèle ou perpendiculaire à $\vec{\Delta}$ (voir Figure II-5).

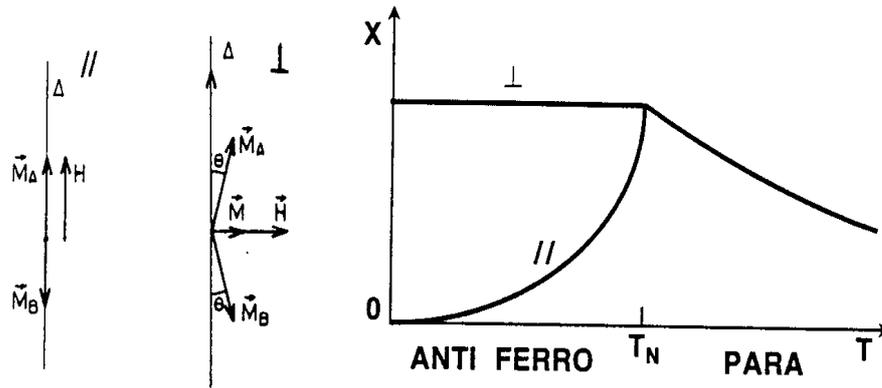


Figure II-5 : Susceptibilité magnétique dans une phase antiferromagnétique avec H parallèle ou perpendiculaire à Δ .

La susceptibilité transversale $\chi_{\perp} \approx \chi_{|\lambda_{\perp}|} \approx J$ est supérieure à la susceptibilité longitudinale $\chi_{//}$ quelque soit la température. La susceptibilité d'une poudre sera une susceptibilité moyenne dont l'expression est

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{//} + 2\chi_{\perp})$$

L'énergie de couplage avec H est donnée par $E_z = -\frac{1}{2} \chi_i H^2$ avec $i = //$ ou \perp .

Le couplage avec le champ extérieur favorise la situation où $\bar{\Delta}$ est perpendiculaire à \vec{H} ; ce terme entre en compétition avec l'anisotropie magnétique qui favorise la situation où $\bar{\Delta}$ est parallèle à l'axe de facile aimantation. La somme de ces 2 énergies déterminera la position à l'équilibre des aimantations M_A et M_B .

L'aimantation étant très faible, on détermine son orientation moyenne $\bar{\Delta}$ qu'on caractérise par son vecteur unitaire de composantes (α, β, γ) dans le référentiel magnétique. Si on note $(\alpha_H, \beta_H, \gamma_H)$ les composantes du vecteur unitaire parallèle à \vec{H} , l'énergie de couplage E_z avec H et l'énergie d'anisotropie E_a sont données respectivement par :

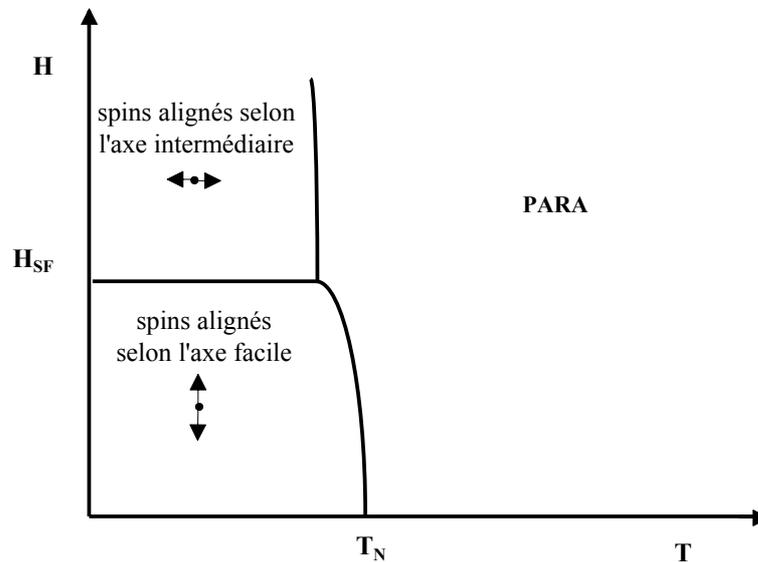
$$E_z = -\frac{1}{2}(\chi_{//} - \chi_{\perp})(\alpha\alpha_H + \beta\beta_H + \gamma\gamma_H)H^2 - \frac{1}{2}\chi_{\perp}H^2$$

$$E_a = \frac{1}{2}K_1\beta_A^2 + \frac{1}{2}K_2\gamma_A^2 + \frac{1}{2}K_1\beta_B^2 + \frac{1}{2}K_2\gamma_B^2 \approx K_1\beta^2 + K_2\gamma^2$$

E_z et E_a sont minimales lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe de facile aimantation. En champ faible, E_a domine et les spins restent parallèles à l'axe facile. Au-delà d'un champ critique, appelé champ spin-flop (H_{sp}) les spins s'alignent selon l'axe intermédiaire. On a alors

$$K_1 = \frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H_{SF}^2$$

La Figure II-6 représente le diagramme de phase dans le plan (T,H) d'un antiferromagnétique pour H parallèle à l'axe de facile aimantation. Comme on peut le voir sur



cette figure, le diagramme de phase sous champ d'un antiferromagnétique est dominé par l'instabilité spin-flop. Dans le cas de CuO, le champ de spin-flop est de l'ordre de 10 Teslas¹⁰¹.

Figure II-6 : schéma représentant l'alignement des spins en fonction de la température pour un champ magnétique donné parallèle à l'axe de facile aimantation.

II.4.2.1. Comportement à haute température

L'aimantation globale du système peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{M} = \frac{2C}{T + \Theta} \vec{H}$$

C'est la loi de Curie-Weiss dont la température de Curie est $-\Theta$. La constante de Curie C est donnée par $C = N\mu^2 / 3k_B$ (N est le nombre d'Avogadro, la susceptibilité χ étant exprimée en emu.mol⁻¹). On a alors l'expression :

$$\Theta = C(|\lambda_1| - \lambda_2)$$

Cette température traduit l'interaction d'un atome avec ses voisins.

A la température de Néel, c'est à dire pour $T = T_N$, on a l'expression suivante :

$$T_N = C(|\lambda_1| + \lambda_2)$$

Le rapport entre Θ et T_N permet de déterminer l'importance relative des interactions. Si λ_2 est beaucoup plus grand que $|\lambda_1|$, les températures de Néel et de Curie sont voisines :

$$T_N = C(|\lambda_1| + \lambda_2)$$

$$-\Theta = C(|\lambda_1| - \lambda_2) = T_N \left(1 - 2 \frac{\lambda_2}{|\lambda_1|}\right)$$

II.4.3. Différentes interactions d'échanges

Dans un antiferromagnétique, le degré d'alignement des spins augmente progressivement quand la température diminue en-dessous de T_N . Une image classique de spins totalement alignés prédit un moment de saturation égal à $2S\mu_B$. Or l'aimantation du sous-réseau est souvent plus faible que celle prédite. Cette diminution peut être attribuée aux effets de liaisons covalentes.

Dans un matériau magnétiquement ordonné, des *ondes de spins* ou magnons peuvent être observés. Une onde de spin correspond à une déviation non homogène sur l'échantillon des moments magnétiques hors de la direction moyenne d'aimantation.

Dans les composés antiferromagnétiques, les ions magnétiques sont souvent séparés par des ions diamagnétiques ; l'échange direct est alors très petit et ne peut expliquer des températures de transition élevée. Un mode de couplage magnétique indirect qu'on appelle *superéchange* a donc été adopté. Considérons 2 atomes M_1 et M_2 séparés par un atome diamagnétique comme l'oxygène. Le couplage entre les spins de M_1 et M_2 provient alors de la déformation des orbitales p de l'oxygène qui est dépendante de l'état de spin des ions magnétiques. Ce mécanisme sera décrit un peu plus loin de manière plus détaillée. De ce superéchange découle la *règle d'Anderson* qui annonce que les interactions d'échange entre deux ions magnétiques par l'intermédiaire d'un ion diamagnétique O sont d'autant plus grandes que l'angle $\widehat{M_1OM_2}$ est voisin d'un angle plat.

Si les moments magnétiques ne sont pas rigoureusement parallèles, une déviation par rapport à l'antiferromagnétisme idéal peut apparaître et l'on observe alors un *ferromagnétisme faible* : une petite aimantation apparaît dans une direction perpendiculaire à la direction moyenne des spins ; ceci est aussi appelé par le terme anglo-saxon "spin canting". Celui-ci a 2 origines possibles : le couplage antisymétrique de Dzyaloshinsky-Moriya ou l'anisotropie locale. Le couplage antisymétrique peut être exprimé par $D \cdot [S_1 \times S_2]$ où D est un vecteur constant relatif aux couplages anisotropes. Ces derniers sont proportionnels à l'angle de tilt des octaèdres d'oxygènes autour de l'axe de rotation des octaèdres. D est nul quand la structure présente un centre d'inversion.⁵³ Dans notre système, seules les structures Pccn et

$P4_2/nm$ pourront présenter un couplage antisymétrique au sens de Dzyaloshinsky-Morya. L'autre cause possible du faible ferromagnétisme, l'anisotropie locale, apparaît lorsque l'environnement des ions des 2 sous-réseaux n'est pas équivalent. Il existe alors un potentiel d'interaction antisymétrique entre les ions.

Les interactions de superéchange dépendent des effets de liaisons chimiques par l'intermédiaire de 2 paramètres : le terme d'échange potentiel qui représente la différence de répulsion électronique entre 2 électrons dans différentes orbitales d'un même atome et l'échange cinétique qui dépend du produit de l'intégrale de recouvrement S des orbitales et de l'intégrale de saut t . Si le terme d'échange cinétique domine, le couplage est antiferromagnétique (Figure II-7-a). Un état ferromagnétique (Figure II-7-b) sera observé quand le terme d'échange potentiel sera élevé par rapport au terme d'échange cinétique. Ce cas pourra notamment être observé quand l'atome ligand forme un pont de 90° entre les ions magnétiques. Dans quelques oxydes à valence mixte, une autre forme de couplage magnétique peut apparaître : le mécanisme de *double échange*. Il favorise un couplage ferromagnétique entre ions participant au transfert électronique.

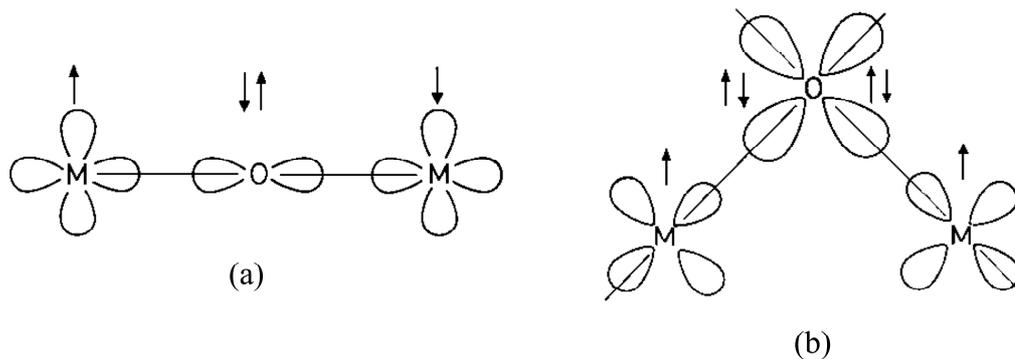


Figure II-7: Interaction entre ions magnétiques M par l'intermédiaire d'un ion diamagnétique O : (a) représente le superéchange antiferromagnétique et (b) le couplage ferromagnétique.

II.5. Ordres magnétiques dans les oxydes de type K_2NiF_4

II.5.1. Composé stoechiométrique

La_2NiO_4 s'ordonne selon un réseau antiferromagnétiquement 3D (3D-AF) en dessous de $T_N = 330$ K ; en même temps que la transition structurale LTO \rightarrow LTT, un faible état "canted" ferromagnétique apparaît en-dessous de 80 K.^{24,51,56} Le système $Pr_2NiO_{4,0}$ a un comportement similaire dans la phase LTT mais présente en plus une transition métamagnétique ($T < 90$ K) avec un ordre purement ferromagnétique selon c , et antiferromagnétique dans le plan de base.⁵⁴ La structure magnétique est constituée de plans

basaux empilés ordonnés antiferromagnétiquement, les ions Ni^{2+} les plus proches voisins étant polarisés de façon opposée. Elle reste inchangée lors de la transition LTO - LTT. Les moments magnétiques Ni^{2+} et le vecteur de propagation antiferromagnétique sont dirigés le long de la direction $[1\ 0\ 0]$ dans le plan NiO_2 ⁵⁵ (Figure II-8). Le nickelate de lanthane présente une anisotropie magnétique marquée avec notamment une densité d'aimantation⁵² contractée le long des liaisons Ni-O dans les plans Ni-O.

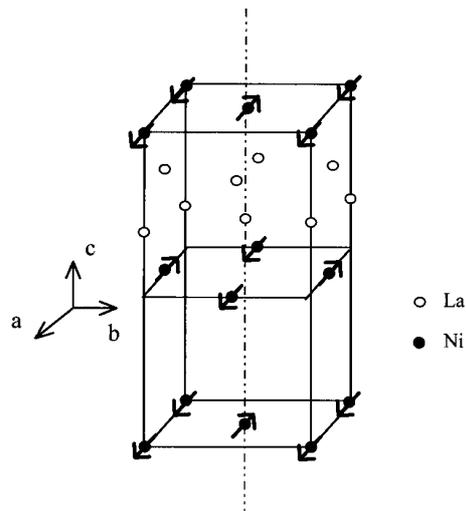


Figure II-8 : Structure magnétique du composé stoechiométrique $\text{La}_2\text{NiO}_{4,0}$ (structure orthorhombique $Bmab$). Les moments magnétiques des ions Ni^{2+} et le vecteur de propagation antiferromagnétique sont dirigés le long de l'axe a dans le plan NiO_2 , contrairement aux cuprates dans lesquels ils sont selon b .

Dans la phase LTO, la composante ferromagnétique perpendiculaire aux plans NiO_2 ou CuO_2 ^{57,67} dépend de l'orientation de l'axe de tilt et d'un seul paramètre qui englobe toutes les constantes de couplage de l'hamiltonien de spin. En général, dans les composés AF de type La_2CuO_4 , l'anisotropie est dominante dans le plan facile. Les systèmes isostructuraux de La_2CuO_4 comme Nd_2CuO_4 et Pr_2CuO_4 ne montrent pas de distorsions structurales mais ont une anisotropie de spin uniaxiale.

II.5.2. Effet de l'oxygène sur le couplage magnétique

L'introduction d'oxygènes excédentaires dans les couches La-O de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est accompagnée par une diminution des températures d'ordre magnétiques^{55,56,59,62} jusqu'à $\delta \leq 0.1$ puis une augmentation de celles-ci pour $\delta = 0.10$ ^{40,60} (voir Figure II-9).

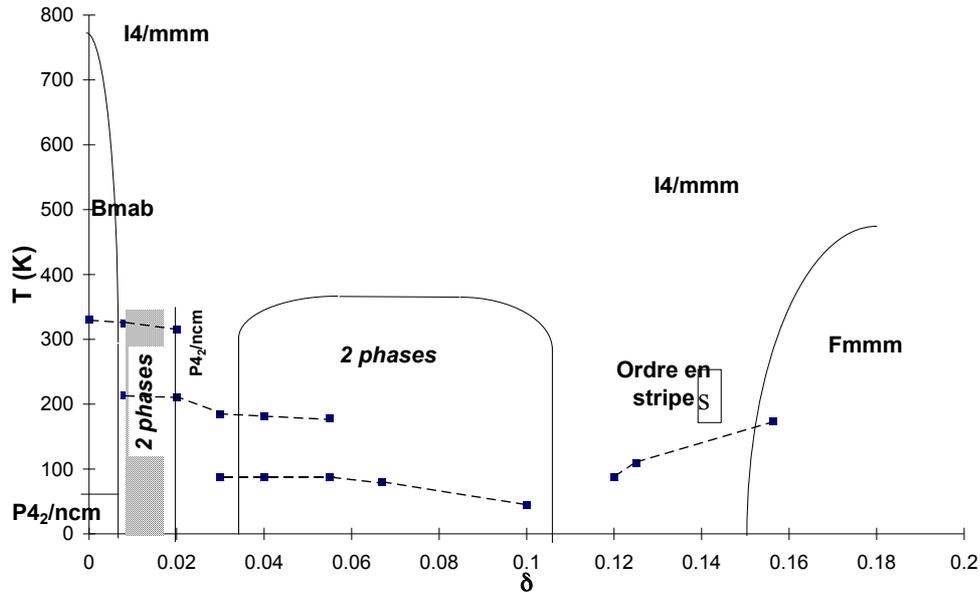


Figure II-9 : Température d'ordre magnétique en fonction du dopage en oxygène δ dans le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Le comportement magnétique du nickelate est donc très sensible à la concentration de trous injectés dans le système. L'évolution de la température d'ordre magnétique pour $\delta < 0.1$ peut s'expliquer par effet structural. En effet, l'introduction d'oxygènes excédentaires est accompagnée par une distorsion de l'octaèdres NiO_6 qui altère les interactions de superéchange entre plans NiO_2 . Ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la longueur de corrélation entre spins dans un même plan. Lorsque le niveau de dopage devient important ($\delta > 0.1$), la répulsion coulombienne entre trous engendre un ordre 3D des oxygènes interstitiels. En même temps, une modulation de spin Ni^{2+} incommensurable apparaît^{40,60} dans le plan NiO_2 . On observe alors dans la phase incommensurable une augmentation des températures d'ordre magnétique, impliquant une augmentation des couplages magnétiques entre plans.

II.6. Séparation de phase et mise en ordre électronique

II.6.1. Séparation de phase

L'apparition de la supraconductivité dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ est très complexe du point de vue diagramme de phase car elle se produit à la frontière de domaines dits de séparation de phase dont l'étude est donc fondamentale. La discussion est en fait à la limite entre le concept de phase au sens macroscopique et de phases désordonnées plus ou moins clustérisées. La tendance à la séparation de phase entre en compétition avec la répulsion coulombienne à longue distance entre trous. Ce phénomène est renforcé quand les espèces sont peu mobiles, par exemple à assez basse température. Selon V.J.Emery et al.,⁷⁸ la frustration qui en résulte

engendre une riche variété de structures modulées en bandes, le plus souvent appelées du terme anglo-saxon "stripes", dont la période est liée à la densité de porteurs. Ainsi sans présenter un phénomène de séparation de phase macroscopique, le système devient hétérogène avec des régions riches et pauvres en trous. En conséquence, la séparation de phase permet la coexistence de phase supraconductrice et de phase antiferromagnétique ordonnée à longue distance.

II.6.2. Ordre des trous et des spins

L'ordre combiné des charges et des spins est désormais prouvé être un phénomène commun dans les cuprates et les nickelates. L'ordre peut être décrit comme une phase en "stripes", dans laquelle les trous se ségrègent dans des murs de domaines séparant périodiquement des régions non dopées antiferromagnétiques³³ (voir Figure II-10). Des phases "stripes" de ce genre ont été observé dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ^{43,46} dopé ou non par du Sr. La première identification de corrélations magnétiques inhabituelles dans les nickelates a été effectuée par Hayden et al.³¹ par diffraction de neutrons sur un cristal de $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{3.96}$; l'existence d'un ordre des charges dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ a été confirmée par diffraction d'électrons³⁰ et mesures de transport dans des céramiques.⁷ Un ordre des charges et des spins en stripes a été observé par Sachan et al.³² dans des cristaux $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ avec $x = 0.135, 0.2$, l'ordre étant commensurable pour $x = 0.2$ avec une longueur de corrélation dans le plan de 40 Å. Un ordre combiné des spins Ni et des trous induits par dopage dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ existe également pour $\delta=0.125$.⁴³

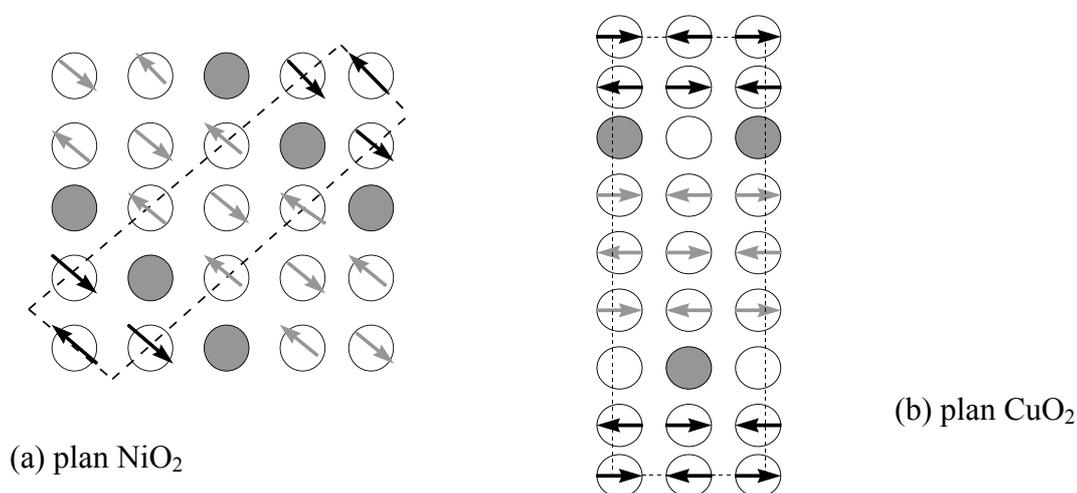


Figure II-10 : Représentation de l'ordre en stripes pour le nickelate (a) et le cuprate (b). Les flèches représentent la direction du moment magnétique, les pointillés la maille structurale. Dans les 2 cas les ronds pleins représentent les trous.

Les études de corrélations magnétiques et d'ordre des charges dans les nickelates dopés en oxygène montrent que l'ordre magnétique et l'ordre des charges sont mutuellement commensurables, avec une période de modulation de spin double de celle des charges,

comme attendu dans un ordre en stripes.⁵⁰ Pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.133}$, un ordre des charges à $T \leq 220$ K, avec $\epsilon = 1/3$ (paramètre de modulation magnétique), ainsi qu'un ordre magnétique à $T_m = 110.5$ K ont été mis en évidence par diffusion de neutrons.⁶⁸ La direction des vecteurs de modulation indique que les stripes sont diagonales (le long de la direction [110]) dans le plan NiO_2 , au contraire des stripes verticales ou horizontales dans les cuprates (Figure II-10). Avec un trou par site le long du mur dans le nickelate, les corrélations de spins devraient rester antiferromagnétiques ; pour La_2CuO_4 la concentration en trous est de $1/2$ trou par site le long d'une stripe chargée. De ce fait, les spins Cu voisins des murs de domaines peuvent se déplacer le long du mur. Les murs de domaines sont centrés sur les rangées des atomes de Ni ou Cu (stripes centrées sur les sites) ou sur celles des atomes d'oxygènes (stripes centrées sur les liaisons). Pour un mur de domaine centré sur les liaisons, il est possible d'imaginer une configuration permettant un moment magnétique résultant.

L'ordre en stripes dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est trouvé être incommensurable, avec un vecteur d'onde variant de façon significative avec la température.^{43,46} L'ordre des spins et des charges dans les nickelates est une forme de séparation de phase électronique microscopique qui est stabilisée le plus vraisemblablement par des interactions électrons - phonons.⁴⁶ Le paramètre ϵ varie avec la concentration en trous ($n_h = x + 2\delta$) (voir Figure II-11(a)).

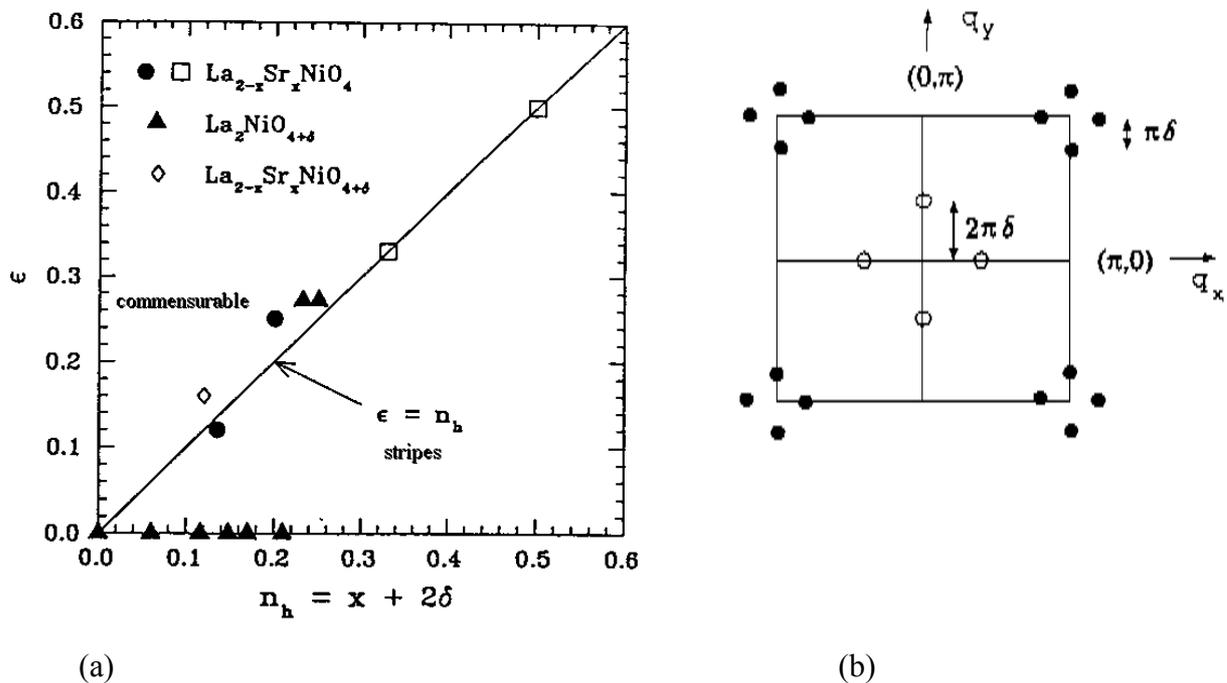


Figure II-11 : (a) : évolution du paramètre de modulation magnétique en fonction du dopage en trous dans le nickelate de lanthane.⁴⁴ (b) représente la transformée de Fourier d'un réseau ordonné en stripes. Les ronds vides sont les secondes harmoniques des charges, les pleins sont les premières harmoniques des spins.⁴⁸

La longueur totale des murs de domaines est proportionnelle à la densité de trous : on a $\delta \sim 1/d$, d étant la distance séparant les murs de domaines. La tendance dans le régime ordonné en stripes est $\epsilon \propto n_H$, ce qui est cohérent avec les calculs de Zaanen et Littlewood.⁴⁷ Ceci suggère l'importance des interactions de Coulomb. La longueur de corrélation dans le plan augmente avec le dopage n_H dans le cristal dopé en Sr. L'extrapolation indique une longueur de corrélation maximale pour $n_H = 0.25$, ce qui correspond à $\delta = 0.125$ pour le nickelate dopé par oxygène, limite proche de celle correspondant au passage de l'ordre commensurable à l'ordre en stripes.

Le fait que l'ordre des charges se fasse en premier est plus en accord avec le concept de la ségrégation de charges de Emery et Kivelson qu'avec l'idée de Zaanen et Littlewood où les charges sont "liées" en murs de domaines dans une matrice antiferromagnétique. Le degré d'ordre des charges diminue exponentiellement quand la température augmente. Ceci indique que les corrélations de charges sont fluctuantes à travers le potentiel de réseau commensurable induit par les oxygènes interstitiels ordonnés. L'ordre local antiferromagnétique ne peut avoir lieu qu'après l'ordre des charges ségrégeant le système en régions riches et pauvres en trous. La partie à longue distance des interactions de Coulomb devrait supprimer la vraie séparation de phase et induire l'ordre en stripes. La compétition entre les interactions de Coulomb et magnétiques peut expliquer la dépendance en température de ϵ . Les interactions électroniques locales et magnétiques favorisent $\epsilon = n_H$, comme suggéré par l'analyse du modèle de Hubbard.⁴⁷

Tranquada et al.⁴⁹ ont montré que la supraconductivité et l'ordre en stripes des charges coexistent dans $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: un ordre statique en stripes⁵⁰ similaire à celui présent dans les nickelates a été discerné. Les dynamiques de spins dans la phase ordonnée en stripes présentent des similitudes avec ce qui été trouvé pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$. Cet ordre statique a pu être observé par diffraction de neutrons sur monocristal. On note en premier un ordre des charges autour de 60 K puis une transition magnétique autour de 50 K. Il est donc clair que l'ordre des phases en stripes est initié par les charges avec une variation linéaire entre températures d'ordre des spins et des charges et concentration en trous comme dans le cas du nickelate. Dans la phase LTT, les corrélations entre plans seraient frustrées par ancrage des bandes chargées dû aux distorsions de réseau.

La mise en évidence de corrélations de stripes dans La_2CuO_4 dopé en trous tend à indiquer que les corrélations dynamiques des stripes sont liées à la supraconductivité des cuprates en couches.^{7,45,50}

III. Fluctuations de spin

Deux types de fluctuations de spins dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+x}$ sont présentes pour $T > T_N$: intra et interplans. Leur existence résulte de la présence de fortes corrélations antiferromagnétiques 2D à courte portée dans les couches NiO_2 caractérisées par une constante de couplage dans le

plan J, alors que le couplage entre les plans (J') est beaucoup plus faible. Les fluctuations de spins dynamiques et statiques dans le réseau carré 2D AF de La_2NiO_4 avec $S = 1$ ont été étudiées par diffusion de neutrons.⁶¹ Un ralentissement critique des fluctuations de spins basse énergie est alors observé juste au-dessus de T_N ($330 \leq T(\text{K}) \leq 350$) : à l'approche de la température de Néel, on passe alors d'un comportement 2D-AF Heisenberg à un comportement 3D-AF Ising.

Dans la phase nickelate ordonnée en bandes chargées avec $\delta = 0.133$, le caractère d'onde de spin des excitations est similaire aux fluctuations de spins observées dans le composé supraconducteur $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. L'origine des corrélations de spin dans $\text{YBa}_2\text{CuO}_{6.6}$ et probablement dans $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ⁷⁹ pourrait être liée à l'apparition progressive de l'ordre en bandes chargées.

III.1. Influence des dopants

III.1.1. Dopage en zinc

L'influence du dopage en lacunes statiques sur les fluctuations de spin a été étudiée dans les composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,^{85,86} La_2CuO_4 ,⁸⁹ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁸⁷ par incorporation de Zn sur le site Cu (la densité des lacunes mobiles étant fixée par la concentration en Sr). Le dopage en Zn, dont l'orbitale 3d est pleine dans les plans CuO_2 , crée une lacune de spin permettant la dilution du système de spin Cu.^{89,90} La température de Néel T_N ⁹⁸ décroît avec la concentration en Zn, la longueur de corrélation 2D AF étant diminuée par le désordre provoqué par l'introduction de zinc. On observe aussi une diminution des T_c par dopages de lacunes de spins (voir fig.III-1). Ce comportement a également été observé par dopage avec du Ga et Co.^{91,92}

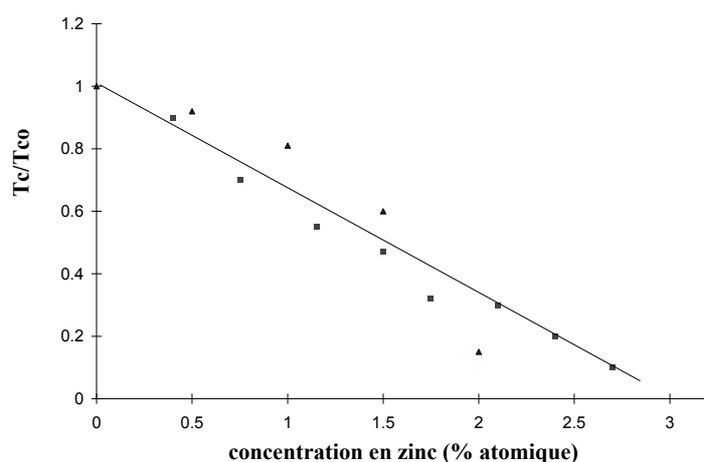


Figure III-1 : Rapport entre les températures de transition supraconductrices des échantillons dopés et non dopés en zinc en fonction de la concentration en zinc pour le composé $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_4$.^{90,94}

Dans les deux systèmes, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ et YBCO, le dopage en Zn induit la présence d'un moment magnétique distribué sur les 4 atomes de Cu voisins de l'impureté, avec respectivement un comportement de la susceptibilité de type Curie-Weiss et de type Curie.^{86,87}

III.1.2. Dopage électronique

L'effet du dopage par électrons sur les corrélations dynamiques de spin, instantanées et statiques a été étudié sur $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$.⁷⁰ Les T_N et la résultante des interactions entre spins sont diminuées par rapport à $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Le dopage par électrons conduit à une dilution du réseau magnétique de spins Cu et une diminution de la résultante des interactions entre spins.

III.1.3. Dopage en trous

Dans les matériaux légèrement dopés en trous, un ralentissement des fluctuations de spin se produit, dû à une transition de type verre de spin et/ou à la localisation des porteurs. Ce type de comportement a été observé dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ à basse température pour un dopage en trous $\geq 2\%$.^{77,82,89,93}

Les trous sont présumés contribuer à la création de couplage effectif ferromagnétique entre les spins Cu, conduisant à la frustration de l'ordre AF à longue distance et autre tendance ferromagnétique locale. Dans La_2CuO_4 , les corrélations de spins antiferromagnétiques sont diminuées par dopage en trous (voir fig.III.2).

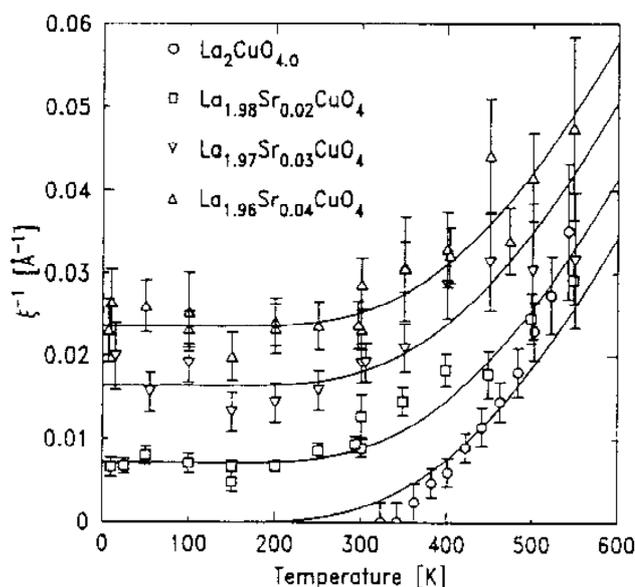


Figure III-2 : Inverse de la longueur de corrélation magnétique en fonction de la température pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.⁸²

Dans le nickelate, l'effet dominant du dopage en trous sur les corrélations de spins est la diminution de la constante d'échange, avec une forte variation de T_N .⁶² Le caractère 3d

localisé des trous diminue les interactions d'échange effectives. Quand la température est supérieure à T_N , les longueurs de corrélation deviennent courtes, l'échange intercouche J' ou la composante anisotropique selon c devrait diminuer. X. Battle et al.⁵¹ ont déterminé les interactions antiferromagnétiques de superéchange J intra-plans Ni-Ni, sur des échantillons $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxydés. Cette valeur est proche de 0.016 eV en accord avec la valeur trouvée par Aeppli et al.⁵⁵ dans La_2NiO_4 (≈ 0.02 eV). Les dynamiques de spin ont été étudiées par diffusion de neutrons inélastiques.⁷⁹ Les résultats montrent une forte diminution de la vitesse de l'onde de spin d'un facteur 5 quand on passe de $\delta = 0$ à 0.105, l'ordre magnétique restant commensurable.^{55,56} Cette tendance est renversée dans la phase ordonnée en stripes à $\delta = 0.133$ où l'ordre magnétique est incommensurable : la vitesse de l'onde de spin, pour des excitations parallèles aux bandes chargées, est inférieure de 40% à celle pour $\delta = 0$, mais 3 fois plus grande que celle de $\delta = 0.105$. Cet affaiblissement par rapport à $\delta = 0$ indique qu'il y a un faible échange entre les spins séparés par une bande chargée (déclin attribué à une diminution du nombre de plus proches voisins).

L'ordre magnétique persiste dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ à une concentration en trous supérieure à ce qui est constaté dans les cuprates (voir Fig.III.3). Cette observation est compatible avec l'idée que les trous mobiles sont plus efficaces pour affaiblir les interactions d'échange et l'ordre magnétique que ceux immobiles. Ces trous mobiles qui résident sur les sites oxygènes apportent un spin supplémentaire qui se couple avec les spins Cu voisins, gênant l'ordre antiferromagnétique local. Ces trous détruisent les compensations de spin en se déplaçant.

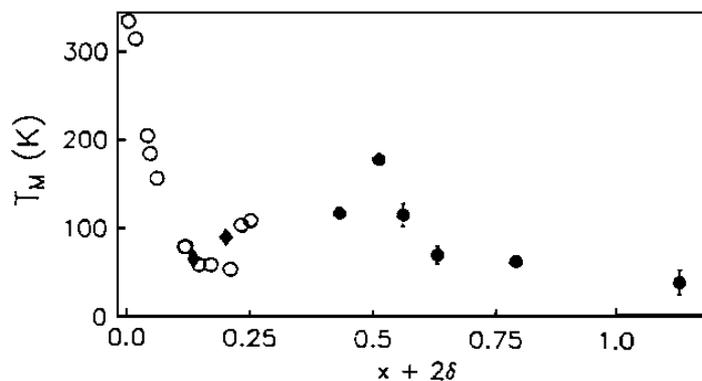


Figure III-3 : Température de transition T_m en fonction de la concentration nette de trous : cercles pleins = $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dopé en Sr,⁹⁹ cercles vides = $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$,⁴⁰ losanges = $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.00}$.³²

IV. Résonance Magnétique

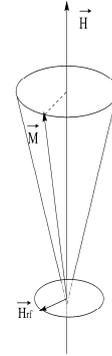
La résonance paramagnétique électronique est une méthode spectroscopique locale dynamique applicable à tout corps présentant un moment magnétique local non nul. Les

informations sont fournies par la position, la localisation et la forme de la raie d'absorption. Pour être étudié en résonance magnétique, le matériau doit satisfaire à quelques critères : posséder des centres résonants en quantité suffisante, avoir un temps de relaxation spin-réseau T_1 correct, c'est à dire ni trop court (élargissement des raies), ni trop long (saturation du signal). Ce terme sera plus explicité plus loin. L'amplitude de la raie d'absorption ou plus son intensité intégrée, permet d'obtenir une information sur le nombre de spins résonants. Par le nombre de raies de structures fines ou hyperfines et la forme de la raie, des informations sur à l'environnement microscopique de l'espèce résonante sont fournies. Nous allons présenter deux aspects de la résonance : celle obtenue dans le cas où les moments magnétiques sont sans interactions entre eux, puis celle où la résonance correspond à une réponse collective de moments magnétiques ordonnés en forte interaction.

IV.1. Condition de résonance dans le cas de la résonance paramagnétique classique

Soit un électron libre placé dans un champ magnétique statique H appliqué selon z et un champ hyperfréquence H_{rf} appliqué suivant x . La précession de l'aimantation M est alors donnée par l'équation de Larmor

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H} + \vec{H}_{rf})$$



En présence du champ hyperfréquence, on a

$$\vec{M} = \vec{M}_{eq} + \delta \vec{M}$$

où \vec{M}_{eq} est l'aimantation à l'équilibre.

En utilisant dans l'équation de la dynamique des spins dans la limite des petits champs, les relations suivantes :

$$\vec{M}_{eq} \wedge \vec{H} = 0, \quad \vec{H}_{rf} = h e^{i\omega t} \vec{x}, \quad \delta \vec{M} = \delta m e^{i\omega t}, \quad \text{on obtient } \delta m_z = 0.$$

La susceptibilité associée est alors :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{\delta m_x}{h} = \frac{M_{eq} H}{H^2 - \omega^2/\gamma^2} \quad \text{et} \quad \chi_{xy}(\omega) = \frac{\delta m_y}{h} = \frac{\frac{i\omega}{\gamma} M_{eq}}{H^2 - \omega^2/\gamma^2}$$

La condition de résonance correspond à $\chi_{xx}(\omega) = \chi_{xy}(\omega) = \infty$, soit $\boxed{\gamma H = \pm \omega}$. A la résonance la condition $\chi = \infty$, implique que dans la limite $\vec{H}_{rf} \rightarrow 0$, l'équation décrivant la dynamique des spins ait une solution $\delta \vec{M}$ non nulle. On a alors

$$\frac{d\delta\vec{M}}{dt} - \gamma\delta\vec{M} \wedge \vec{H} = 0$$

On obtient alors $\omega = 0$ ($\delta m_z = 0$), et $\omega = \pm \gamma H$ avec $\delta m_y = \pm \delta m_x$. Cette dernière méthode est la plus simple pour déterminer la fréquence de résonance.

La plus grande partie de l'énergie du système de spins est constituée par l'énergie Zeeman dans le champ statique \vec{H} ; cette énergie vaut $W = -\vec{M} \cdot \vec{H} = -M_z H$, si H est parallèle à Oz. Les modifications de l'énergie seront donc dues à celles de M_z , qui pourront résulter des fluctuations thermiques. M_z tendra vers sa valeur d'équilibre M_{eq} selon une loi exponentielle qui s'écrit :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_{eq}}{T_1}$$

où T_1 est une constante de temps caractéristique, appelée temps de relaxation longitudinal car elle gouverne les variations de la composante M_z parallèle au champ statique, ou bien temps de relaxation spin-réseau, car elle est reliée à l'échange d'énergie entre le système de spins et le réseau dans lequel sont plongés les dipôles.

Les interactions entre dipôles appelées interactions spin-spin ne peuvent modifier la composante longitudinale M_z de l'aimantation mais seulement M_y et M_x . Pour simplifier l'analyse, Bloch fait l'hypothèse que l'effet de ces interactions mutuelles pouvait aussi être représenté par un temps de relaxation T_2 de manière à ce que M_x et M_y tendent vers zéro selon une loi exponentielle décroissante. On a alors :

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \text{ et } \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

où T_2 représente le temps de relaxation spin-spin (interaction entre ions paramagnétiques voisins). Elle apparaît sous diverses manières. Le temps de relaxation spin-spin τ_2 est une mesure de la durée de vie moyenne d'un train d'onde émis ou absorbé par un ion au cours du processus de résonance. De façon plus simple, un spin excité se relaxe en excitant un autre spin mais avec une énergie plus faible, et ainsi de suite jusqu'à atteindre un état stable. τ_2 est infini tant que l'on a affaire à un processus d'élargissement purement inhomogène, et ne présente aucune relation simple avec la largeur de raie.

En combinant précession et relaxation, on aboutit aux équations de Bloch dans le repère du laboratoire :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y H_{\acute{e}q} + M_z H_1 \sin(\omega t)) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z H_1 \cos(\omega t) - M_x H_{\acute{e}q}) - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M_x H_1 \sin(\omega t) + M_y H_1 \cos(\omega t)) - \frac{M_z - M_{\acute{e}q}}{T_2}$$

IV.1.1. Cas des métaux

L'observation d'un signal de résonance d'électrons de conduction est assez délicate. En général, l'intensité du signal sera beaucoup plus faible que celle obtenue pour un même nombre d'électrons localisés. Ce phénomène est principalement dû à l'effet de peau qui réduit le nombre d'électrons résonants observables. La profondeur de peau δ est donné par la relation suivante :

$$\delta = \left(2 / \omega \mu \sigma\right)^{\frac{1}{2}}$$

σ étant la conductivité de l'échantillon.

La forme de la raie RPE dépend des temps de diffusion de l'électron à travers l'échantillon T_T , et à travers l'épaisseur de peau T_D , des temps de relaxation spin-réseau et spin-spin. Pour de petites particules ou un film fin, la raie aura une forme lorentzienne symétrique. Une asymétrie de la raie est observée lorsque T_T est très supérieur aux autres temps cités plus haut : c'est l'effet dysonien.

IV.2. Résonance ferromagnétique

Dans le cas ferromagnétique, si l'on néglige le terme d'anisotropie en première approximation, on doit considérer le champ d'échange et le champ démagnétisant qui s'ajoutent au champ appliqué. Dans tous les cas, l'équation dynamique des spins décrivant le mouvement collectif des spins et donnant la condition de résonance devient :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H} + \lambda \vec{M} - \vec{N}\vec{M})$$

Le champ d'échange λ n'intervient pas (produit vectoriel nul), ni le terme de champ démagnétisant si l'échantillon est sphérique : la fréquence de résonance n'est pas modifiée par rapport au cas paramagnétique. Dans le cas où l'échantillon n'est pas sphérique, la fréquence de résonance dépend de la forme de l'échantillon et a pour expression :

$$\omega = \gamma \sqrt{(H + (N_x - N_z)M_s)(H + (N_y - N_z)M_s)}$$

M_s étant l'aimantation à saturation. N_x , N_y et N_z sont des coefficients fixés par la forme de l'échantillon. On rappelle que $N_x + N_y + N_z = 1$.

L'évolution de la fréquence de résonance ferromagnétique en fonction du champ est représentée sur la Figure IV-1 pour différentes formes géométriques.¹⁰² On peut remarquer

qu'une résonance peut être obtenue pour $H = 0$, à cause de la présence du champ interne qui s'ajoute au champ appliqué.

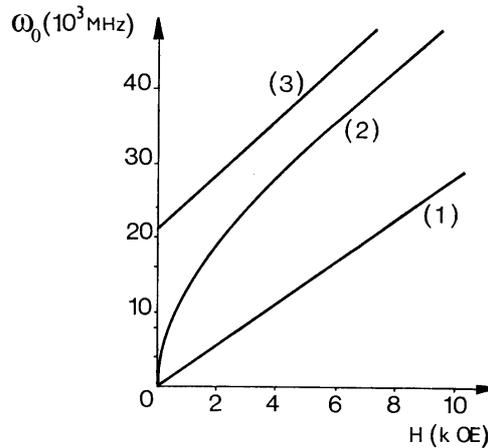


Figure IV-1 : Fréquence de résonance ferromagnétique ω_0 en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement aux échantillons, pour une sphère (1), une plaque (2) et un cylindre allongé (3).

Si on ne néglige plus l'anisotropie magnétique, on rajoute alors un terme de champ interne et l'équation donnant la fréquence de résonance dans le cas d'un échantillon sphérique est donnée par :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H} + \vec{H}_a)$$

soit dans le référentiel magnétique

$$\frac{i\omega}{\gamma} \delta \vec{m} = \delta \vec{m} \wedge \vec{H} + \vec{M}_{eq} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ -(K_1 / M_s^2) \delta m_y \\ -(K_2 / M_s^2) \delta m_z \end{pmatrix}$$

On obtiendra une fréquence de résonance déplacée par rapport au cas paramagnétique, déplacement dépendant de l'anisotropie et de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes magnétiques (voir fig.IV-5). En tournant l'échantillon autour d'axes simples, on génère des figures de rotation permettant de déterminer ainsi l'orientation des axes magnétiques et les valeurs K_1 et K_2 .

Sur Figure IV-2, nous avons représenté l'évolution de la fréquence de résonance en fonction du champ magnétique appliqué, l'échantillon étant sphérique. On constate que la fréquence s'annule pour une valeur de champ égale au champ d'anisotropie.

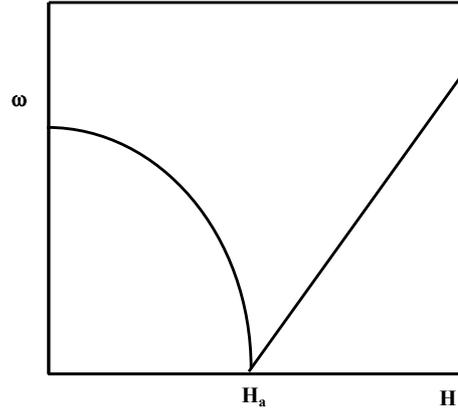


Figure IV-2 : fréquence de résonance en fonction du champ en présence d'anisotropie magnétique

IV.3. Résonance antiferromagnétique

Dans le cas antiferromagnétique le plus simple, on a 2 sous-réseaux A et B, et l'aimantation résultante est nulle en l'absence de champ appliqué. Si on applique un champ, petit devant J, l'aimantation reste très petite. Le terme de champ démagnétisant est donc négligeable dans le cas antiferromagnétique. Les équations dynamiques concernant l'aimantation de chaque sous-réseaux sont alors :

$$\frac{d\vec{M}^A}{dt} = \gamma \vec{M}^A \wedge (\vec{H} + \vec{H}_e^A + \vec{H}_a^A) \quad \text{et} \quad \frac{d\vec{M}^B}{dt} = \gamma \vec{M}^B \wedge (\vec{H} + \vec{H}_e^B + \vec{H}_a^B)$$

L'expression des champs d'anisotropie s'écrit :

$$\vec{H}_a^{A,B} = (0, -\frac{K_1}{M_T} \beta_{A,B}, -\frac{K_2}{M_T} \gamma_{A,B})$$

M_T est l'aimantation à l'équilibre de chaque sous-réseau. En résolvant les équations, on obtient 4 valeurs propres non nulles $\pm\omega_1$ et $\pm\omega_2$, soit 2 fréquences positives pour chaque configuration d'équilibre. Les paramètres importants sont les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 , la constante λ_1 proportionnelle aux interactions d'échange, et les susceptibilités $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp} = 1/\lambda_1$. On en tire

$$\Omega_{-} = \gamma \sqrt{2K_1 |\lambda_1|} \quad , \quad \Omega_{+} = \gamma \sqrt{2K_2 |\lambda_1|} \quad , \quad r = 1 - \frac{\chi_{//}}{\chi_{\perp}}$$

Ω_{-} et Ω_{+} sont les deux fréquences de résonance en champ appliqué nul ; elles diminuent en fonction de la température pour s'annuler à la température de transition T_N (voir Figure IV-3). A $T \ll T_N$, $r = 1$ et tombe à 0 quand $T = T_N$. Le champ spin-flop est relié à Ω_{-} par la relation $\Omega_{-} = \gamma \sqrt{r} H_{SF}$. Les fréquences de résonances en fonction du module H du champ appliqué pour une direction donnée de ce champ sont représentées sur la Figure IV-4 en prenant $\gamma=1$.

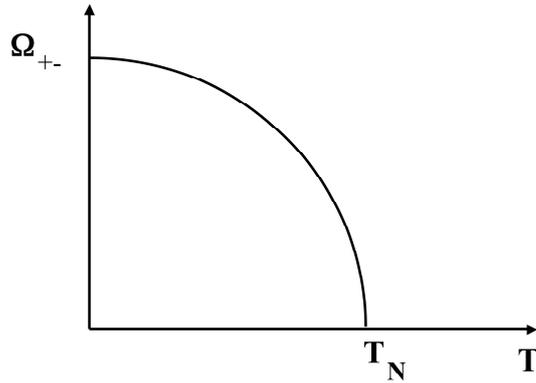


Figure IV-3 : Evolution des fréquences Ω et Ω_+ en fonction de la température.

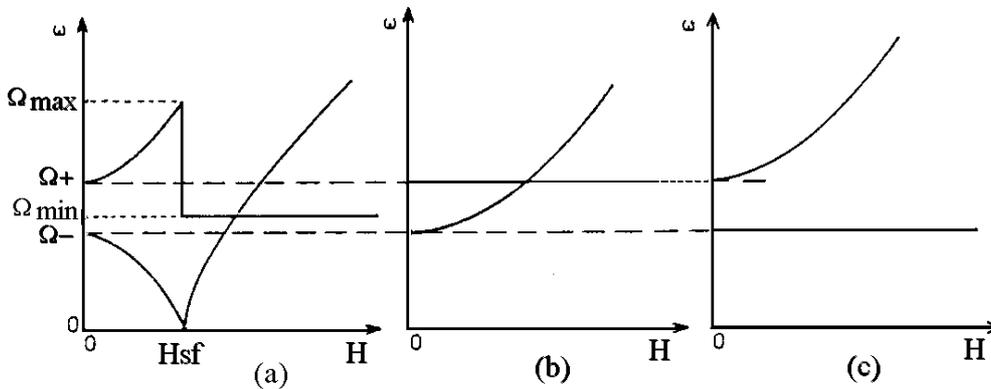


Figure IV-4 : fréquences de résonance lorsque H est selon l'axe facile $F(a)$, l'axe intermédiaire $I (b)$, et l'axe dur $D (c)$. $\Omega_{\min} = \sqrt{\Omega_+^2 - \Omega_-^2}$.

En tournant l'échantillon dans la cavité à fréquence fixe ω_0 , on va couper ces courbes à $\omega = \omega_0$ en faisant varier le champ appliqué. On génère alors des figures de rotation qui dépendent de la valeur de ω_0 comparée à Ω_- et Ω_+ . Considérons par exemple le cas où le champ est appliqué le long de l'axe facile. Alors pour $\omega_0 \ll \Omega_-$, on aura 2 résonances. Quelques figures de rotation obtenues dans les plans simples sont représentées sur les figures suivantes.

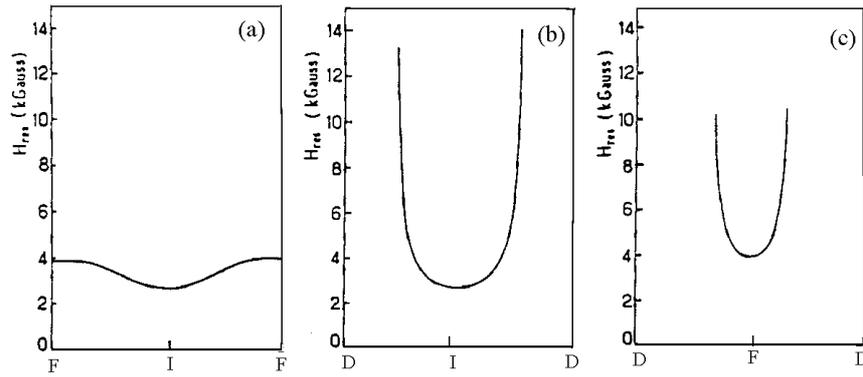


Figure IV-5 : figures de rotation dans les plans simples pour $\Omega_- < \omega < \Omega_+$ et $\omega_0 < \Omega_{min}$.
 (a) plan (F,I), (b) plan (I,D), (c) plan (F,D).

Les figures se déforment si on ne tourne pas autour d'axes simples, ceci permet donc de déterminer la position des axes magnétiques. Seule la limite basse température $T \ll T_N$ va permettre d'associer à un échantillon un type donné de figure de rotation. Le cas le plus favorable est celui où la fréquence expérimentale est proche des fréquences en champ nul Ω_- et Ω_+ . Dans le cas de composés antiferromagnétiques, l'observation ou non d'une résonance dépendra du choix de la fréquence utilisée qui est un paramètre très important.

V. Propriétés électroniques

Pourquoi y a-t-il un tel écart de comportement électronique entre les différents oxydes de métaux de transition ? En effet, la majorité de ces oxydes non dopés sont isolants, quelques uns sont métalliques et d'autres sont supraconducteurs. Quelle est la différence essentielle entre ces oxydes ? Dans la théorie des bandes, les répulsions électroniques entre électrons peuvent être représentées en utilisant un potentiel effectif moyen. Cependant lorsque les bandes sont étroites et que la concentration des électrons de conduction est faible, ceci n'est plus valable. Dans ces circonstances les corrélations électroniques deviennent importantes et une localisation des porteurs de charges est observée. Une approximation habituellement faite pour les métaux de transition est basée sur le modèle de Mott et Hubbard et consiste à tenir compte des répulsions entre électrons quand ils sont sur le même atome. Le paramètre U appelé paramètre de Hubbard représente la répulsion électronique entre porteurs et W la largeur de bande. Si $U \gg W$, les états localisés sont énergétiquement favorables, le système est isolant. Lorsque $W \sim U$, on a un recouvrement des états d'énergie donc disparition du gap : c'est la transition isolant métal de Mott-Hubbard.

Une autre façon d'aborder le comportement électronique des oxydes de métaux de transition est de prendre en compte les corrélations coulombiennes qui sont d'une importance critique.

V.1. Modèle ZSA

Dans le modèle introduit par Zaanen, Sawatzky et Allan⁴⁸ (ZSA), les oxydes peuvent être décrits par 3 paramètres énergétiques, U' , Δ et W . Le paramètre U' représente l'écart énergétique entre l'orbitale inoccupée du cation métallique d'énergie la plus basse et l'orbitale occupée du même cation d'énergie la plus haute. L'oxygène dont les orbitales se mélangent avec celle des cations est pris en compte à travers le paramètre Δ qui est l'écart énergétique entre l'orbitale cationique inoccupée et les orbitales 2p pleines de l'oxygène. W est la largeur de la bande. Les énergies U' et Δ sont mesurées entre les centres des orbitales. La figure V-1 représente les diagrammes énergétiques obtenus en fonction des différentes valeurs de Δ et U' . Δ augmente quand on passe d'un semi - métal à un métal à faible U' .

Différents cas peuvent être observés dans le diagramme U' - Δ selon Zaanen - Sawatzky - Allen, figure V-2.

Lorsque $W < \Delta$, U' : les orbitales occupées ne peuvent se recouvrir, les composés sont isolants. Il existe 2 types d'isolants :

- ◆ isolants à transfert de charges quand $W < \Delta < U'$, le gap est proportionnel à $(\Delta - W)$.
- ◆ isolant de Mott-Hubbard quand $W < U' < \Delta$, le gap est proportionnel à $(U' - W)$.

Un métal se forme quand un de ces 2 gaps approche le zéro et il existe alors 2 types de métaux :

- ◆ métaux à faible Δ quand $\Delta < W$, où les bandes de conduction du métal les plus basses se recouvrent avec les états de valence O2p de l'oxygène (semi-métal)
- ◆ métaux à faible U' quand $U' < W$, où les 2 orbitales du métal se confondent pour former une bande partiellement remplie.

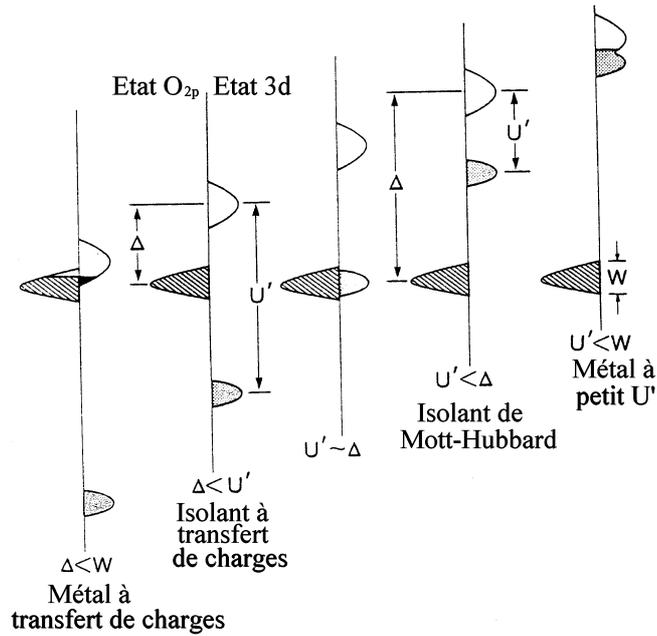


Figure V-1 : Diagramme schématique des niveaux d'énergie dans le modèle ZSA. Les états occupés O_{2p} de l'oxygène sont indiqués par les bandes hachurées à gauche de l'axe d'énergie vertical, et sont pour toutes les configurations fixés à la même énergie. Sur le côté droit de l'axe, les bandes non hachurées représentent les orbitales les plus basses inoccupées du métal correspondant à la bande de conduction du métal.

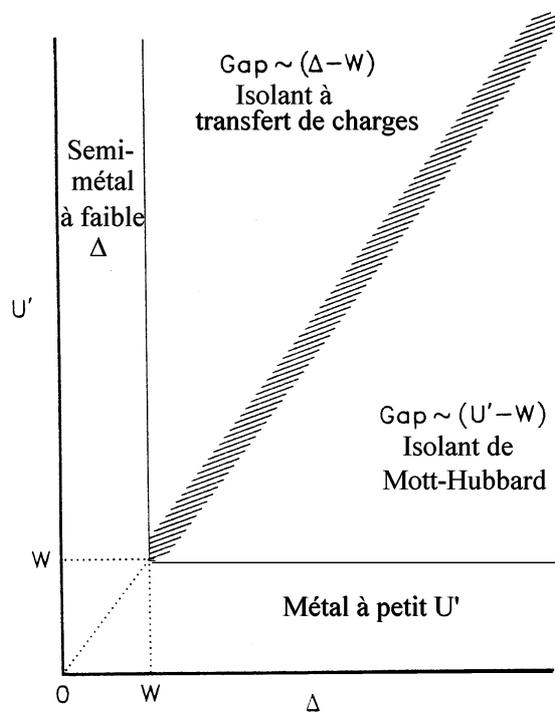


Figure V-2 : Diagramme ZSA représentant les différentes régions en fonction de U' et Δ .

Une manière simple d'estimer les valeurs de U' et Δ consiste à se placer dans le cadre d'un modèle ionique et de calculer l'énergie nécessaire pour transférer un électron d'un site métallique au site métallique voisin (U') ou d'un oxygène au site métallique voisin (Δ).¹⁰⁴ Ce calcul fait intervenir l'énergie d'ionisation de l'oxygène O^{2-} , l'affinité électronique, le potentiel d'ionisation du cation métallique, les potentiels de site de Madelung et un terme d'attraction coulombienne. En négligeant le recouvrement des fonctions d'onde, on obtient des valeurs approchées de U' et Δ notées U'_0 et Δ_0 . Les résultats obtenus donnent en général des valeurs de gap et de Δ_0 plus grandes que celles obtenues par mesures expérimentales. Ces différences sont dues aux approximations qui négligent les effets de recouvrement électronique entre ions (covalence, polarisabilité électronique, champ cristallin) et les mouvements des ions (relaxation du réseau, polarisabilité ionique). En effet l'énergie d'écrantage n'est pas la même pour tous les oxydes et les effets de covalence sont forts pour certains. La largeur W de la bande considérée comme constante est en fait fortement influencée par la dimensionalité et la distorsion. Dans la structure pérovskite $RNiO_3$ qui se situe dans la limite séparant métaux et isolants à transfert de charge, la distorsion structurale augmente considérablement quand la taille du cation de terre rare diminue. On observe alors une diminution de la largeur de bande W . En effet, la distorsion du réseau pérovskite entraîne une diminution de l'angle Ni-O-Ni, qui contrôle le recouvrement des orbitales de l'oxygène et du nickel : le recouvrement est d'autant plus important que cet angle est proche de 180° et il diminue quand l'angle décroît. Ce comportement est équivalent à une diminution de la largeur de bande W . Si on remplace par exemple le lanthane par une terre rare plus petite comme le praséodyme, un gap de type transfert de charge entre orbitales 2p pleines de l'oxygène et orbitale vide du nickel apparaît, le composé présentant alors une transition isolant-métal.¹⁰⁵

V.2. Interaction électron-phonon

L'interaction des porteurs de charges avec les vibrations de réseau, les phonons, va diminuer le libre parcours moyen et modifier la vitesse et la trajectoire des porteurs. La principale conséquence de cette interaction électron-phonon est la variation de la résistivité électrique en fonction de la température : les électrons sont diffusés par les phonons, qui deviennent plus nombreux à hautes températures. Dans un cristal ionique, un électron ou un trou polarise et distord le réseau cristallin. Si l'électron est déplacé à travers le cristal, alors la distorsion de réseau induite doit se déplacer avec lui. De ce fait la masse effective de l'électron ou du trou est plus élevée que celle estimée par la théorie des bandes. Dans un cas extrême les porteurs deviennent piégés par ce champ de distorsion : ils deviennent localisés. La combinaison inséparable de l'électron et de la polarisation/champ de distorsion est appelée polaron.

Il existe 2 sortes de polarons, les grands et les petits polarons. Dans le cas d'un grand polaron la polarisation du réseau est faible et les électrons se déplacent dans une bande avec une masse légèrement accrue. La distorsion de réseau est étendue à plusieurs mailles. La

polarisation de réseau dans le cas d'un petit polaron est plus élevée et l'électron piégé est la plupart du temps sur un site unique. A haute température, les électrons se déplacent par sauts thermiquement activés d'un site à l'autre.

La polarisation électrostatique du réseau que l'électron induit favorise la localisation de électrons. Mais l'énergie cinétique de l'électron qui favorise un état délocalisé est élevée selon le principe d'exclusion de Pauli. Considérons le rayon R où dans lequel l'électron est confiné. Une faible valeur de R favorise alors une grande polarisation ionique et une grande masse effective (cas du petit polaron). Une grande masse effective implique une bande étroite et donc une intégrale de saut faible.

V.3. *Mode de conduction entre états localisés*

Les électrons situés dans les états localisés d'un solide désordonné peuvent se déplacer par sauts thermiquement activés. Un autre régime de conduction à basse température connu sous le nom de variable range hopping (VRH) permet aux électrons de passer d'un site à l'autre par effet tunnel. La conductivité est alors donnée par l'expression :

$$\sigma = A.\exp[-(T_0/T)^{\nu}]$$

A et T_0 sont des constantes. Le paramètre ν est égal à $1/4$ ou $1/3$ lorsque la conduction se fait respectivement tridimensionnellement ou bidimensionnellement.

La conduction entre états polaroniques localisés se fait également par sauts thermiquement activés.¹⁰⁶ Cependant une distinction doit être faite dans les cas de petits polarons : le cas adiabatique où la fréquence de saut d'un site polaronique à un autre est supérieure à celle de vibration de réseau, et le cas non adiabatique où le saut ne peut se faire au maximum qu'une seule fois pendant une vibration. C'est l'intégrale de transfert J qui permet de séparer les 2 types de sauts. La conductivité statique est donnée par l'expression :

$$\sigma = nq\mu_D$$

où n est la densité de polarons et μ_D leur mobilité.

La dépendance en température de la mobilité est donnée par :

$$\text{saut non adiabatique} \quad \mu_D = \frac{1}{T^3} \exp(-E_H / kT)$$

$$\text{saut adiabatique} \quad \mu_D = \frac{1}{T} \exp[(-E_H - J) / kT]$$

où E_H est l'énergie de saut du polaron.

La densité de polarons n est donnée par

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$$

n_0 représente la densité de sites susceptibles d'accueillir les polarons et est indépendant de la température. La variation globale de la conductivité va provenir de la dépendance de n et de μ . Ainsi à basse température on aura une variation importante de la conductivité dans le cas de sauts non adiabatiques, tandis qu'à haute température une fois que les polarons sont formés, c'est essentiellement la mobilité qui dictera l'allure de la conductivité.

REFERENCES

- 1 F. Morin, G. Trudel, Y. Denos, Sol. Stat. Ionics. **96**, 129 (1997)
- 2 S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, Science **264**, 413 (1994)
- 3 Y. Maeno et al. Nature **372**, 532 (1994)
- 4 R.A. Fisher, J.E. Gordon, Norman E. Phillips, Annu. Rev. Phys. Chem.**47**,283 (1996)
- 5 C.P. Poole, Jr., H.A. Farach, R.J. Creswick, "Superconductivity", Academic Press, Chp.7 (1995)
- 6 J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. **B64**, 189 (1986)
- 7 S-W. Cheong, C.H. Chen, H.Y. Hwang, B. Batlogg, L.W. RuppJr., A.S. Cooper, Physica B **199-200**, 659-661 (1994)
- 8 G. Deutscher, A. Revcolevschi, "Coherence in high temperature superconductors", Ed. World Scientific, p.70, (1995)
- 9 H. Maeda, K. Togano, "Bismuth-based high-temperature superconductors", Ed. M. Dekker, Inc. Chp.2, (1996)
- 10 J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull. **8**, 423 (1973)
- 11 J.B. Goodenough, J. Longo, Landolt-Bornstein-Tabellen III 4 a, Springer V (1970)
- 12 I.D. Brown, Z. Kristallogr. **199**, 255 (1991)
- 13 R.D. Shannon, Acta Cryst., **A32**, 751 (1976)
- 14 C. Chailout, S.I.V. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehman, M. Marezio, B. Morosin, J.E. Schirber, Physica C **158**, 183 (1989)
- 15 J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.R. Richards, D.G. Hinks, Phys. Rev. B **40**, 2187 (1989)
- 16 C. Allançon, J. Rodriguez-Carjaval, M.T. Fernandez-Diaz, P. Odier, J.M. Bassat, J.P. Loup, J.L. Martinez, Z. Phys.B **100**, 85 (1996)
- 17 J.M. Bassat, P. Odier, J.P. Loup, J. Sol. Stat. Chem. **110**, 124 (1994)
- 18 B. Dabrowski et al., Physica C **162-164**, 99 (1989)
- 19 H. Tamura, A. Hayashi, Y. Ueda, Physica C **216**, 83 (1993)
- 20 D.E. Rice, D.J. Buttrey, J. Sol.Stat.Chem.**105**, 197-210 (1993)
- 21 J.Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz, J.Phys.Cond.Mat.**3**, 3215 (1991)
- 22 M. Medarde, J. Rodriguez-Carjaval, X. Obradors, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M.J. Sayagues, Physica B **180-181**, 399-401 (1992)
- 23 X.Battle,X. Obradors, M. J. Sayagués, M. Vallet, J. Gonzalez-Calbet, Phys. Cond. Matter **4**,487-496, (1992)
- 24 A.Demourgues, P. Dordor, J.-P. Doumerc, J.C. Grenier, E. Marquestaut, M. Pouchard , A. Villesuzanne, A. Wattiaux, J. Sol. Stat. Chem. **124**, 199-204 (1996)

- 25 N. Takada, M. Terashima, H. Saga, K. Kohn, Phase transitions, **Vol.41**,129 (1993)
- 26 Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita, J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull. **25**, 293 (1990)
- 27 X. Granados, J. Fontcuberta, M. Vallet-Regi, M.J. Sayagues, J.M. Gonzalez-Calbet, **102**, 455 (1993)
- 28 K. Sreedhar, J.M. Honig, J. Sol. Stat. Chem. **111**, 147 (1994)
- 29 T. Katsufuji, T. Tanabe, T. Ishikawa, Y. Fukuda, T. Arima, Y. Tokura, Phys.Rev.**B54**, 14230 (1996)
- 30 C.H. Chen, S-W. Cheong, A.S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **71**, 2461, (1993)
- 31 S.M. Hayden et al., Phys. Rev. **68**, 1061 (1992)
- 32 V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, G. Shirane, Phys. Rev. B **51**, 12742 (1995)
- 33 J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev. B **54**, 12318 (1996)
- 34 P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R. Kleb, B.A. Hunter, F.C. Chou, D.C. Johnston, Phys. Rev. **B 49**,6239 (1994)
- 35 A. Bianconi, N.L. Saini, A. Lanzara, M. Missori, T. Rosetti, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka, T. Ito, Phys. Rev. Lett. **76**, 3412 (1996)
- 36 C. Allançon, P. Odier, J.M. Bassat, J.P. Loup, J. Sol. Stat. Chem, **131**,167 (1997)
- 37 S.J.L. Billinge et al. Phys. Rev. Lett. **72**, 2282 (1994)
- 38 J.C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J.B. Goodenough, J.S. Zhou, Physica C **202**, 209 (1992)
- 39 Z. Hiroi, T. Obata, M. Takano, Y. Bando, Phys. Rev. B **41**, 11665 (1990)
- 40 J.M Tranquada, Y. Kong, and J.E. Lorenzo, Phys. Rev. B **50**, 6340 (1994)
- 41 M.J. Sayaguès, M. Vallet-Regi, J.L. Hutchison, J.M. Gonzalez-Calbet, J.Sol.Stat.Chem. **125**, 133 (1996)
- 42 J.E. Lorenzo, J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev.B **51**, 3176 (1995)
- 43 J.M. Tranquada, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev. B **52**, 3581(1995)
- 44 J.M. Tranquada, Ferroelectrics,**177**,43 (1996)
- 45 J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, Letters to Nature, **375** (1995)
- 46 J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, J.E. Lorenzo.,Phys.Rev.lett.**Vol.73**, 1003 (1994)
- 47 J. Zaanen, P.B. Littlewood, Phys.Rev.B **50**, 7222 (1994)
- 48 J. Zaanen, M.L. Horbach, W.van Saarloos, Phys. Rev. B **53**, 8671 (1996)
- 49 J.M. Tranquada, J.D. Axe, N. Ichikawa, A.R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, S. Uchida ,Phys. Rev. Lett.**78**, 338 (1997)
- 50 J.M. Tranquada, J.D. Axe, N. Ichikawa, Y. Nakamura, S. Uchida, B. Nachumi, Phys. Rev. B **54**, 7489 (1996)

- 51 X.Battle ,X. Obradors, M. J. Sayagués, M. Vallet, J. Gonzalez-Calbet, J.Pys.Cond.Matter **4**,487-496, (1992)
- 52 Xun-Li Wang, C. Stassis, D.C. Johnston, T.C. Leung, J. Ye, B.N. Harmon, Phys.Rev.B **45**, 5645 (1992)
- 53 T. Moriya, Phys. Rev. **120**,91 (1960)
- 54 M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez, J. Rodriguez-Carjaval, X. Beille, B. Martinez, X. Obradors, P. Odier, Phys. Rev. B **47**, 5834 (1993)
- 55 G. Aeppli, D. J. Buttrey, Phys. Rev. Lett. **61** 203 (1988)
- 56 T.Freltoft, D.J. Buttrey, G. Aeppli, D. Vaknin, G. Shirane, Phys.Rev.B **44**,5046 (1991)
- 57 J. Stein, O. Entin-Wohlman, A. Aharony, Phys. Rev. B **53**, 775 (1996)
- 58 P. Calvani, .A. Paolone, P. Dore, S. Lupi, P. Maselli, P. G. Medaglia, Phys. Rev. B **54**, 2756 (1996)
- 59 K. Yamada, K;Kakurai, Y. Endoh, T. R. Thurton, M. A. Kastner, R. Birgeneau, G. Shirane, Y. Hidaka,T. Murakami, Phys. Rev. B **40**, 4557 (1989)
- 60 K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, Y. Endoh, S. Hosoya, Physica C. **221**, 355 (1994)
- 61 K. Nakajima, K. Yamada, S. Hosoya, Y. Endoh, M. Greven, R.J. Birgeneau, Z.Phys. B **96**, 479-489 (1995)
- 62 S.Hosoya, T.Omata, K.Nakajima, K.Yamada, Y.Endoh, Phys. C **202**, 188 (1992)
- 63 K. Nakajima, K. Yamada, S. Hosoya, Y. Endoh, M. Greven, R.J. Birgeneau, Z.Phys. B **96**, 479 (1995)
- 64 R.R. Schartman, J.M. Honig, Mat. Res. Bull., Vol.**24**, 671-679 (1989)
- 65 D.J. Buttrey, J.M. Honig, C.N. Rao, J. Sol. Stat. Chem.**64**, 287-295 (1986)
- 66 K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, Y. Endoh, S. Hosoya, Physisca C **191**, 15 (1992)
- 67 T. Thio et al., Phys. Rev. B **38**, 905 (1988)
- 68 J.M. Tranquada, P. Wochner, A.R. Moodenbaugh, D.J. Buttrey, Phys. Rev. **B55**, 6113 (1997)
- 69 P. Gopalan, M. W. McElfresh, Z. Kakol, J. Spalek, J. M. Honig, Phys. Rev. B **45**, 249 (1992)
- 70 M. Matsuda, Y. Endoh, K. Yamada, H. Kojima, I. Tanaka, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, G. Shirane, Phys. Rev. B **45**, 12548 (1992)
- 71 D.C.Johnston, F. Borsa, J.H. Cho, F.C. Chou, D.R. Torgeson, D. Vaknin, J.L. Zarestky, J. Ziolo, J.Alloys and compounds,**207/208** , 206_212(1994)
- 72 M. Itoh, M. Oguni, T. Kyômen, H. Tamura, J.D. Yu, Y. Yanagida, Y. Inaguma, T. Nakamura, Sol. Stat. Com. **90**, 787 (1994)
- 73 T. Kyômen, M. oguni, M. Itoh, J.D. Yu, Phys. Rev. **B 51**, 3181 (1995)
- 74 J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L.Soderholm, B. Morosin, J.E. Schirber, E.L. Venturini, D.S. Ginley, Phys. Rev. B **41**, 4062 (1988)
- 75 A. Aharony et al., Phys. Rev. Lett.**60**, 1330 (1988)

- 76 J. Olejniczak, A.J. Zaleski, Phys. Rev. B **54**, 80 (1996)
- 77 J.H. Cho et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 222 (1993)
- 78 V.J. Emery, S.A. Kivelson, Phys. C **235-240** 189-192 (1994)
- 79 J.M. Tranquada, P. Wochner, D.J. Buttrey, Phys. Rev. B **55**, 6113 (1997)
- 80 G. Wübbeler, O.F. Schirmer, Phys.Stat.Sol. (b) **174**, K21(1992)
- 81 R. Kremer, E. Sigmund, V. Hizhnyakov, F. Hentsch, A. Simon, K.A. Müller, M. Mehring, Z.Phys.B Condensed Matter **86**, 319 (1992)
- 82 G. Shirane, R.J. Birgeneau, Y. Endoh, M.A. Kastner, Physica B **197**, 158(1994)
- 83 V. Kataev, B. Rameev, B. Büchner, R. Borowski, J. Low Temp. Phys. **105**, 449, (1996)
- 84 T. Imai et al., Phys. Rev.Lett. **70**, 1002 (1993)
- 85 M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck, B.I. Halperin, J.P. Renard, Phys. Rev.Lett. **65**, 3181 (1990)
- 86 S. Zagoulaev, P. Monod, J. Jégoudez, Phys. Rev. B **52**, 10474 (1995)
- 87 S. Zagoulaev, P. Monod, J. Jégoudez, Physica C **259**, 271 (1996)
- 88 M.Z. Cieplak, A. Sienkiewicz, F. Mila, S. Guha, G. Xiao, J. Q. Xiao, C. L. Chien, Phys. Rev.B, **48**, 4019 (1993)
- 89 B. Keimer, N. Belk, R.J. Birgeneau, A. Cassanho, C.Y. Chen, M. Greven, M.A. Kastner, Phys. Rev. B **46**, 14034 (1992)
- 90 G. Xiao, M.Z. Cieplak, C.L. Chien, Phys.Rev.B **42**, 240 (1990)
- 91 M.Z. Cieplak, G. Xiao, A. Bakhshai, C.L. Chien, Phys. Rev. B **39**, 4222 (1989)
- 92 G. Xiao, M.Z. Cieplak, J.Q. Xiao, C.L. Chien, Phys. Rev. B **42**, 8752 (1990)
- 93 A.D. Shengelaya, J. Olejniczak, H. Drulis, Physica C **233**, 124-130 (1994)
- 94 G. Xiao, A. Bakhshai, M.Z. Cieplack, Z. Tesanovic, C.L. Chien, Phys. Rev. B **39**, 315 (1989)
- 95 P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, B. Hennion, R. Villeneuve, G. Collin, C. Vettier, J. Y. Henry, J. F. Marucco, J. Phys.Chem.Solids, **56**, 1937 (1995)
- 96 Y. Sidis, P. Bourges, B. Hennion, L.P. Regnault, R. Villeneuve, G. Collin, J.F. Marucco, Phys. Rev. B **53**, 6811 (1996)
- 97 F. Onufria et al., Physica C 235-240, 1687 (1994); Phys. Rev. B **52**, 7572 (1995)
- 98 S. Chakraborty, A.J. Epstein, M. Jarrel, E.M.MC. Carron, Phys. Rev B **40**, 5296 (1989)
- 99 K.H. Chow, P.A. Pattenden, S.J. Blundell, W. Hayes, F.L. Pratt, Th. Jestädt, M.A. Green, J.E. Millburn, M.J. Rosseinsky, B. Hitti, S.R. Dunsiger, R.F. Kiefl, C. Chen, A.J.S. Chowdhury, Phys. Rev. B **53**, 14725 (1996)
- 100 P.W. Anderson, "Magnetism, a treatise on modern theory and materials", Academic Press, New York, p25 (1963)
- 101 P. Monod, A. Stepanov, communication privée (1997)
- 102 "Théorie de magnétisme", A. Herpin, Presses Universitaires de France (1968)

- 103 J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allan, Phys. Rev. Lett. **55**,418 (1985)
- 104 J. B. Torrance, P. Lacorre, Physica C **182**, 351 (1991)
- 105 P. Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzal, P.W. Wang, T.C. Huang, J. Sol. Stat. Chem. **91**, 225 (1991)
- 106 T. Holstein, Annals of physics, **8**, 325 (1959)
- 107 H. Jhans, D. Kim, R.J. Rasmussen, J.M. Honig, Phys. Rev. **B54**, 11224 (1996)
- 108 P. Ganguly, C.N.R. Rao, Mat. Res. Bull. **8**, 405 (1973)
- 109 J.M. Bassat, J.P. Loup, P. Odier, J. Phys. Condens. Matter **6**, 8285 (1994)
- 110 S. Nishiyama, D. Sakaguchi, T. Hattori, Sol. Stat. Comm. **94**, 279 (1995)

Chapitre I : Les "métaux noirs"- Notions de magnétisme coopératif

I. STRUCTURE DE TYPE K_2NiF_4	1
I.1. CONDITIONS DE STABILITE.....	1
I.2. STABILISATION DE LA STRUCTURE.....	3
II. DIAGRAMME DE PHASE STRUCTURAL - RELATIONS AVEC LES PROPRIETES MAGNETIQUES	5
II.1. COMPOSE STOECHIOMETRIQUE.....	5
II.2. DOPAGE AU STRONTIUM	5
II.3. COMPOSES EXCEDENTAIRES EN OXYGENE.....	6
II.3.1. <i>Ordre des oxygènes interstitiels</i>	9
II.4. PRINCIPALES INTERACTIONS MAGNETIQUES DANS LES SYSTEMES ORDONNES	9
II.4.1. <i>Cas ferromagnétique</i>	10
II.4.2. <i>Cas antiferromagnétique</i>	12
II.4.2.1. Comportement à haute température.....	14
II.4.3. <i>Différentes interactions d'échanges</i>	15
II.5. ORDRES MAGNETIQUES DANS LES OXYDES DE TYPE K_2NiF_4	16
II.5.1. <i>Composé stoechiométrique</i>	16
II.5.2. <i>Effet de l'oxygène sur le couplage magnétique</i>	17
II.6. SEPARATION DE PHASE ET MISE EN ORDRE ELECTRONIQUE	18
II.6.1. <i>Séparation de phase</i>	18
II.6.2. <i>Ordre des trous et des spins</i>	19
III. FLUCTUATIONS DE SPIN	21
III.1. INFLUENCE DES DOPANTS.....	22
III.1.1. <i>Dopage en zinc</i>	22
III.1.2. <i>Dopage électronique</i>	23
III.1.3. <i>Dopage en trous</i>	23
IV. RESONANCE MAGNETIQUE	24
IV.1. CONDITION DE RESONANCE DANS LE CAS DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE CLASSIQUE	25
IV.1.1. <i>Cas des métaux</i>	27
IV.2. RESONANCE FERROMAGNETIQUE.....	27
IV.3. RESONANCE ANTIFERROMAGNETIQUE	29
V. PROPRIETES ELECTRONIQUES	31
V.1. MODELE ZSA.....	32
V.2. INTERACTION ELECTRON-PHONON	34
V.3. MODE DE CONDUCTION ENTRE ETATS LOCALISES	35

Nous présentons au cours de chapitre toutes les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Certaines seront illustrées par le cas du dopage au Zn : $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$. La deuxième partie de ce chapitre décrit l'étude approfondie du diagramme de phase structural de $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x \geq 0$.

I. Techniques de synthèse et de caractérisations

I.1. Synthèse des composés

I.1.1. Synthèse de la poudre et frittage des céramiques

La synthèse des poudres a été réalisée selon 2 voies : méthode sol-gel et réaction solide-solide. La première a été la plus utilisée du fait de sa rapidité d'exécution.

Le procédé sol-gel utilisé [1] comporte 3 étapes :

- ★ formation d'une solution aqueuse stable
- ★ formation d'un gel
- ★ calcination du gel

La solution aqueuse est obtenue par mise en solution des cations avec l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) comme ligand, l'acide citrique étant utilisé comme agent complexant. Un ajout d'ammoniaque permet d'ioniser les autres fonctions acides restées sous forme protonée, et donc d'amener la solution à un pH neutre facilitant ainsi la complexation des cations. La solution aqueuse contenant les cations dans la stoechiométrie désirée est ensuite gélifiée par formation in situ d'un réseau polymérique organique, le gel de polyacrylamide. Celui-ci est obtenu par ajout d'acrylamide et de N,N'-méthylène bis acrylamide à la solution aqueuse, chauffée à 80°C. La polymérisation est amorcée par ajout de l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Les gels sont ensuite déshydratés et pyrolysés à l'air dans un four ventilé à 650°C pendant 5h éliminant la majorité des résidus hydratés et organiques. On obtient alors une poudre fine, homogène chimiquement, avec l'avantage de présenter une phase pure à des températures relativement basses par rapport à une méthode de synthèse par voie solide. Cette dernière se réalise par mélange stoechiométrique des oxydes précurseurs, suivi de recuits successifs à différentes températures. Quelle que soit la voie de synthèse choisie, les poudres sont broyées après chaque cycle thermique.

Les précurseurs utilisés pour synthétiser $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ sont les oxydes commerciaux La_2O_3 précalciné (Rhône Poulenc et Strem chemicals 99.99%), ZnO (Aldrich 99.9%), NiO (Strem chemicals 99.9%). Une autre source de Ni est obtenue par mise en solution de Ni métallique dans l'acide nitrique (Goodfellow 99.98%).

La phase pure $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est obtenue après calcination à 1100°C par voie sol-gel et à 1300°C par réaction à l'état solide. Suivant la stoechiométrie en oxygène désirée, les recuits se font sous différentes atmosphères.

En ce qui concerne $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$, la phase pure est obtenue à 1000°C plus facilement sous atmosphère neutre. Nous avons observé qu'un système constitué de 2 phases apparaît par recuit sous air. Seul le recuit sous Ar permet d'obtenir un système monophasé.

L'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB) a permis l'observation topographique de nos poudres. Comme on peut l'observer sur la figure I-1, la répartition des grains est homogène avec une taille moyenne des grains de $\sim 0.25 \mu\text{m}$, ne dépendant pas du dopage en zinc et de l'atmosphère utilisée lors du recuit. Les grains sont agglomérés en plaquettes d'une dizaine de μm facilement désagglomérables.

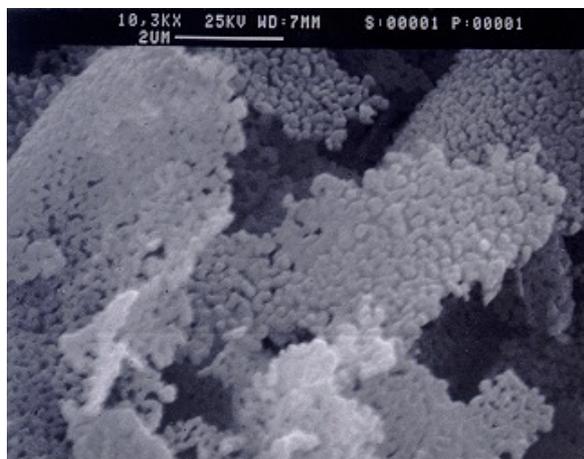


Figure I-1 : Poudre $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ avec $x = 0.02$ après recuit à 1000°C sous Ar (grossissement de 10300 fois).

Les poudres (zinguées ou non) sont ensuite pressées isostatiquement dans un doigtier en caoutchouc ($P = 2.5 \cdot 10^8 \text{ Pa}$) et frittées à des températures respectives de 1100°C et 1200°C sous différentes atmosphères. Ces cylindres frittés seront utilisés soit pour la cristallogénèse, soit usinés pour permettre des mesures de résistivité.

1.1.2. Cristallogénèse

Les composés étudiés présentent un fort caractère anisotrope, quasi-bidimensionnel rendant incontournables les études sur monocristaux. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présentant une fusion quasi-congruente ($T_f = 1750^\circ\text{C}$), la croissance de monocristaux a été effectuée par la méthode de la zone fondue.² La figure I-2 représente le schéma du dispositif utilisé. Deux baguettes, l'une d'alimentation, l'autre de germination, constituées du composé à cristalliser, sont situées au centre d'un dispositif permettant leur rotation et leur translation. Le rayonnement d'un laser continu CO_2 fond la baguette d'alimentation, celle de germination étant translatée pour former la zone fondue. La température de la zone fondue (1780°C dans le cas de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) est contrôlée par un pyromètre optique. Un parfait alignement des baguettes est nécessaire pour

faciliter la croissance cristalline. La rotation des baguettes homogénéise la température, favorisant ainsi une croissance uniforme.

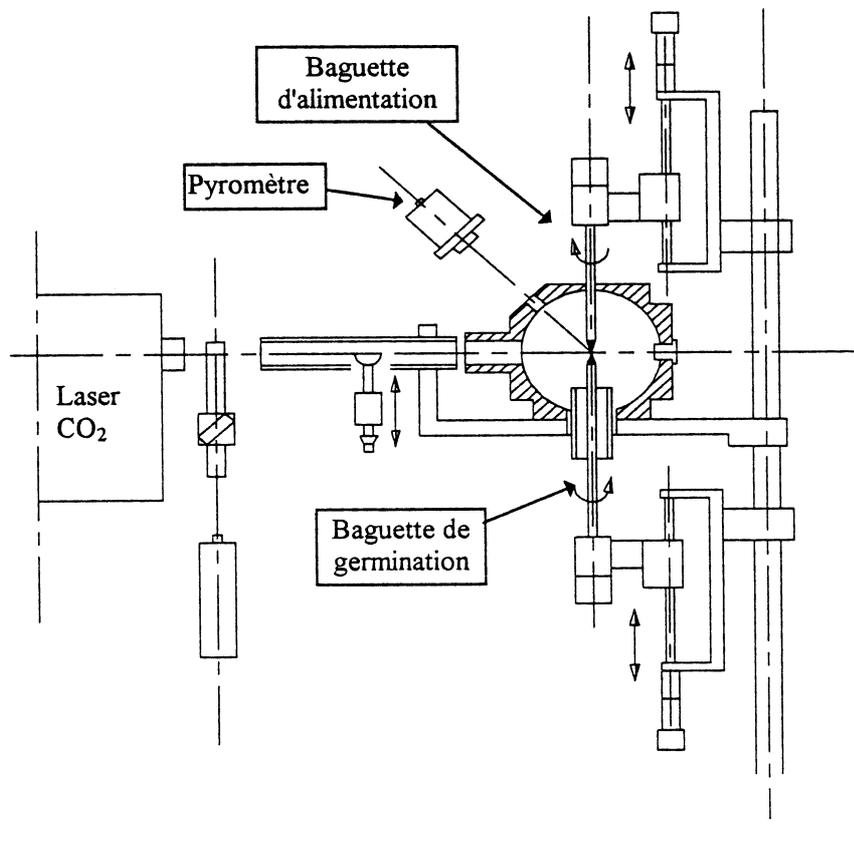


Figure I-2 : Schéma du système utilisé pour la cristallogénèse

Un four de recuit Pt-Rh travaillant jusqu'à 1400°C est utilisé pour recuire les cristaux natifs et assurer un refroidissement lent (20°C/h). La vitesse de tirage est de 5 à 15 mm/h, avec une vitesse de rotation des baguettes de 30 à 50 tours par minute. Les cristaux obtenus présentent un diamètre de 7 à 10 mm, avec une longueur de 30 à 50 mm.

Les cristaux obtenus sont ensuite découpés à l'aide d'une scie à fil diamanté. L'une des surfaces planes obtenues est attaquée chimiquement : ceci permet de révéler la microstructure du cristal observée ensuite par MEB.

I.2. Méthodes de caractérisations

I.2.1. Méthodes de caractérisations chimiques

I.2.1.1. Diffraction des RX

La diffraction des RX a été utilisée pour identifier les phases en présence, déterminer les paramètres cristallins et orienter les cristaux. La relation de Bragg donnant les conditions

de diffraction ($2 d(hkl) \sin \theta = n\lambda$) comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixé. Le choix du paramètre variable détermine 2 groupes de diffraction des rayons X :

- ★ θ variable, λ fixe : méthode des poudres.
- ★ θ fixe, λ variable : méthode de Laüe (monocristaux).

1.2.1.1.1. Diffraction des RX sur matériaux polycristallins

Les diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante sont réalisés sur un goniomètre Philips utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre filtré au nickel. Une étude haute température de diffraction des RX a été réalisée avec M. Crespin (C.R.M.D.- Orléans) sur un diffractomètre D500 (Siemens), équipé d'une chambre Anton Park, utilisant une anticathode de Cu avec un filtre Ni. L'échantillon est posé sur une lame de Pt, chauffée par effet Joule. Ce dispositif permet de travailler sous flux de gaz différents. Dans notre cas, nous avons utilisé l'hélium. Celui-ci offre plusieurs avantages : il limite les échanges en oxygène entre gaz et échantillon, et sa faible densité électronique minimise les pertes au niveau de l'absorption des RX. L'exploitation nécessite de repérer le Pt et de tenir compte de la dilatation thermique.

1.2.1.1.2. Diffraction Laüe

L'orientation de nos échantillons monocristallins par la méthode de Laüe avait essentiellement pour but la sélection de faces (a,b) afin de découper de lames orientées selon ce plan. L'installation utilisée comprend un générateur Philips PW 1729 produisant un rayonnement polychromatique. Ce dernier est fourni par une anticathode de tungstène excitée par une tension d'accélération de 40 kV. Le dispositif utilisé est schématisé sur la figure I-3.

Les diagrammes de Laüe obtenus sont composés de taches, chacune correspondant à une famille de plans réticulaires (hkl), avec des intensités différentes, chaque famille de plans diffractant pour une longueur d'onde donnée.

Les Figure I-4(a)&(b) montrent des diagrammes de Laüe obtenus par réflexion. L'indexation des taches des diagrammes obtenus consiste à affecter à chaque tache les indices hkl de la famille de plans qui l'a produite. Ceci nécessite de réaliser une projection stéréographique des taches les plus intenses (plans d'indices très simples).

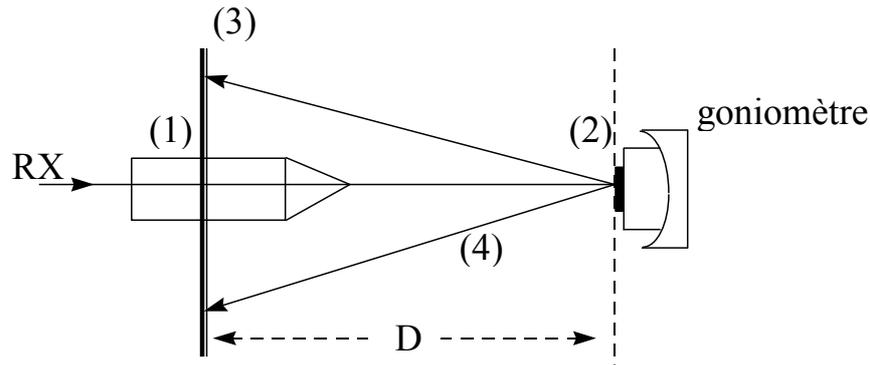


Figure I-3: Schéma de montage de la méthode de Laue en réflexion. (1) collimateur, (2) échantillon monocristallin monté sur un goniomètre et situé à une distance D (30 mm) de la plaque photographique (3), (4) faisceau réfléchi d'une famille de plans.

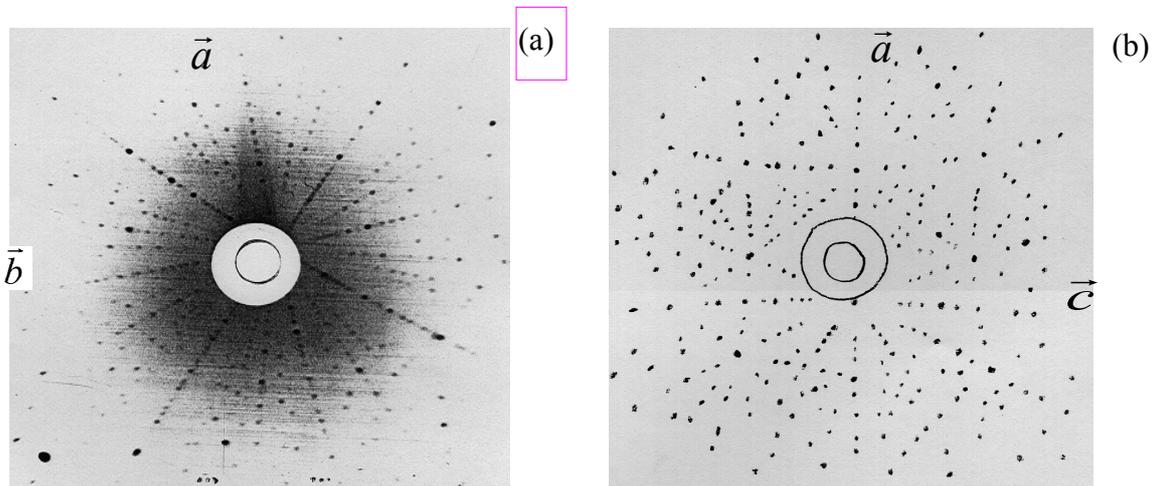


Figure I-4 : diagrammes de Laue de $La_2NiO_{4+\delta}$ avec $\delta = 0.11$: (a) représente un plan (\vec{a}, \vec{b}) , (b) un plan (\vec{a}, \vec{c}) . On peut observer sur le cliché (a) la mise en évidence de la symétrie d'ordre 4 du cristal. On ne distingue pas de maillage évident.

Par cette méthode, nous avons pu repérer l'orientation de la face étudiée et usiner précisément les cristaux suivant les axes cristallins, ainsi qu'identifier la direction de croissance de nos monocristaux qui se fait selon $\langle 110 \rangle$.

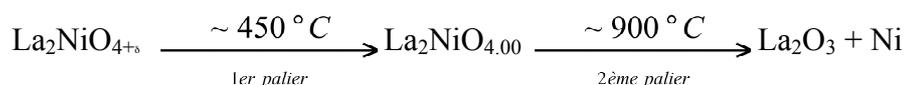
I.2.1.2. Analyses thermiques

I.2.1.2.1. Analyse thermogravimétrique

La stoechiométrie en oxygène de nos composés a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). Le principe consiste à mesurer la variation de masse lors de la

réduction de l'échantillon. L'appareil utilisé est une thermobalance Setaram TAG 24 possédant deux fours symétriques. Un vide primaire permet la purge de l'installation, un système de circulation de gaz rend possible le travail sous atmosphère contrôlée. Des thermocouples en Pt/Pt-Rh 10% placés sous les creusets en platine "échantillon" et "référence" mesurent et contrôlent la température. La température maximale d'utilisation est de 1750°C avec une vitesse de chauffage comprise entre 1°C/min et 15°C/min. Le système est régulé par un programmeur. La sensibilité de cette balance est de $\pm 1\mu\text{g}$ permettant de déterminer dans notre cas une variation relative de la composition en oxygène à 0.3% près.

La réduction totale de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ se fait suivant 2 paliers :



Pour exemple, la figure II.2.1.1. représente une analyse thermogravimétrique réalisée sous gaz réducteur (Ar/H_2 5%). La montée en température dans ce cas précis, se fait à 2°C/min, la descente en 10°C/min. Les pertes de masse entre le composé initial et les composés réduits permettront de déterminer la masse molaire du composé initial.

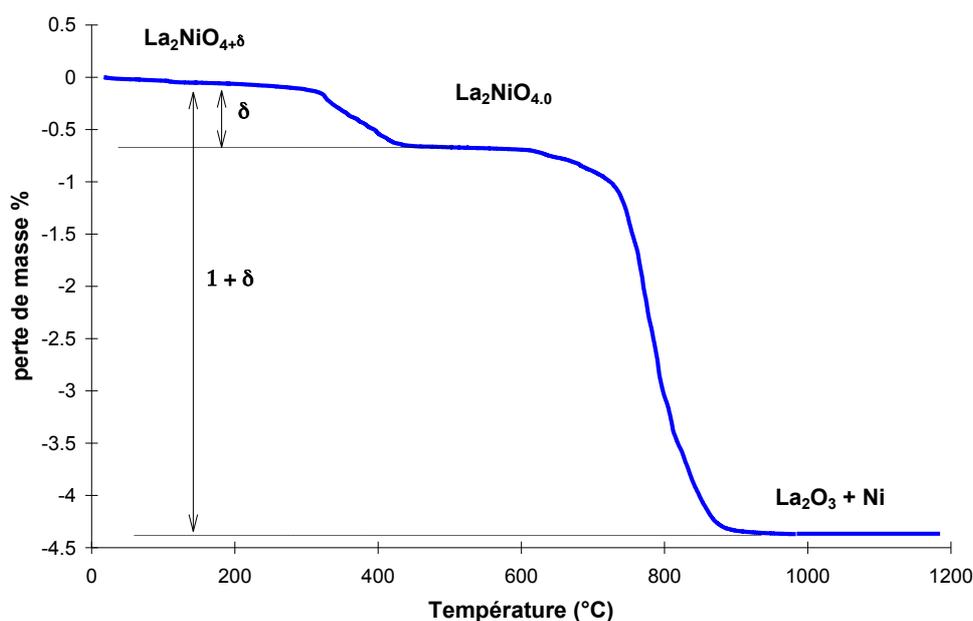


Figure II.2.1.1 : Exemple de thermogramme obtenu lors d'un traitement thermique sous mélange réducteur jusqu'à $T = 1200^\circ\text{C}$.

Dans le cas des composés zingués, la réduction est limitée au premier palier de réduction afin d'éviter la sublimation du zinc ($T_{\text{ébullition}}(\text{Zn métal}) = 900^\circ\text{C}$). Le gaz utilisé est un mélange comportant $\text{Ar} + 20\% \text{H}_2$, permettant de diminuer la température de réduction.

I.2.1.2.2. Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle haute température (A.E.D. ou D.S.C. Differential Scanning Calorimetry) permet de déterminer l'énergie échangée lors de transitions de phase. L'appareil (Setaram DSC 92) peut être utilisé sur une large gamme de température ($77\text{ K} \leq T \leq 900\text{ K}$) avec des vitesses de refroidissement allant de 0.01 à 30°C/min, sous balayage de gaz dynamique ou en régime statique (oxygène, argon ou air). Les creusets utilisés sont en aluminium. La différence de flux thermique entre creusets "référence" et "échantillon" représentatif de la différence des puissances thermiques mises en jeu, est mesurée directement par un système à thermocouples différentiels. Le signal ainsi enregistré est proportionnel à (dH/dt) , et par intégration donne l'enthalpie de la transformation H mise en jeu. L'appareil a été étalonné par rapport aux températures et enthalpies de fusion d'étalons métalliques (indium, étain). Pour une vitesse de montée en température de 10°C/min (celle utilisée lors de nos expérimentations), les températures de transition sont déterminées à $\pm 3^\circ\text{C}$, les enthalpies (J/g) avec une précision de 4%.

1.2.1.3. Titration iodométrique

La titration iodométrique a été réalisée à l'I.C.M.C.B. à Bordeaux par J.M. Bassat, par dosage direct de l'iode dégagé. Cette technique permet de doser le taux τ de Ni^{3+} dans $\text{La}_2\text{Ni}^{2+}_{(1-\tau)}\text{Ni}^{3+}_\tau\text{O}_{4+\tau/2}$.

Une masse m de produit à analyser est dissoute à chaud, en présence d'un excès d'iodure de potassium (KI, à 10%), en milieu chlorhydrique (HCl, 2N). L'iode formée est dosée rapidement par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.1N) en présence de thiodène (indicateur de fin de réaction).

La réaction globale d'oxydo-réduction est :



Le taux τ de Ni^{3+} se déduit de la relation suivante :

$$\tau = \frac{N.V.M_0}{1000m - 8NV}$$

m : masse de l'échantillon (mg)

M_0 : masse molaire de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+x}$ (g)

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium (mol/l)

V : volume équivalent obtenu lors du dosage (ml)

Il faut noter que le dosage iodométrique donne des valeurs par défaut dues au dégagement de l'iode lors de l'oxydation des ions I^- . Pour diminuer cette perte d'iode, les

mesures ont été réalisées en système fermé avec une légère surpression d'argon au-dessus de la solution, augmentant la fiabilité des données.

Ces dosages ont été réalisés sur les composés $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$. Les valeurs obtenues par ces deux méthodes ne diffèrent en δ que de ± 0.01 pour un même composé, on a pu déterminer la teneur en oxygène en fonction du taux de zinc substitué, en moyennant les données obtenues par ATG (valeurs par excès) et par dosage iodométrique (voir figure I-5).

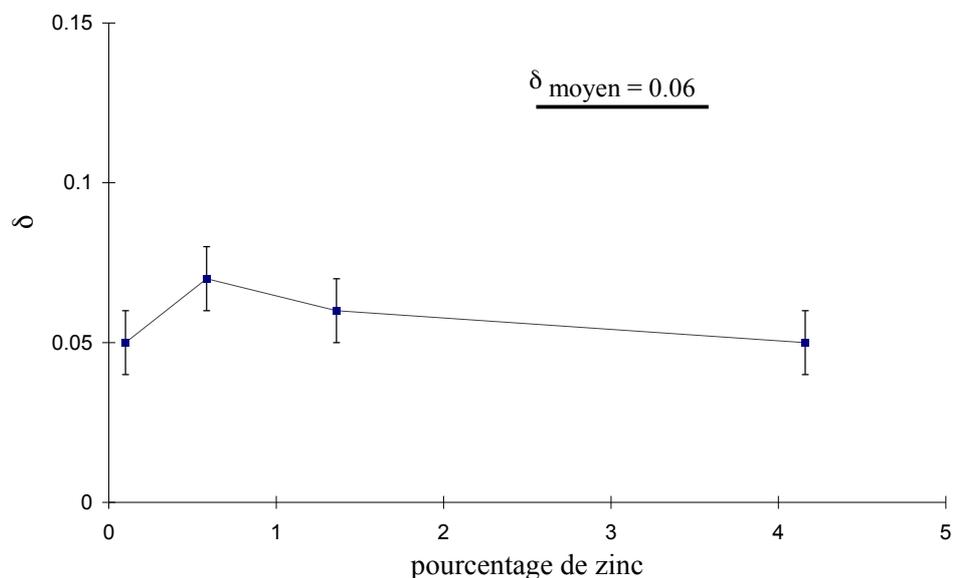


Figure I-5 : Dopage en oxygène moyen en fonction du % de zinc substitué sur le site nickel.

Il en résulte que le dopage en oxygène est pratiquement constant quel que soit le dopage en zinc et se situe autour d'une valeur moyenne de 0.06. Les propriétés physiques étudiées en fonction du % de zinc seront donc indépendantes de δ (nombre de trous constant), montrant de ce fait directement l'effet de Zn.

1.2.1.4. Microsonde électronique

Des études en microsonde électronique (Cameca SX50) réalisées au BRGM-Orléans nous ont permis une analyse quantitative. Les échantillons préparés sous forme de frittés ou cristaux sont inclus dans une résine puis polis. Après calibration de l'appareil sur un composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ayant un rapport cationique $\text{La}/\text{Ni} = 2$, le spot de $1\mu\text{m}$ de diamètre est déplacé sur une plage de $300\mu\text{m}$, en prenant des points tous les $20\mu\text{m}$. Nous avons pu ainsi évaluer le taux de zinc résiduel dans nos composés dopés (voir figure I-7), et déterminer le rapport cationique $\text{La}/(\text{Ni}+\text{Zn})$. Le tracé des profils cationiques permet de visualiser l'excellente homogénéité chimique du composé (voir figure I-6), la limite de détection étant de l'ordre de 0.1% massique, ce qui correspond à 0.15 % de Zn atomique.

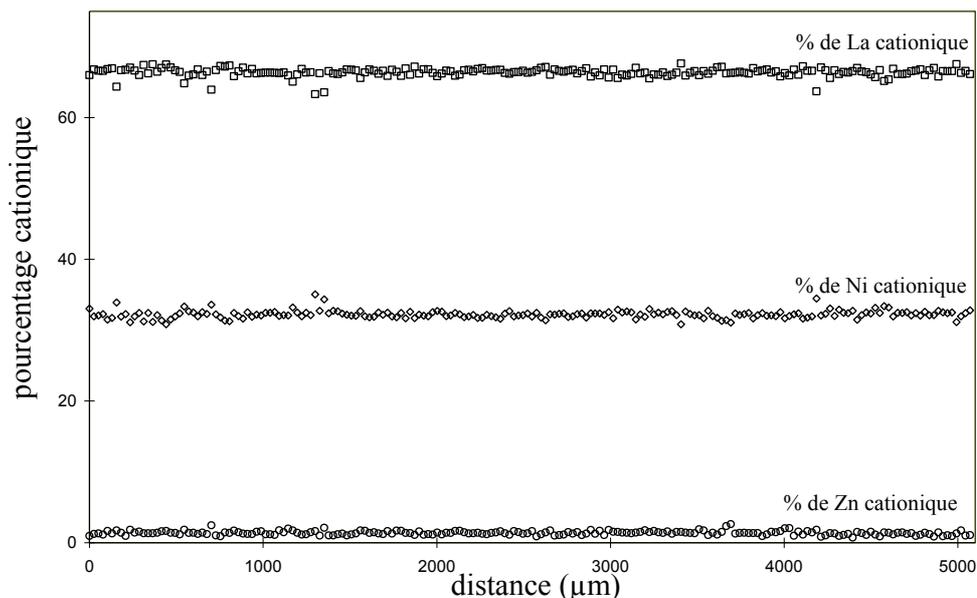


Figure I-6 : Profil cationique du fritté $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ avec $x = 0.05$. La concentration en zinc résiduel est de 4.6% atomique.

La répartition du zinc est homogène dans les échantillons jusqu'à $x = 0.05$. Au-delà, les profils cationiques indiquent la présence d'amas de zinc dans certaines régions de l'échantillon : la limite de solubilité se situe donc aux alentours de 5%.

1.2.1.5. Spectrométrie d'émission à plasma

La spectrométrie d'émission à plasma ou ICP (inductive coupled plasma) permet aussi une analyse quantitative des éléments présents dans le composé. Ces éléments peuvent être en teneurs infimes (quelques ppb) jusqu'à de très fortes concentrations.

La première étape consiste à introduire l'échantillon mis en solution dans le plasma. Celui-ci excite les atomes de chaque élément constituant l'échantillon en modifiant la répartition des électrons sur les niveaux d'énergie. Lors du retour à l'état fondamental, les électrons émettent l'énergie qu'ils ont acquise sous forme d'une onde lumineuse caractéristique de l'atome sur lequel ils se recombinent. L'intensité du faisceau lumineux est alors proportionnelle à la concentration de chaque élément en présence.

Pour chaque élément, des solutions étalons sont préparées pour établir la courbe d'étalonnage.

Cette méthode d'analyse quantitative a été utilisée lors d'un stage de fin d'étude d'IUT (A. Chauviré) sous ma direction pour déterminer la concentration de zinc résiduelle dans les composés $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ dopés avec $0.001 < x < 0.05$. Les résultats obtenus par cette méthode ont été confrontés à ceux obtenus par microsonde électronique. La figure I-7 regroupe l'ensemble des données.

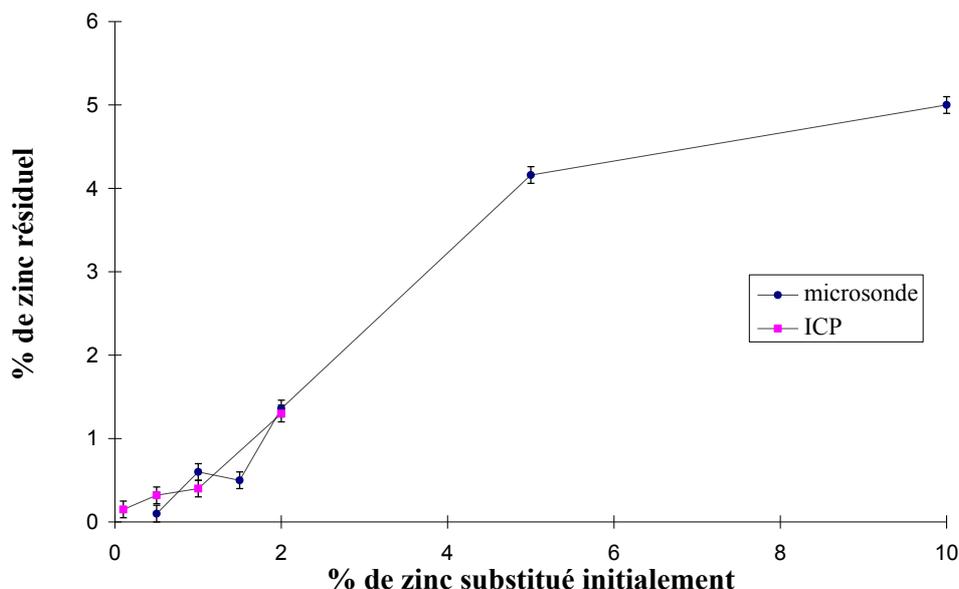


Figure I-7 : Pourcentage de zinc résiduel en fonction du pourcentage de zinc substitué obtenu par ICP et microsonde.

On peut constater que les résultats ICP et microsonde se recoupent bien. Une fois de plus, on peut observer que l'incorporation de zinc dans la structure est limitée autour de 5%, le zinc apporté en excès étant perdu par sublimation dans la phase vapeur.

I.2.2. Méthodes de caractérisations physiques

I.2.2.1. Propriétés magnétiques

Dans ce paragraphe, en l'absence d'indication, les données numériques sont exprimées en unité CGS.

I.2.2.1.1. Susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité ont été obtenues à l'aide de deux appareillages donnant accès à une très large gamme de température ($4 \text{ K} \leq T \leq 1500 \text{ K}$).

★ pour $4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, les mesures sont effectuées dans un susceptomètre type DSM8-Manics utilisant la méthode de Faraday, et dont la conception repose sur le principe du pendule de torsion à rattrapage automatique de zéro (voir figure I-8).

L'échantillon est fixé à l'extrémité d'une canne rigide en quartz et disposé dans un cryostat à circulation d'hélium liquide associé à un régulateur de température. Le gradient de champ est horizontal et perpendiculaire au plan de déplacement de la canne. L'échantillon est soumis à une force magnétique horizontale F qui l'écarte de sa position d'équilibre. Le signal

S mesuré correspond à la force nécessaire F_c pour ramener l'échantillon à sa position initiale. Ce signal est obtenu par la relation :

$$S = (m-Z) + |S_{port}|$$

avec m : signal mesuré avec champ

Z : signal mesuré sans champ

S_{port} : signal du porte échantillon

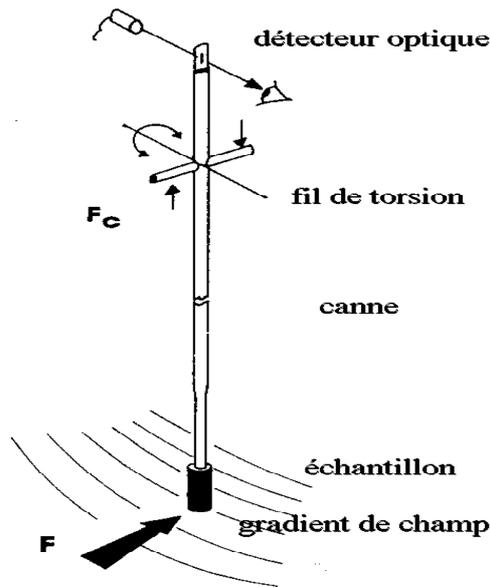


Figure I-8 : Schéma du principe de mesure de la susceptibilité magnétique avec un pendule de torsion.

L'expression de la force F est donnée par $F = \frac{M}{H} \left(H \frac{dH}{dx} \right)$.

La susceptibilité magnétique est alors déduite de la relation :

$$\chi = \frac{K_{app} \cdot S}{H^2 \cdot m}$$

avec K_{app} : constante de l'appareil obtenue par étalonnage à l'aide d'une ferrite ($K_{app} \sim 0.045$).

S : signal

H : champ magnétique

m : masse de l'échantillon en mg

Une constante de champ k_h est également introduite pour corriger la différence entre le champ au niveau de l'échantillon et le champ mesuré par la sonde de Hall située en arrière du cryostat. k_h est déterminée en mesurant le champ coercitif apparent d'une ferrite connue ($k_h \sim 0.8-0.9$). La dernière correction consiste à déduire le diamagnétisme des ions contribuant à la susceptibilité mesurée. Pour 1 gramme d'échantillon dans un champ de 1 Tesla, la

résolution est de $2 \cdot 10^{-7}$ emu. La gamme de température se situe entre 290 K et 4 K, avec un champ de mesure de ± 13000 G.

★ pour $300 \text{ K} \leq T \leq 1500 \text{ K}$, les mesures de susceptibilité magnétique sont effectuées dans une microbalance de Faraday. Le four à enroulement de platine rhodié à 20% est situé dans l'entrefer d'un électroaimant à gradient de champ vertical (Figure I-9).

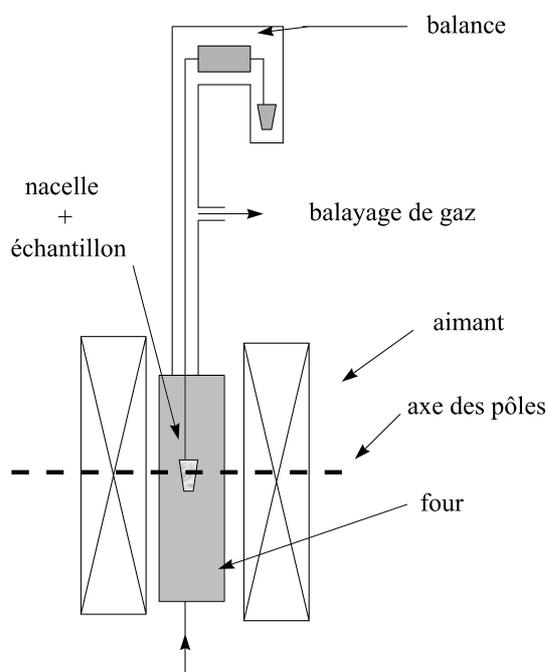


Figure I-9 : schéma du dispositif utilisé pour les mesures de susceptibilité à haute température.

L'électroaimant est relié à une alimentation permettant de travailler en champ négatif ou positif. Un système d'admission de gaz sous débit contrôlé, ainsi qu'un dispositif de contrôle des pressions totale et partielle permettent de travailler sous différentes atmosphères tout en éliminant la contribution de la poussée d'Archimède (mesures effectuées sous pression réduite). L'échantillon situé dans une nacelle de quartz située au centre du four est relié à l'un des fléaux de la balance par une suspente également en quartz. La mesure du poids de l'échantillon avec et sans champ permet de calculer la susceptibilité molaire par la relation :

$$\chi_m = \frac{F \cdot g \cdot M}{m \cdot H \frac{dH}{dx}}$$

où F est la différence de "poids" de l'échantillon avec et sans champ corrigée du diamagnétisme de la nacelle, g l'accélération de la pesanteur, M la masse molaire, m la masse

de l'échantillon et $H \frac{dH}{dx}$ la constante de champ de l'aimant. La susceptibilité alors obtenue doit être corrigée du diamagnétisme des ions constituant l'échantillon.

Pour que la mesure soit fiable, elle doit être faite dans une région (zone utile) où le produit $H \frac{dH}{dx}$ est constant et bien connu. Nous avons pu la définir à l'aide d'une sonde de Hall déplacée verticalement dans l'entrefer. Elle se situe à 4.45 cm au-dessus de l'axe des pôles, la zone utile s'étendant sur 3 cm. (voir figure I-9).

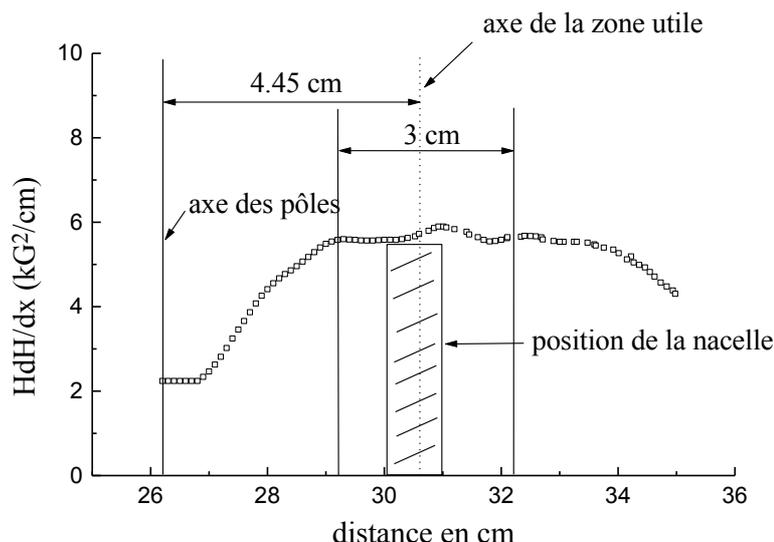


Figure I-10 : Profil de la constante de champ $H \frac{dH}{dx}$ dans l'entrefer de l'électroaimant pour $H = 8380$ Gauss. L'origine des x est arbitraire.

★ recouplement des étalonnages : les deux appareillages ont été étalonnés avec de l'oxyde de gadolinium (4N Johnson Matthey) dont la susceptibilité magnétique suit une loi de type Curie-Weiss dans un grand domaine de température (4-1500 K) suivant la relation :

$$\chi = \frac{15.757}{T + 16.9}$$

T étant la température en Kelvin.

La susceptibilité magnétique de l'oxyde de gadolinium a été mesurée et comparée à cette loi dans les deux domaines de températures. Il existe un très bon accord entre données expérimentales et calculées, ainsi qu'un excellent ajustement des mesures entre les deux appareillages (voir Figure I-11).

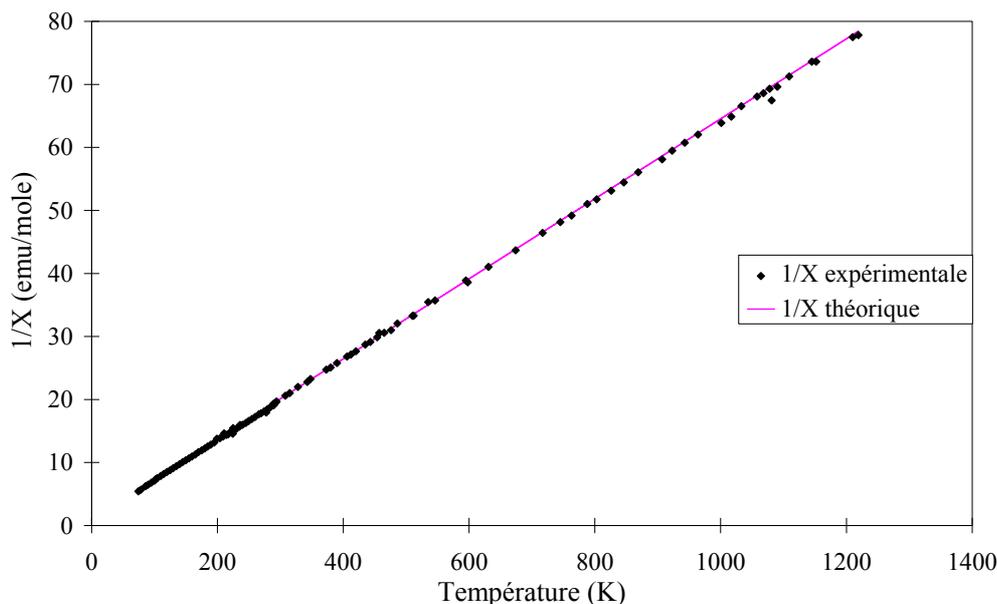


Figure I-11 : Comparaison des susceptibilités mesurée et théorique de l'oxyde de gadolinium en fonction de la température.

Il existe tout de même un léger décalage de la susceptibilité expérimentale par rapport à la loi théorique dans le domaine haute température. Après vérification de l'évolution du diamagnétisme de la nacelle en fonction de la température, celle-ci ne peut être mise en cause. Le seul paramètre pouvant être à l'origine de cette évolution est la constante de champ HdH/dx qui varie légèrement avec la température. Cette variation a donc été modélisée par un polynôme permettant d'ajuster parfaitement les données expérimentales et théoriques.

L'ensemble DSM8 et microbalance haute température constitue un dispositif performant travaillant sur une large gamme de température ($4 < T \text{ (K)} < 1500$).

I.2.2.1.2. Aimantation

Les mesures d'aimantation ont été effectuées de 4 à 300 K en collaboration avec P. Monod (LPMC-Paris) sur un SQUID (superconducting quantum interference device) type MPMS, avec une sensibilité de 10^{-7} emu. Les SQUID sont à ce jour les détecteurs de flux magnétiques les plus sensibles. Le procédé normal de mesure consiste à déplacer de façon répétitive l'échantillon à travers un flux magnétique créé par des bobines supraconductrices. Le détecteur enregistre alors les modifications de tension en fonction de la position de l'échantillon, qui caractérisent les variations de flux magnétique induites par l'échantillon. A chaque position, la tension de sortie est lue plusieurs fois, plusieurs scans verticaux pouvant être moyennés pour obtenir une bonne résolution. La calibration du système a été réalisée par mesure d'un palladium standard.

1.2.2.1.3. Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique s'est avérée un moyen pertinent pour sonder localement les interactions microscopiques régissant un comportement macroscopique mal connu dans nos composés ordonnés 2D-AF. L'évolution des caractéristiques des raies (intensité, position, largeur) en température est dans notre cas un paramètre essentiel permettant de mettre en évidence des changements de régime magnétique. L'un des atouts de notre laboratoire est d'être équipé d'un spectromètre Bruker ER 200D travaillant en onde continue dans un domaine de température de 90 K à 1000 K en bande X (9.7 GHz), et entre 90 K et 350 K en bande Q (34.3 GHz). Les tubes utilisés sont en silice suprasil dans tous les cas. Seules les cavités résonantes sont décrites, le fonctionnement de notre spectromètre RPE étant classique.

★ Mesure à haute température

La cavité résonante est cylindrique (mode 011) (voir figure I-12). Le système haute température est représenté sur la figure I-13. Le Dewar est en silice suprasil, la résistance en tungstène. L'obtention de hautes températures se fait par circulation dans un double échangeur d'un gaz constitué de 10% d'hydrogène et 90% d'azote, qui est chauffé par la résistance située dans le Dewar. La cavité est maintenue à température ambiante par un système de circulation d'eau. Les tubes utilisés ont un rodage conique afin d'éviter les fuites de gaz chauds dans la cavité.



Figure I-12 : schéma des lignes de champ magnétique et des vecteurs de champ électrique dans la cavité cylindrique TE_{011} . Dans cette configuration, il sera préférable de disposer les échantillons monocristallins plans (a,b) verticalement pour éviter les boucles de champ électrique et donc limiter l'absorption micro-onde.

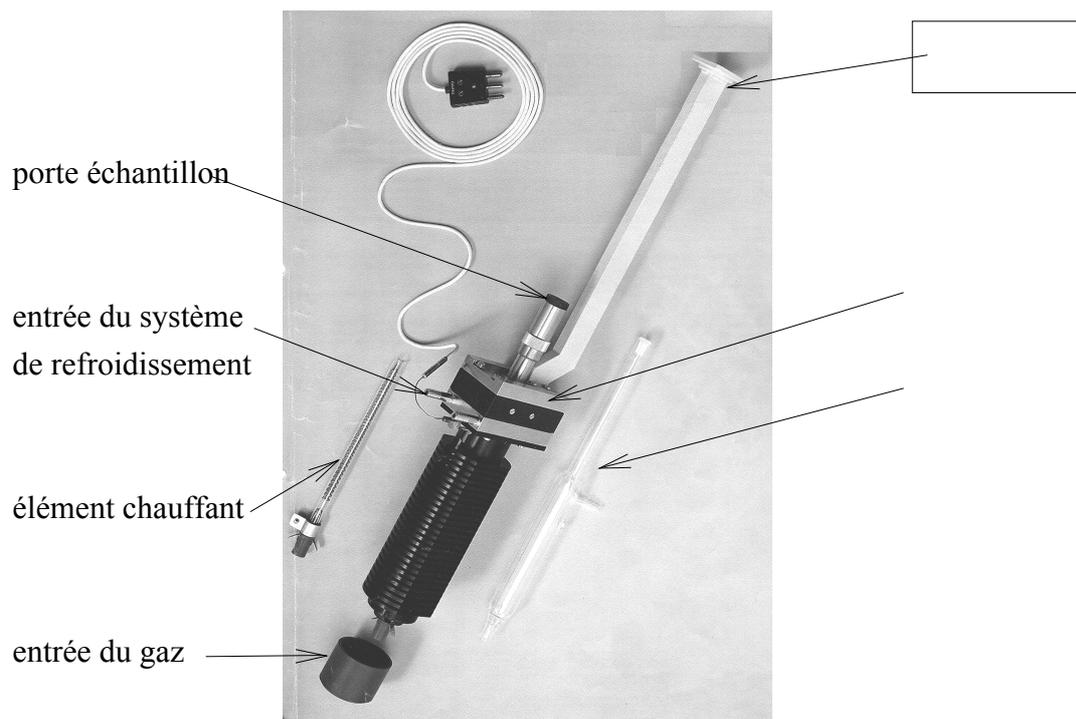


Figure I-13 : Représentation du système haute température.

La résistance est alimentée par un bloc de puissance commandé par un régulateur. Ce dernier (Eurotherm 900) commande un gradateur de puissance, fonctionnant en angle de phase, qui a été placé en amont du redressement - filtrage de l'alimentation d'origine Bruker. Avec ce système de régulation, on atteint des paliers de températures avec des rampes ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) précises. Pour limiter la variation en oxygène des échantillons lors de la montée en température, le tube contenant le composé à étudier est rempli d'argon et fermé à son extrémité. Le thermocouple échantillon étant situé hors de la cavité, plus près de la résistance de chauffage, la température réelle est obtenue à partir de la température de régulation après étalonnage selon une loi $T_{\text{réelle}} = T_{\text{rég}} * 0.9009 + 2.703$.

★ Mesure à basse température

Dans le domaine $90 \leq T \text{ (K)} \leq 300$, les mesures sont effectuées dans une cavité résonant dans le mode transverse électrique TE 102 équipée d'un Dewar (voir Figure I-15). L'échantillon est refroidi par un flux d'azote gazeux circulant dans le Dewar. Un régulateur de type Bruker ER 4111VT commandant une résistance permet de fixer la température du gaz. La température de l'échantillon est à 0.1 K identique à la température affichée.

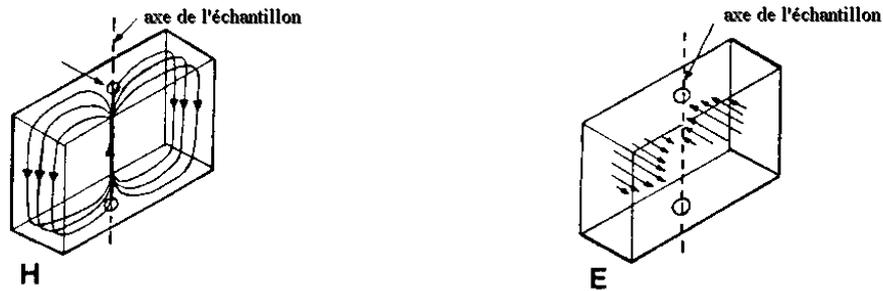


Figure I-14 : schéma des lignes de champ magnétiques et vecteurs électriques dans une cavité rectangulaire en mode TE_{102} .

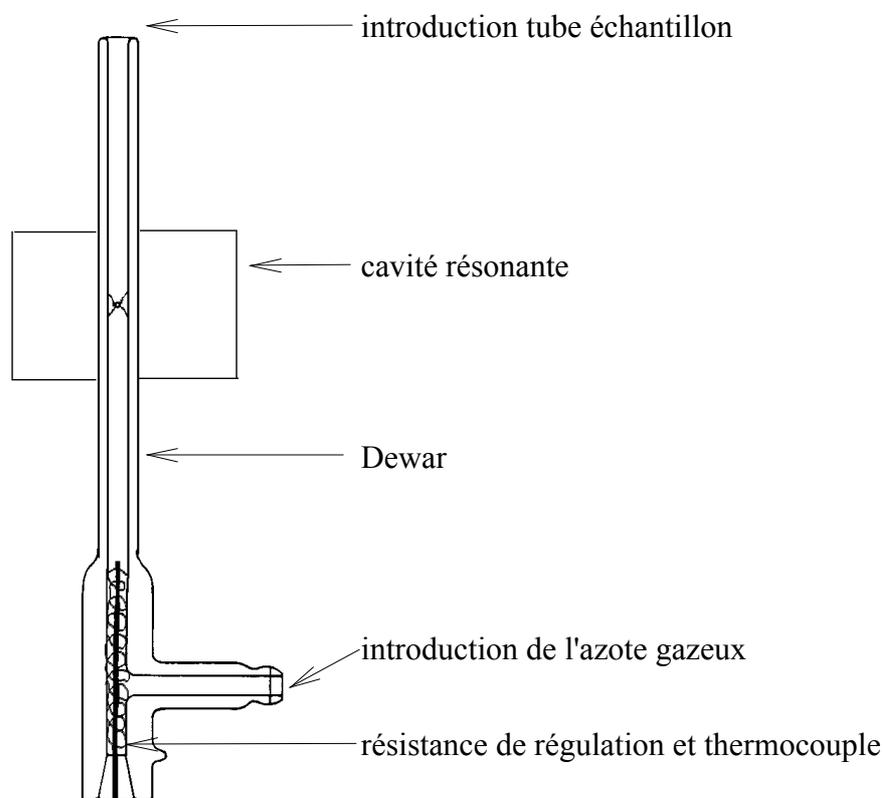


Figure I-15 : Système utilisé pour les mesures basses températures en bande X.

★ mesure en bande Q (34.3 GHz)

Le spectromètre est équipé d'un pont hyperfréquence permettant de travailler à 34.3 GHz. La cavité résonante est cylindrique (mode TE_{011}). L'avantage de la bande Q est sa plus grande sensibilité par rapport à la bande X (meilleure séparation des niveaux électroniques), et permet l'étude de petits échantillons. L'échantillon est introduit dans un tube en suprasil très fin, le tout étant fixé sur une tige.

I.2.2.2. Résistivité électrique

Les mesures de résistivité sur frittés sont réalisées au laboratoire par la *méthode des 4 contacts*, en courant continu sur une large gamme de température ($4 \text{ K} \leq T \leq 1200 \text{ K}$). Ce procédé permet d'éliminer les résistances de contact échantillon - électrodes et celles des fils, dont les valeurs sont dans notre cas le plus souvent supérieures à la résistance intrinsèque du matériau. Les effets de polarisation sont éliminés par un système d'inversion du courant qui est continu. Le montage des électrodes selon la configuration des 4 contacts est présenté sur la Figure I-16. La nature des électrodes est dépendante du domaine de température de mesure choisi (argent ou platine). Pour améliorer le contact électrodes - fritté, de la laque (platine ou argent) est appliquée sur le chemin suivi par les électrodes. Un recuit à 550°C de l'échantillon permettra une élimination du solvant de la laque. Sur un échantillon de résistance intrinsèque de 0.2Ω , la résistance des contacts, lorsqu'ils sont bons, est de l'ordre de quelques $\text{m}\Omega$. Un courant compris entre $10 \mu\text{A}$ et 10 mA est alors injecté par les électrodes placées aux extrémités de l'échantillon, la tension étant mesurée entre les deux électrodes internes.

De la résistance déduite de la loi d'Ohm, la résistivité ρ est calculée par la relation :

$$\rho = R * \frac{S}{l} \quad (\text{Ohm.cm})$$

R : résistance

S : section de l'échantillon (largeur*hauteur) traversée par le courant

l : distance entre électrodes de tension

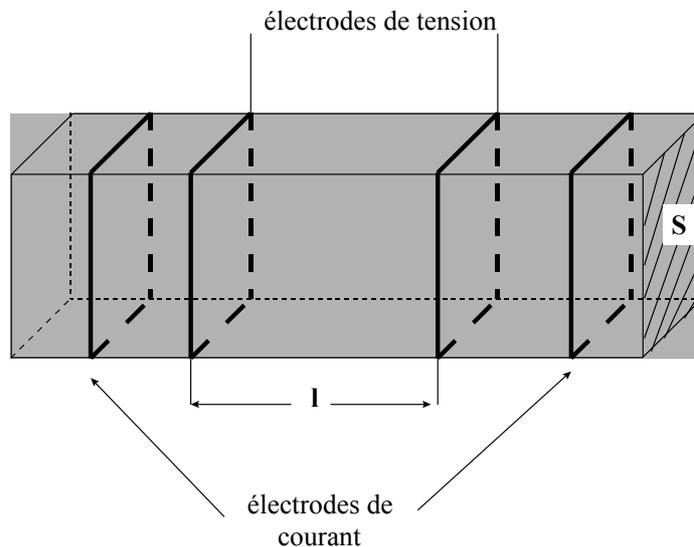


Figure I-16 : Montage utilisé pour réaliser les

mesures de résistivité sur frittés par la méthode des 4 contacts.

Dix mesures courant - tension sont réalisées à chaque température sur un intervalle de 1 min. La résistance retenue est la moyenne de ces différentes données. L'ensemble de l'acquisition de données est piloté par ordinateur.

Pour les mesures dans le domaine haute température, l'échantillon est placé dans un four travaillant sous atmosphère contrôlée. Un thermocouple en Pt/Pt-Rh 10 % placé juste sous l'échantillon permet la mesure de la température. Les rampes de température et l'intervalle de temps entre les différents points acquis sont programmés par l'utilisateur.

Pour des températures inférieures à la température ambiante, les électrodes sont soudées sur des pistes imprimées sur une plaquette isolante, le tout étant introduit à l'extrémité d'une canne se déplaçant verticalement. Placé à quelques millimètres de l'échantillon, une résistance en silicium dopé permet de mesurer la température. Pour favoriser les échanges thermiques, un cylindre en cuivre est vissé à l'extrémité de la canne, englobant ainsi sonde de température et échantillon. L'ensemble est introduit dans un bidon d'hélium liquide où la température varie graduellement en fonction de la hauteur de gaz au-dessus du liquide. La résistivité n'est mesurée qu'après vérification de la stabilité thermique pendant environ 1 mn. Un moteur pas à pas relié à la canne déclenche alors son déplacement vertical de manière à atteindre le palier suivant de température.

La *méthode 4 points* a aussi été utilisée pour les mesures de résistivité sur monocristaux. Les électrodes de courant sont placées aux extrémités de l'échantillon tandis que les électrodes de tension (fils de 25 à 250µm) séparées d'une distance L sont placées au centre, là où le courant est approximativement uniforme. La figure I-17 représente le schéma du système utilisé.

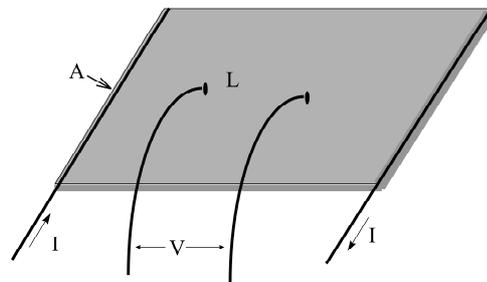


Figure I-17 : Schéma du montage utilisé pour mesurer la résistivité d'un cristal par la méthode 4 points.

On mesure une résistance donnée par le rapport V/I . La résistivité en est déduite par la relation suivante qui suppose L petit devant la distance entre électrodes de courant :

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

R : résistance

L : distance entre électrodes de tension

A : section de l'échantillon traversée par le courant

Les dimensions de nos plaquettes monocristallines de $4*6*0.8 \text{ mm}^3$ permettent de réaliser de telles mesures.

Cette technique des 4 points offre une meilleure fiabilité des mesures réalisées que la méthode 2 points où les résistances de contact sont plus élevées et le flux de courant pas très uniforme. L'ohmicité de la résistance a été testée sur un cristal. Elle est parfaite dans le domaine $10\mu\text{A}-100\mu\text{A}$ entre 4 et 300 K.

1.2.2.3. Réflectivité infrarouge

La spectroscopie infrarouge sonde les mouvements vibrationnels de toute espèce chargée et est donc très sensible aux phénomènes d'ordre de charges dans les matériaux étudiés. L'appareillage en fonction au C.R.P.H.T. (Bruker IFS 113 + 88 + 106) permet de couvrir une large gamme d'énergie allant de 1 meV (10 cm^{-1}) à 5 eV (45000 cm^{-1}) et de couvrir la gamme 4 - 2300 K. Lorsqu'un matériau polaire est soumis à un champ électromagnétique, on pourra observer en réflexion :

- ★ les phonons (vibrations du réseau cristallin) se situant dans le lointain et moyen infrarouge (entre 100cm^{-1} et 800cm^{-1}).
- ★ les plasmons (vibrations collectives des charges libres) se situant dans le proche infrarouge et le visible. Ils sont caractérisés par une fréquence où la réflectivité chute brutalement (fréquence plasma Ω_p). Dans les métaux et semi-conducteurs, $\Omega_p^2 \sim n$, n étant la concentration en porteurs de charges. Plus la résistivité augmente et plus cette fréquence sera déplacée vers les basses énergies.
- ★ les excitations associées au piégeage des porteurs de charges par le réseau cristallin (polarons), situées généralement dans l'infrarouge moyen ou le proche infrarouge.
- ★ les transitions électroniques intra-atomiques ou intramoléculaires (visible et proche UV).

Le grand intérêt de cette technique est de pouvoir estimer la concentration électronique en appréciant le degré d'écrantage des phonons par le plasmon, et de permettre également l'étude des différentes excitations.

Les échantillons (frittés ou cristaux) doivent avoir une surface dense, bien polie et plane pour obtenir la valeur correcte du facteur de réflexion du rayonnement infrarouge, et minimiser les diffusions de la lumière par les porosités et les joints de grains.

Les phonons observés en IR sont des modes de vibrations polaires. Un mode polaire est caractérisé par une fréquence longitudinale optique Ω_{LO} et une fréquence transverse

optique Ω_{TO} . D'après les équations de Maxwell, les modes TO sont les pôles complexes de la fonction diélectrique tandis que les modes LO représentent les zéros de cette même fonction. On peut modéliser la fonction diélectrique en factorisant sur tous les pôles et les zéros sous la forme suivante³ :

$$\varepsilon_{ph}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_j \frac{\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO} \omega}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO} \omega}$$

A chaque mode de vibration optique, transverse ou longitudinal sont associés deux paramètres, fréquence Ω_j et amortissement γ_j .

Le plasmon est une excitation collective longitudinale des porteurs de charges (électrons ou trous). La fréquence plasma est reliée à la concentration électronique n et à la masse effective m^* par :

$$\Omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^* \varepsilon_{\infty}}$$

où ε_{∞} représente la valeur limite de la fonction diélectrique dans le proche ultraviolet.

La fréquence plasma correspond au seuil au-dessous duquel le matériau serait totalement réfléchissant en l'absence d'amortissement. Elle varie de l'infrarouge pour les semi-conducteurs jusqu'à l'ultraviolet pour les métaux conventionnels.

Le plasmon peut être considéré comme un mode polaire dont la fréquence transverse optique est nulle. La contribution du plasmon à la fonction diélectrique s'écrit alors:

$$\varepsilon_p(\omega) = -\varepsilon_{\infty} \frac{\Omega_p^2 + i(\gamma_p - \gamma_0)\omega}{\omega(\omega - i\gamma_0)}$$

Dans un système conducteur, la fonction diélectrique comprend la contribution des phonons et celle du plasmon. Dans les oxydes conducteurs et supraconducteurs à haut T_c , ces deux contributions sont fortement couplées. Ce modèle n'est que très approché dans les oxydes, en raison du très fort amortissement de ce mode plasma. Il permet néanmoins une bonne description phénoménologique des données expérimentales.

Le passage de la fonction diélectrique au facteur de réflexion infra-rouge se fait par la formule de Fresnel en incidence normale (7°) :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

L'expérience est faite au voisinage de l'incidence normale : $i = 7^\circ$.

Ce raisonnement en terme de fonction diélectrique qui s'applique dans les cas isolants, peut néanmoins être remplacé pour les conducteurs par un raisonnement en conductivité

optique σ : en effet ε et σ sont reliées directement par la formule suivante découlant des équations rotationnelles de Maxwell :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega}$$

Nous avons réalisé des mesures infrarouge sur des frittés ayant des dopages en oxygène différents à température ambiante, et sur un cristal dans le domaine basse température. Sur les cristaux, en polarisant le champ électrique de l'onde infrarouge, on obtient une information selon chacun des axes cristallins du plan considéré.

II. Etude structurale du système $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$

II.1. Diagramme de phase pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

II.1.1. Analyse structurale à 300 K

Comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent, le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présente un domaine de stoechiométrie où plusieurs phases coexistent. L'étude des propriétés physiques en fonction de δ nécessite une bonne connaissance des phases cristallines en présence.

Sur la Figure II-1 sont représentés des diffractogrammes typiques de RX sur poudres obtenus sur des composés présentant des compositions en oxygènes différentes. Comme on peut l'observer, les raies de diffraction sont fines, attestant de la bonne cristallinité du matériau. On a reporté en annexe les indexations réticulaires des principaux composés.

L'évolution des paramètres de maille de ces 5 composés est reportée dans le tableau I-1.

composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	symétrie	groupe d'espace
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.0}$	5.532	5.468	12.548	orthorhombique	Bmab
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$	5.531	5.466	12.545	orthorhombique	Bmab
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.12}$	5.464	5.464	12.662	quadratique	F4/mmm
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.16}$	5.459	5.465	12.684	orthorhombique	Fmmm

Tableau 1 : Paramètres cristallins caractérisant les phases $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dont les diffractogrammes RX sont présentés sur la figure II-1.

Par caractérisation systématique des composés aux RX, nous avons pu établir un diagramme de phase à température ambiante qui est en accord avec les résultats de différents auteurs ayant étudié des poudres. Celui-ci est schématisé sur la figure II.2; il présente en même temps l'évolution des paramètres de maille en fonction de δ . Dans les régions situées entre $0.035 \leq \delta < 0.6$ et $0.08 < \delta \leq 0.10$, les composés sont un mélange de phases orthorhombique et quadratique (probablement un mélange de Bmab+F4/mmm), dont le pourcentage de phase quadratique augmente avec δ .

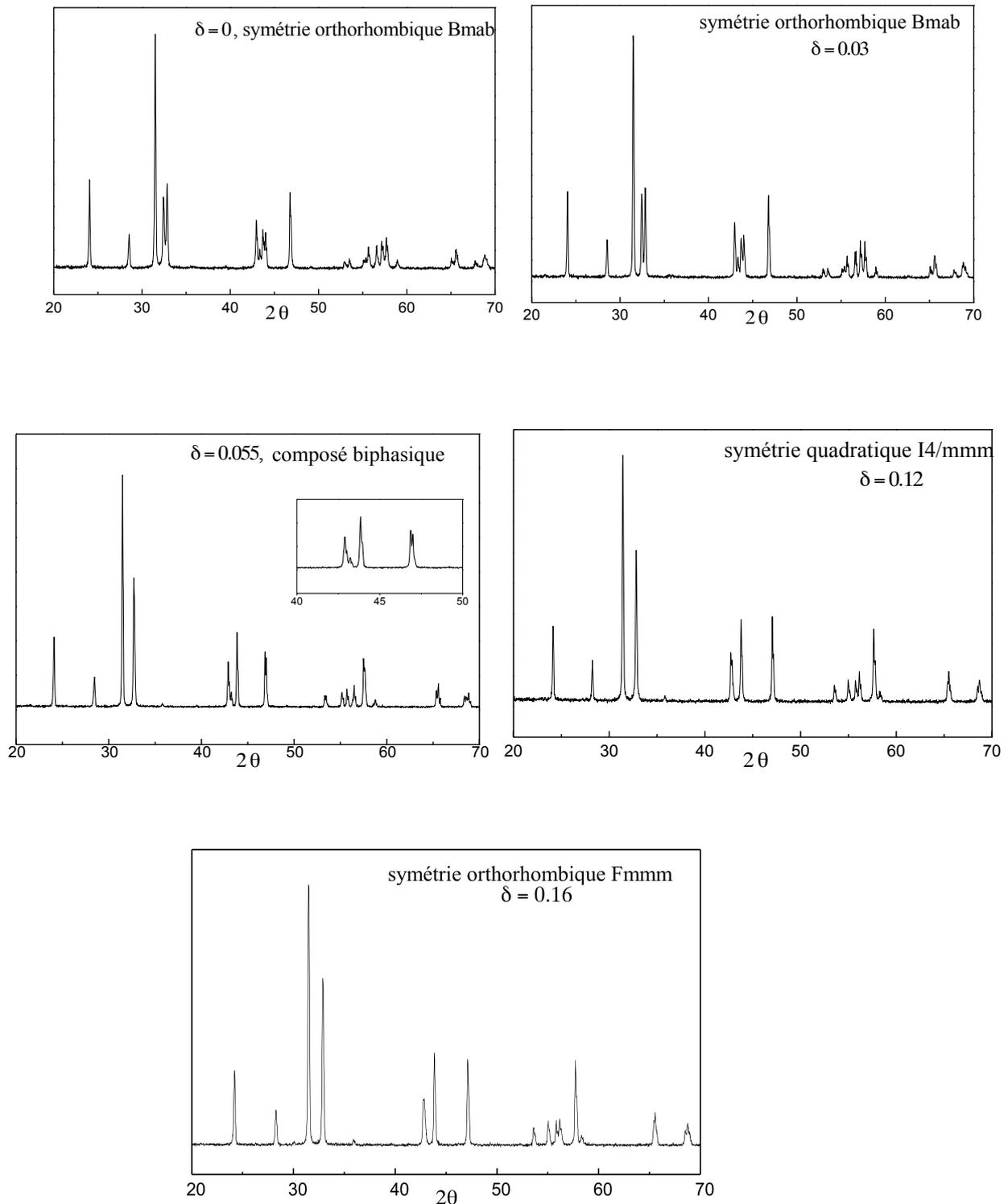


Figure II-1 : Diagrammes de diffraction de RX sur poudres obtenus sur les composés $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $\delta = 0, 0.03, 0.055, 0.12$ et 0.16 à température ambiante. L'encadré présenté pour le composé $\delta = 0.055$ représente une zone où les pics dédoublés caractérisent la présence de 2 phases. L'indexation en Fmmm du système pour $\delta = 0.16$ nécessite l'enregistrement de raies à des grands angles de diffraction ($\rightarrow 120^\circ$ en 2θ)

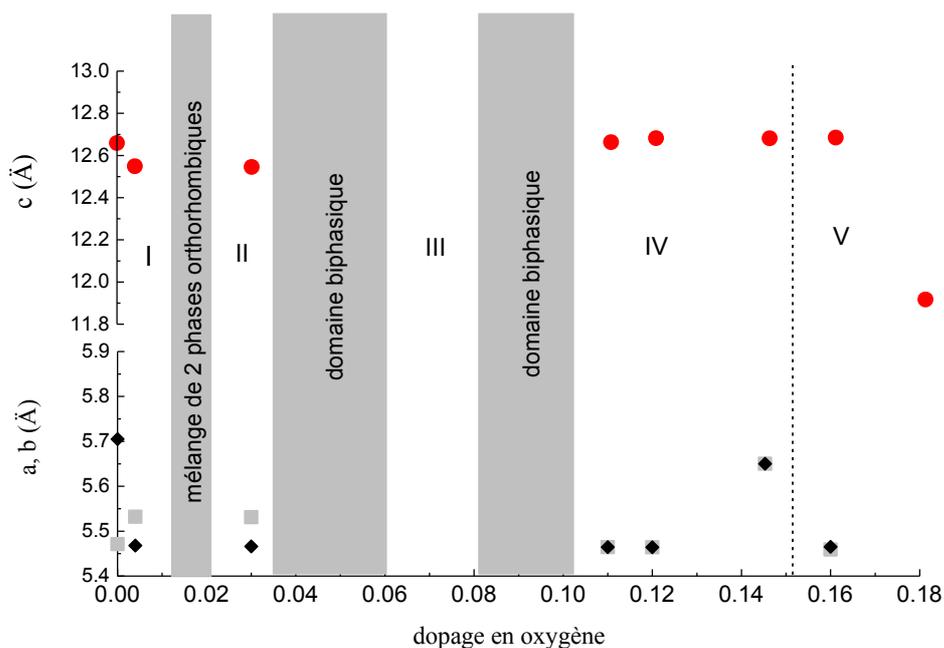


Figure II-2 : Diagramme de phase à température ambiante représentant les différents domaines biphasiques ainsi que les paramètres de maille en fonction de δ . Les régions orthorhombiques sont notées par I = Bmab et V = Fmmm, les régions quadratiques par II = $P4_2/ncm$ et IV = $I4/mmm$. Le domaine III monophasique représente une structure non résolue à ce jour.

Dans la région du diagramme de phase où la symétrie est Bmab, c'est à dire $\delta \leq 0.015$, le paramètre a chute brutalement quand le dopage augmente, mais la différence $(a-b)$ n'évolue pratiquement plus. Ces phénomènes traduisent une diminution de la contrainte structurale, le système allant vers une symétrie plus quadratique. Les groupes d'espace choisis correspondent aux structures "moyennes", car il reste des surstructures non expliquées.

L'étude du diagramme de phase est difficile, car plusieurs phases cristallines existent, des séparations de phases chimique et électronique ainsi que des phénomènes d'ordre des charges et des spins viennent compliquer son investigation. Les résultats cristallographiques pour un même dopage en oxygène moyen semblent différer selon les auteurs. Il est probable que cela reflète un effet de la préparation du matériau. Les cristaux que certains étudient nécessitent contrairement aux poudres des temps de recuit assez longs pour permettre une diffusion plus homogène des oxygènes et atteindre un état d'équilibre stable. Pour atteindre un δ donné, les cristaux sont trempés à partir de 1000°C sous CO/CO_2 . Les poudres sont elles réduites à $300\text{-}400^\circ\text{C}$ sous Ar/H_2 . Les cristaux risquent donc de garder leur structure cristalline haute température. Les différences observées concernent le domaine $0.035 \leq \delta \leq 0.105$. Pour Tranquada et al.⁴, l'étude par diffraction de neutrons de cristaux dans le domaine $0.05 \leq \delta \leq 0.105$, indique que les oxygènes interstitiels s'ordonnent unidimensionnellement dans des couches ordonnées périodiquement le long de l'axe c (ordre

en stade). Au contraire à Hiroi et al.⁵ observent par microscopie à transmission un ordre 3D des oxygènes interstitiels quand $\delta = \frac{1}{2} n$, où n est un nombre entier supérieur à 1. Dans le modèle en stade où l'ordre en stade désigne le nombre de plans NiO séparant des couches d'interstitiels, la structure moyenne est I4/mmm mais la région entre deux couches d'interstitiels serait de symétrie locale Bmab. Il a été montré par diffraction de neutrons sur monocristal que le nombre de défauts d'empilements augmente avec les vitesses de refroidissement.⁶ Les études sur poudres convergent pour trouver les domaines II et IV de symétrie quadratique moyenne I4/mmm. La structure du domaine situé entre $0.06 < \delta < 0.08$ reste une controverse, Tamura et al.⁷ indiquant une structure orthorhombique, Jang et al.⁸ et Rice⁹ et al. une structure quadratique, Jorgensen et al.¹⁰ et Rodriguez et al.¹¹ un composé biphasique, pour ne citer que ces auteurs. Nos résultats conduisent pour ce même domaine de δ à une *monophasé de structure moyenne I4/mmm*.

II.2. Etude à haute température du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+x}$

La littérature issue des études de cristaux indique que la séparation de phase se fait proche de la température ambiante dans un domaine situé entre $0.07 \leq \delta \leq 0.10$.^{4,9} Nous avons donc réalisé une étude de diffraction de rayons X sur poudre entre $300 \leq T \text{ (K)} \leq 700 \text{ K}$ sur le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$ afin de situer dans ce cas précis cette température de séparation de phase.

A température ambiante le composé est un mélange de phase orthorhombique de type Bmab et quadratique de type F4/mmm dans les proportions de 20% et 80%. Nous avons indiqué sur la figure II-3, les zones angulaires montrant l'évolution la plus nette d'un composé biphasique vers un composé monophasique. Par augmentation de la température, on observe une disparition des pics attribués à la phase orthorhombique, tandis que les pics quadratiques s'affinent. Le composé devient totalement quadratique à une température de 650 K et non proche de la température ambiante comme indiqué dans la littérature.

Il est probable que la *limite du domaine de séparation de phase se situe non vers 290 K mais au-delà, à une température proche de 650 K*.

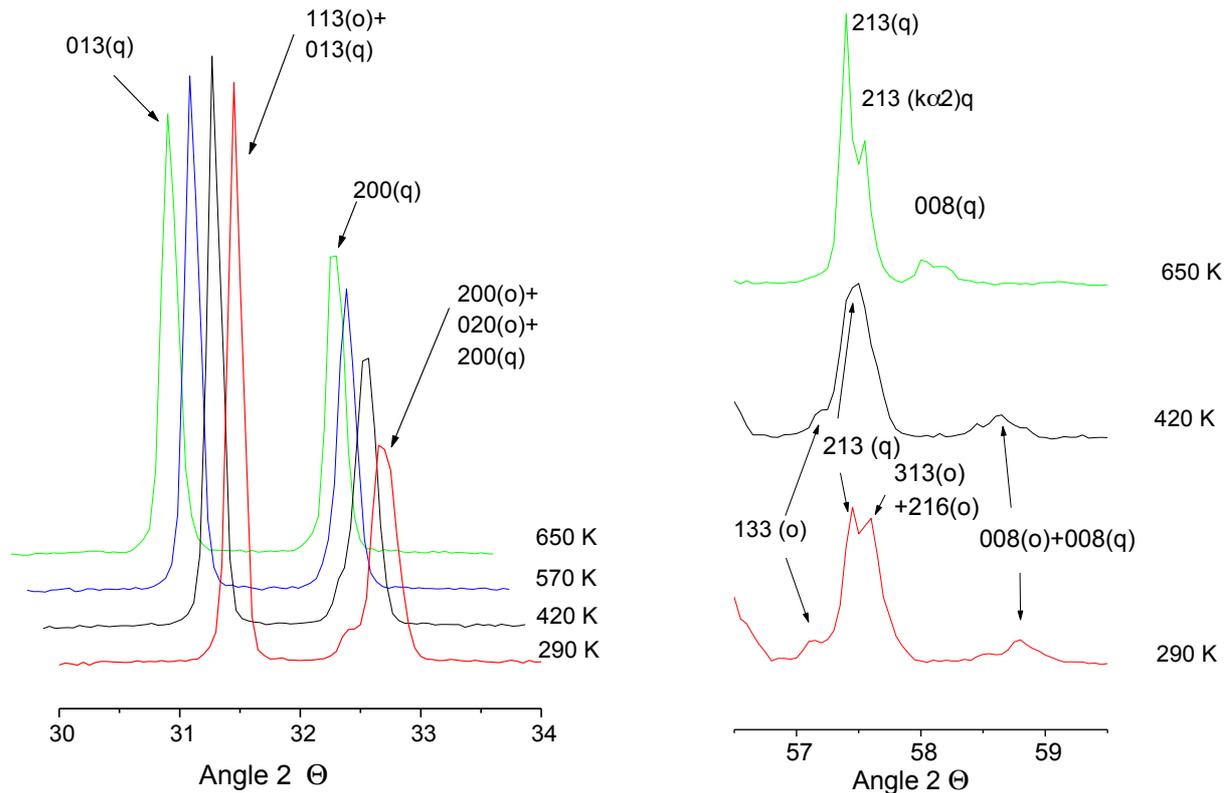


Figure II-3 : diffractogrammes de poudres obtenus en fonction de la température pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$ indiquant deux zones angulaires où la phase orthorhombique disparaît au profit de la phase quadratique.

II.3. Analyse enthalpique différentielle en fonction de δ

Pour aller plus loin dans la connaissance de cette transition à haute température, une analyse enthalpimétrique a tout d'abord été réalisée sur le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$, puis sur des échantillons de δ différents.

Un pic est observé aux alentours de 630 K pour $\delta = 0.09$, indiquant une absorption d'énergie de la part du composé : la transformation est endothermique (voir Figure II-4). Nous avons regroupé les températures de transition en fonction de δ dans le Tableau 2.

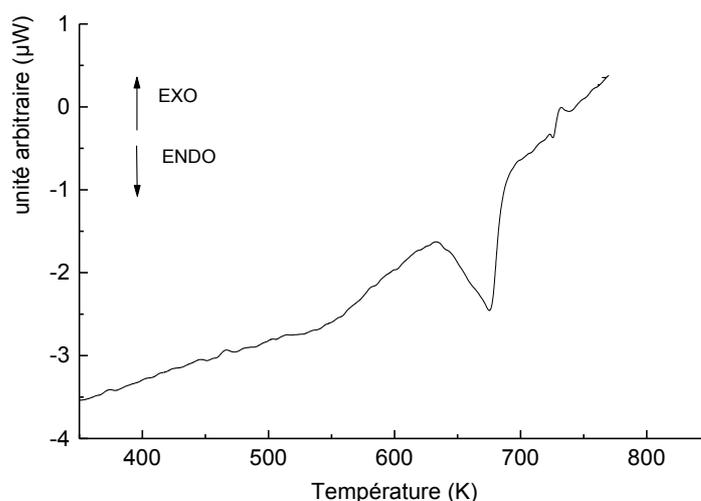


Figure II-4 : courbe d'analyse enthalpimétrique obtenue pour le composé $La_2NiO_{4.09}$.

δ	T (K)
0.16	655
0.12	620
0.11	670
0.1	630
0.09	630

Tableau 2 : température de transition endothermique en fonction de δ .

Comme on peut l'observer les températures de transition sont situées entre $620 \leq T(K) \leq 670$. On n'observe aucune variation de capacité calorifique (C_p), indiquant que nous sommes en présence d'une transition de phase du premier ordre. On a constaté que les enthalpies dégagées sont identiques pour $\delta \leq 0.1$ et égales à environ 4J/g tandis qu'elles passent à 1.7 J/g pour $\delta > 0.1$. Nous pensons que pour $\delta \leq 0.1$, la transition observée est le résultat du passage d'une structure biphasique à une structure quadratique accompagnée d'une transition magnétique (voir chapitre III), tandis que pour $\delta > 0.1$, la transition observée correspondrait au seul changement de l'état magnétique du composé. Nous proposons finalement un diagramme de phase un peu différent de ceux présentés dans la littérature sur la figure II-5.

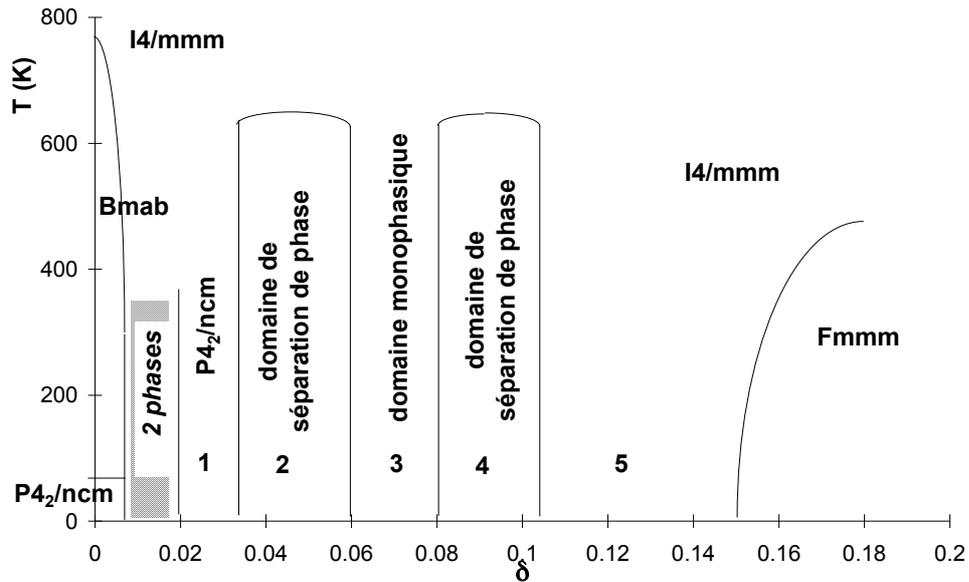


Figure II-5 : diagramme de phase obtenu pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de δ . III et V seraient de structure moyenne I4/mmm et les domaines de séparation de phase 2 et 4 seraient un mélange de phases Bmab + I4/mmm.

II.4. Diagramme de phase du composé $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x > 0$)

Tous les composés substitués en zinc présentent une structure quadratique moyenne I4/mmm. Deux diagrammes de diffraction de RX obtenus pour $x = 0.01$ sont présentés figure II-6.

Le composé B présente, comme tous les échantillons synthétisés sous air, une déformation des pics de diffraction. Un grossissement dans le domaine angulaire $42 < 2\theta < 48$ permet de mieux observer ce phénomène. Cette déformation qui parfois va jusqu'à un dédoublement des pics de diffraction est la signature de la présence de 2 phases quadratiques dans le matériau.

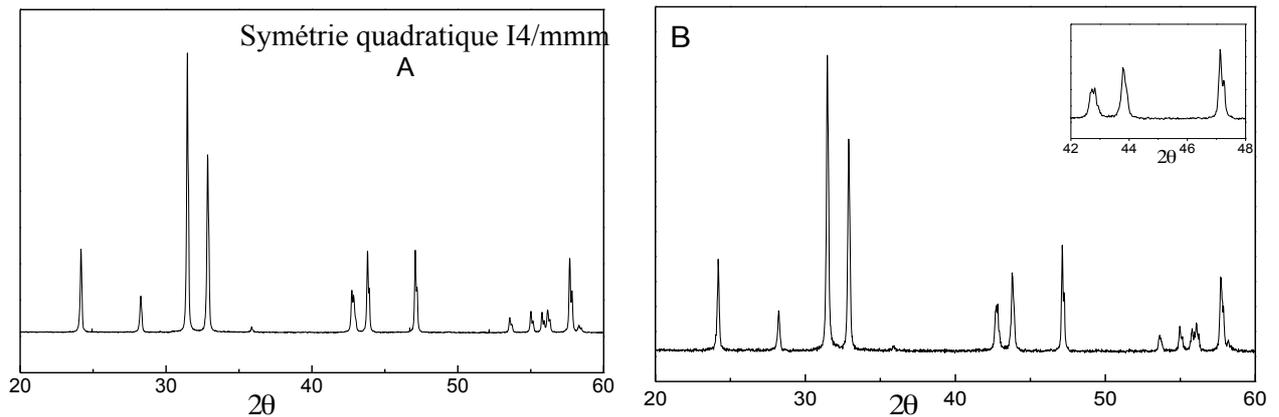


Figure II-6: Diagrammes de diffraction de RX pour $La_2Ni_{1-x}Zn_xO_{4+\delta}$ avec $x = 0.01$. Le composé A a été synthétisé sous Ar, B sous air. L'encadré en B, représente une région où les pics de diffraction anormalement larges et déformés caractérisent la présence de deux phases cristallines.

Les paramètres de maille a et c évoluent régulièrement avec $x > 0.1$ comme le montre la Figure II-7. Tous les composés zingués présentent un dopage moyen en oxygène de $\delta = 0.06$ (chp.II.: I.2.1.3). L'évolution des paramètres de maille en fonction de x est donc un effet direct du zinc sur la structure.

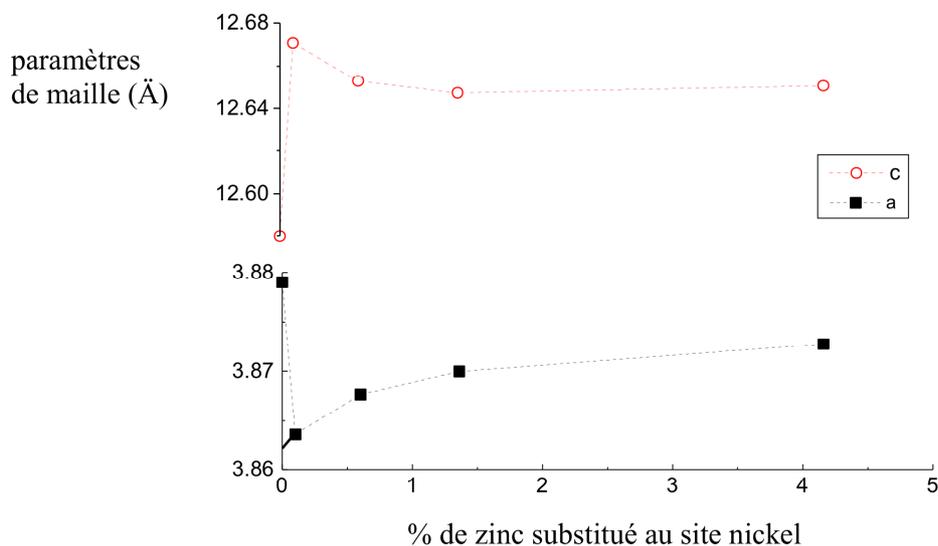


Figure II-7 : Evolution des paramètres de maille en fonction de x. Le trait plein indique l'extrapolation des données pour $x = 0$.

On constate dès l'insertion de 0.1% de zinc sur le site nickel, que le paramètre a chute et c augmente brutalement. Ceci traduit l'effet de basculement des octaèdres, ou plus exactement le plissement du plan (a,b) par addition d'un atome de plus grande taille

($r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA} > r_{Ni^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$) (voir Figure II-8). Si l'on extrapole les données obtenues sur les composés zingués pour $x = 0$, on obtient des paramètres de maille correspondant au composé $La_2NiO_{4.12}$.

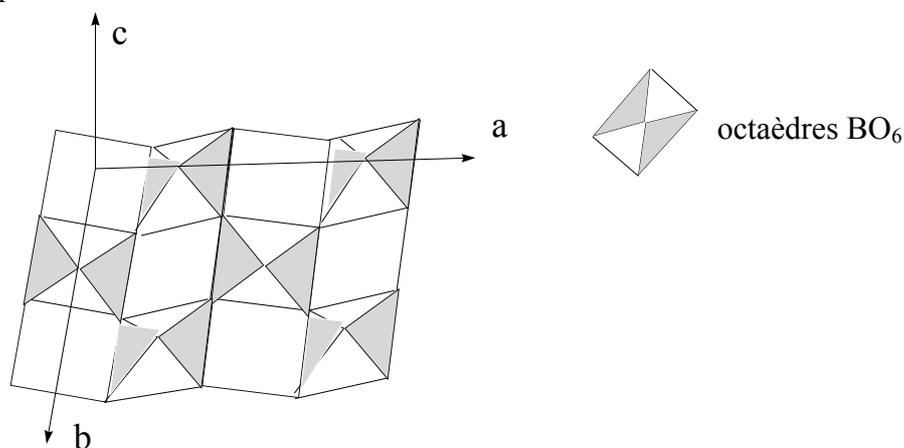


Figure II-8 : Représentation du plissement du plan (a,b).

Le plissage fait basculer les octaèdres, entraînant une occupation de l'espace libre situé entre les couches LaO . La conséquence est la diminution de la capacité du système à insérer de l'oxygène. On observe également que pour un même δ , le composé zingué aura un plissement du plan beaucoup plus important d'où la diminution du paramètre de maille a , déjà mentionnée plus haut.

Lorsque le taux de zinc augmente, la tendance est inversée : a augmente tandis que c diminue. On observe alors une diminution du rapport c/a , tandis que le volume de la maille augmente du fait de l'insertion d'un atome plus gros (voir Figure II-9). Ces observations sont le résultat de la préférence du zinc à s'entourer d'octaèdres réguliers (pas d'effet Jahn-Teller du fait de sa couche 3d pleine).

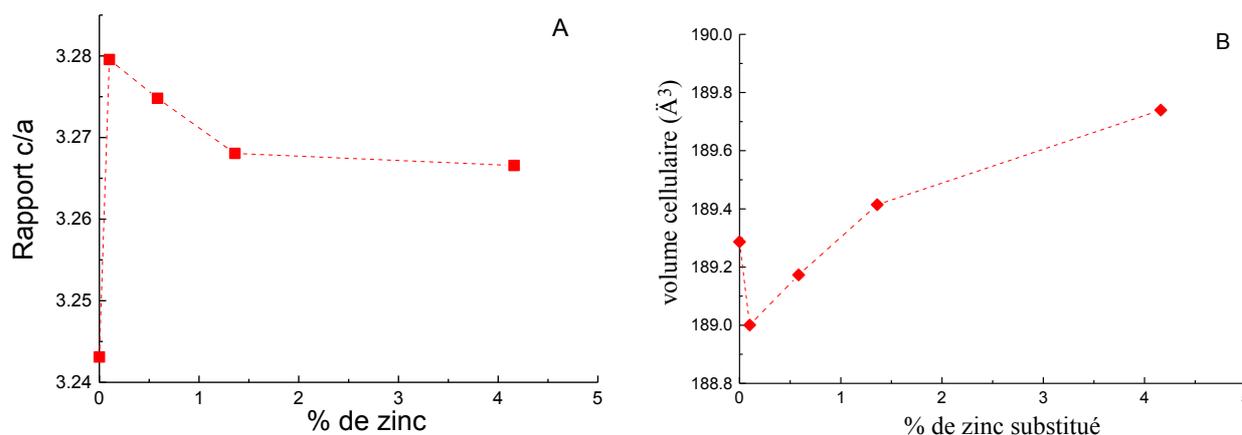


Figure II-9: Evolution de la contrainte structurale (A) et du volume cellulaire (B) en fonction du % de zinc substitué au nickel.

Il semble que l'insertion du zinc n'ait que peu d'effets sur les limites de domaines du diagramme de phase du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, les structures obtenues étant toutes de symétrie quadratique moyenne $I4/mmm$ se situant donc bien dans la région attendue III pour un δ moyen de 0.06.

REFERENCES

- 1 A. Douy, P. Odier, Mat. Res. Bull., 24, 1119 (1989)
- 2 K. Dembinski, J.M. Bassat, J.P. Coutures, P. Odier, J. Mat. Sc. Letters, 6 ,1365 (1987)
- 3 F. Gervais, B. Piriou, J. Phys. C Solid State Phys. 7, 2374 (1974)
- 4 J.M. Tranquada, Y. Kong, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, D.E. Rice, V. Sachan, Phys. Rev. B **50**, 6340 (1994)
- 5 Z. Hiroi, T. Obata, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, Phys. Rev. B **41**, 11665 (1990)
- 6 J.E. Lorenzo, J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev.B **51**, 3176 (1995)
- 7 H. Tamura, A. Hayashi, Y. Ueda, Physica C **216**, 83-88 (1993)
- 8 W.J. Jang, K. Imai, M. Hasegawa, H. Takei, J. Crystal Growth **152**, 158-168 (1995)
- 9 D.E. Rice, D.J. Buttrey, J. Sol. Stat. Chem. **105**, 197-210 (1993)
- 10 J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.R. Richards, D.G. Hinks, Phys. Rev. B **40**, 2187 (1989)
- 11 J. Rodriguez-Carjaval, M.T. Fernandez-Diaz, J.L Martinez, J. Phys. Cond. Matter **3**,3215 (1991)

Chapitre II. Synthèse et techniques de caractérisations. Diagramme de phase

I. Techniques de synthèse et de caractérisations.....	44
I.1. Synthèse des composés	44
I.1.1. Synthèse de la poudre et frittage des céramiques	44
I.1.2. Cristallogénèse.....	45
I.2. Méthodes de caractérisations	46
I.2.1. Méthodes de caractérisations chimiques	46
I.2.1.1. Diffraction des RX	46
I.2.1.1.1. Diffraction des RX sur matériaux polycristallins	47
I.2.1.1.2. Diffraction Laüe	47
I.2.1.2. Analyses thermiques	48
I.2.1.2.1. Analyse thermogravimétrique.....	48
I.2.1.2.2. Analyse enthalpique différentielle	49
I.2.1.3. Titration iodométrique.....	50
I.2.1.4. Microsonde électronique	51
I.2.1.5. Spectrométrie d'émission à plasma	52
I.2.2. Méthodes de caractérisations physiques	53
I.2.2.1. Propriétés magnétiques	53
I.2.2.1.1. Susceptibilité magnétique	53
I.2.2.1.2. Aimantation	57
I.2.2.1.3. Résonance paramagnétique électronique.....	58
I.2.2.2. Résistivité électrique.....	61
I.2.2.3. Réflectivité infrarouge	63
II. Etude structurale du système $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$.....	66
II.1. Diagramme de phase pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.....	66
II.1.1. Analyse structurale à 300 K	66
II.2. Etude à haute température du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.....	69
II.3. Analyse enthalpique différentielle en fonction de δ.....	70
II.4. Diagramme de phase du composé $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x > 0$).....	72

I. Introduction

Y a-t-il un lien entre apparition du phénomène de supraconductivité et magnétisme? Beaucoup d'équipes travaillent afin de répondre à cette question. Les structures de tous les cuprates supraconducteurs à haute température contiennent des plans CuO_2 . Les phases isolantes de ces composés présentent un ordre antiferromagnétique à longue distance en-dessous de $T_N \leq 280 \text{ K}$ ¹ et un ordre dynamique antiferromagnétique bidimensionnel de courte portée au-dessus de T_N . Par dopage, ces phases isolantes deviennent métalliques et T_N tombe à 0, avec la présence dans les plans CuO_2 d'un ordre antiferromagnétique à courte distance qui peut jouer un rôle important dans le mécanisme de supraconductivité à haute température. Les fortes interactions antiferromagnétiques ($2J \sim 1500 \text{ K}$) entre les spins Cu des plans CuO_2 trouvent leurs origines dans les interactions indirectes de superéchange $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ avec un angle de liaison de 180° . Ces problèmes ont déjà été évoqués dans le chapitre I en II.4.3. Il a été observé qu'une diminution de l'angle de liaison favorise des couplages ferromagnétiques entre les spins des ions Cu^{2+} . Erreur ! Signet non défini. Il paraissait intéressant d'examiner le système nickelate susceptible de révéler des aspects encore incompris de l'état physique de ses phases au-dessus de T_c . Comme nous verrons au cours de ce chapitre, les propriétés magnétiques des nickelates présentent des similitudes avec celles des cuprates. Nous allons dans un premier temps présenter les résultats des mesures de susceptibilité et constater la forte influence du dopage en trous sur les fluctuations antiferromagnétiques bidimensionnelles dans les plans NiO_2 . Les mesures d'aimantation permettront une meilleure compréhension du comportement inhabituel de la susceptibilité de ces composés. Enfin, après ces deux approches macroscopiques, l'étude par résonance magnétique électronique nous donnera des informations complémentaires sur le comportement magnétique à une échelle microscopique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction du dopage.

II. Approche macroscopique du magnétisme de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

II.1. Susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur poudres ($0.03 \leq \delta \leq 0.16$) et sur un monocristal avec $\delta = 0.11$ entre 4 et 1100 K. Les mesures à haute température sous atmosphère contrôlée permettent la mesure simultanée de la perte en oxygène de l'échantillon. On peut ainsi corréler l'évolution de la stoechiométrie avec celle de la susceptibilité (relation structure - propriétés magnétiques) dans tout le domaine de température étudié.

II.1.1. Etude sur poudres

II.1.1.1. Evolution en fonction de δ

L'allure de la susceptibilité magnétique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dépend fortement du dopage en oxygène. Les figures II-1 et II-2 représentent les susceptibilités obtenues sur des poudres ayant un dopage δ en oxygène compris entre 0.03 et 0.16.

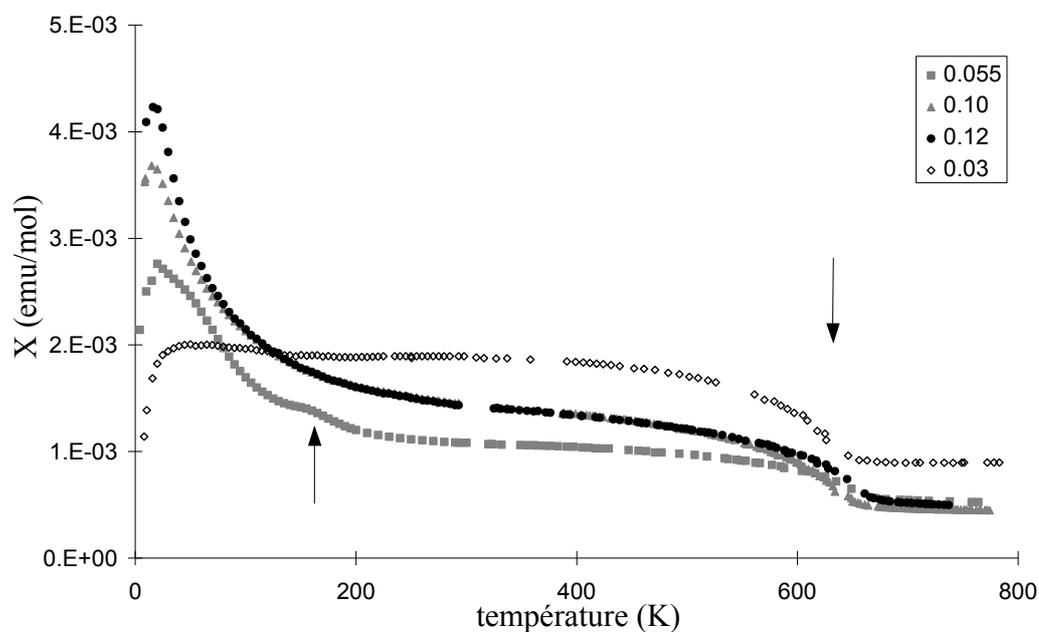


Figure II-1 : Susceptibilités en fonction de la température pour les poudres de $\delta \leq 0.12$.

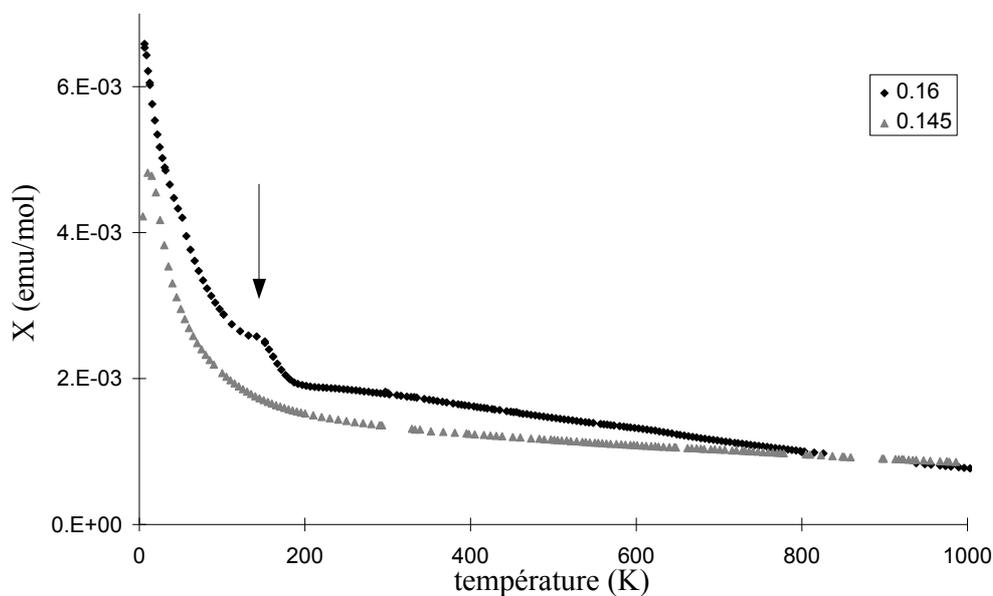


Figure II-2 : Susceptibilités en fonction de la température pour les poudres $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $\delta = 0.145, 0.16$.

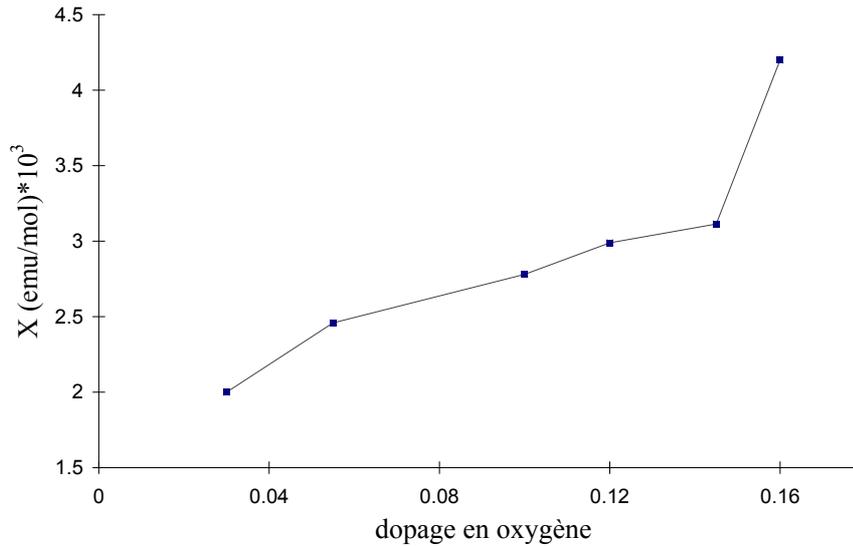


Figure II-3 : évolution de la susceptibilité à 50 K en fonction de δ .

Comme on peut l'observer les susceptibilités ne suivent pas la forme classique de type Curie-Weiss attendue dans le cas de composés globalement paramagnétiques où dominent des fluctuations antiferromagnétiques. Une forte augmentation de la susceptibilité à basse température suivie d'une diminution autour de 20 K pour tous les échantillons étudiés excepté pour $\delta = 0.16$ est observée. Cette anomalie à 20 K pourrait être la signature de l'existence d'un moment magnétique rémanent en-dessous de cette température.

Les figures II-1 à II-3 indiquent que pour des températures inférieures à 50 K que le niveau de susceptibilité est proportionnel au nombre de trous du système. Ceci peut s'expliquer par le fait d'une diminution des longueurs de corrélations antiferromagnétiques par dopage, et donc une susceptibilité plus élevée quand δ augmente. Ces mêmes observations³ ont été faites pour le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ dans l'hypothèse de la formation de clusters antiferromagnétiques où une augmentation de la constante de Curie C approximativement proportionnelle à x pour $x < 0.06$ est observée. On constate que ce comportement n'est plus suivi au-delà de 50 K, ce qui témoigne de contributions additionnelles que nous discuterons plus loin. Sur les figures II-1 et II-2, on constate à haute température une diminution de la susceptibilité qui commence aux alentours de 550 K puis une évolution constante avec la température après 640 K pour les composés avec δ inférieur à 0.12. Gopalan et al.⁴ ont observé ce même comportement à haute température pour des δ inférieurs à 0.05. Ils en concluent que cette anomalie est la signature de la température de Néel. Nous montrerons plus loin, l'inexactitude de cette conclusion.

Des anomalies magnétiques autour de 50 K et 180 K pour $\delta = 0.055$, 160 K pour $\delta = 0.16$ sont discernées et sont mieux perçues en représentant l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (figure II-4).

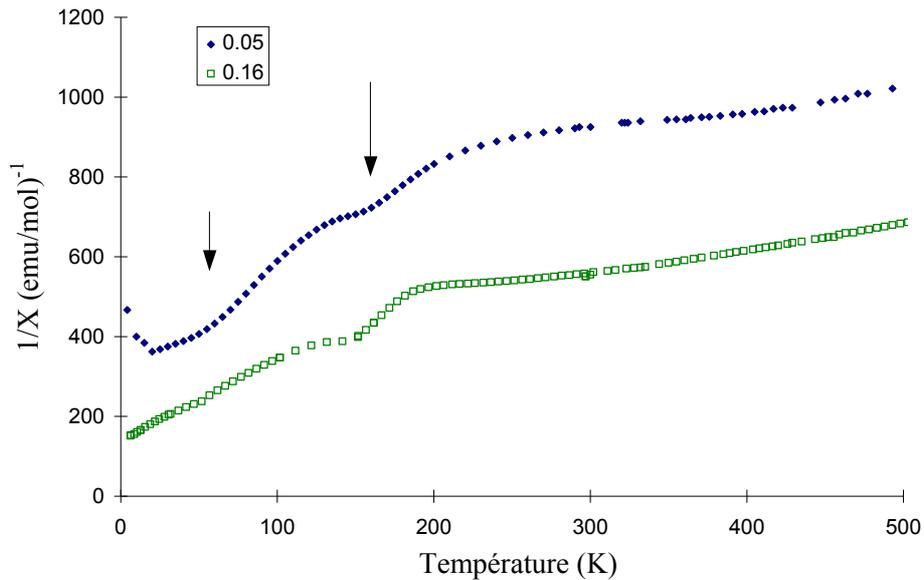


Figure II-4 : Susceptibilité inverse des composés $La_2NiO_{4+\delta}$ avec $\delta = 0.055, 0.16$.

Ces anomalies de susceptibilité correspondent à des température d'ordre magnétique des différentes phase cristallines en présence et ont déjà été observées par plusieurs groupes^{5,6}.

II.1.1.2. Influence du champ magnétique sur le comportement à basse température

La susceptibilité a été mesurée à température croissante de 4 à 300 K en champ nul (noté ZFC : zero field cooled). Si l'on applique le champ de 13000 G lors de la descente en température (noté FC), on observe une divergence de la susceptibilité à basse température à $T = 20$ K (voir Figure II-5), quel que soit le dopage en trous.

Ce type d'anomalie est souvent obtenu dans le cas où les échantillons présentent un ferromagnétisme faible où les spins suivent une dynamique rappelant un comportement type verre de spin. Cette anomalie est également une caractéristique des composés R_2CuO_4 , et est associée à la présence de ferromagnétisme faible.⁷ Cette hypothèse est renforcée par les résultats présentés dans le paragraphe 2.1.3. suivant où une décroissance de l'aimantation rémanente a été mise en évidence.

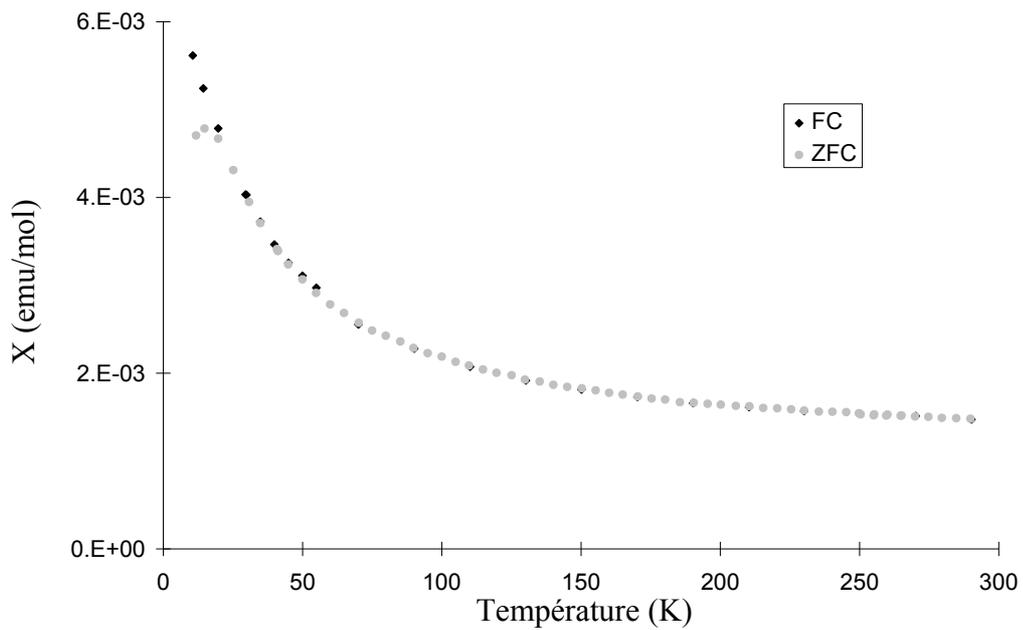


Figure II-5 : Susceptibilités en fonction de la température pour la poudre $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$ obtenues en FC et ZFC.

II.1.2. Monocristal $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$

Les particularités du comportement magnétiques des poudres ont été également observées sur monocristal. Après orientation du monocristal par la méthode de Laüe et évaluation de son taux de trous (0.22/Ni), l'échantillon est placé dans le susceptomètre de façon à ce que le champ magnétique soit parallèle au plan (a,b). La susceptibilité a été mesurée de 10 K à 1050 K en ZFC et de 10 K à 300 K en FC.

Contrairement à la poudre $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$, une anomalie de susceptibilité est observée autour de 85 K sur le monocristal (voir figure II-6) ; il serait logique de l'attribuer à un ordre des spins et des charges dans les plans NiO_2 observé récemment dans un composé proche en δ (~ 0.125) à une température de 110 K.⁸ Le pic de susceptibilité à basse température se situe à $T = 20$ K comme dans le cas des poudres, et montre un phénomène de thermorémanence qui est étudié maintenant.

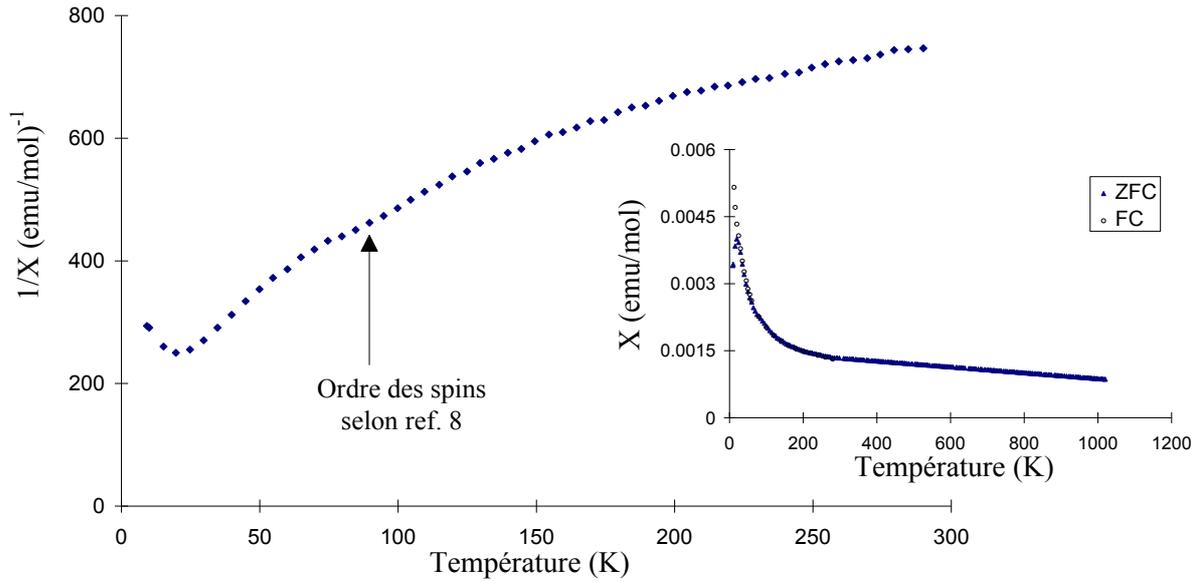


Figure II-6 : Susceptibilité inverse obtenue sur un monocristal de $La_2NiO_{4.11}$ avec le champ parallèle au plan (a,b) . Dans l'encart, les susceptibilités observées avec descente en température hors champ et sous champ de 13000 G.

II.1.3. Evolution de l'aimantation avec le temps

Pour mesurer la dépendance en temps de la relaxation de l'aimantation rémanente, l'échantillon a été refroidi de 300 K à 4 K dans un champ appliqué de 5000 G. La diminution de l'aimantation thermorémanente a été suivie dès coupure du champ magnétique. La figure II-7 présente les résultats obtenus pour le composé de $\delta = 0.055$.

Cette décroissance avec le temps traduit un phénomène de relaxation de l'aimantation. La fonction de relaxation est la suivante⁹ :

$$M_R(t) = M_0 - S \ln t$$

avec $S/M_0 = 0.01493$ avec $M_0 = 2.49 \cdot 10^{-2}$ emu/g. (S coefficient de viscosité magnétique).

Cette relation est également utilisée pour décrire le comportement d'une phase type verre de spin.

Gopalan et al⁴ ont observé également sur des monocristaux une dépendance en temps de la composante dans le plan de l'aimantation rémanente dans le domaine de composition $0.055 < \delta < 0.067$ en-dessous de 20K. Ce phénomène n'est observé que lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe c; ceci est interprété comme une évolution vers une phase de spins désordonnés qui est hautement anisotrope.

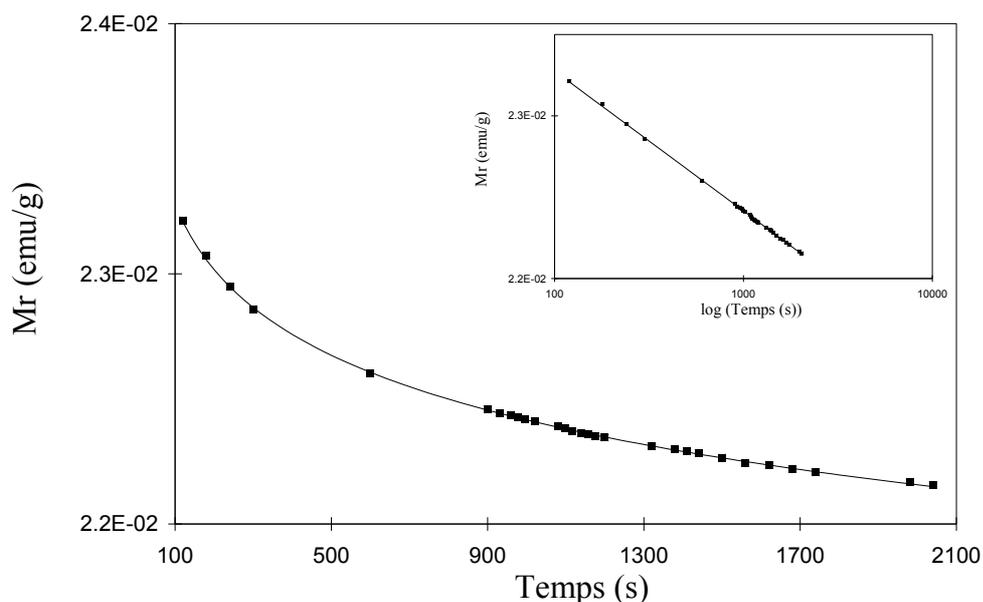


Figure II-7 : Evolution de l'aimantation thermorémanente en fonction du temps à 4K après coupure du champ magnétique pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4.055}$. Les carrés pleins représentent les points expérimentaux, les vides la modélisation. Dans l'encadré, évolution de l'aimantation en fonction du logarithme du temps.

Ce comportement de type verre de spin a également été observé¹² à 20 K ($\delta \approx 0.05$) et 12 K ($\delta \approx 0.1$) sur des échantillons polycristallins. L'origine de ce comportement n'est pas clair : gels des murs magnétiques par des défauts ou dû à une frustration microscopique comme dans un verre de spin? Nous pensons qu'une meilleure connaissance des structures locales doit permettre de mieux appréhender ces problèmes.

II.1.4. En résumé

Au vu de ces premiers résultats, on voit que la susceptibilité de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est complexe et sans doute composée de plusieurs contributions. Nous avons notamment détecté l'existence de moments rémanents. Il importe donc d'identifier l'origine de ces moments magnétiques. Dans ce but, des mesures d'aimantation ont été faites et sont maintenant présentées.

II.2. Aimantation

Des mesures d'aimantation ont été effectuées sur des poudres $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.03 \leq \delta \leq 0.16$). Par souci de comparaison de résultats les études ont été faites suivant le même principe d'expérience : descente en température sans un champ appliqué, puis mesure de l'aimantation entre -5000 et 5000 Gauss à chaque palier de température. Les mesures sont faites de 4 à 300 K. Nous avons constaté dans tous les cas, la *présence d'une aimantation non linéaire avec le champ magnétique dans nos composés quel que soit le δ* , la Figure II-8 montre deux exemples typiques.

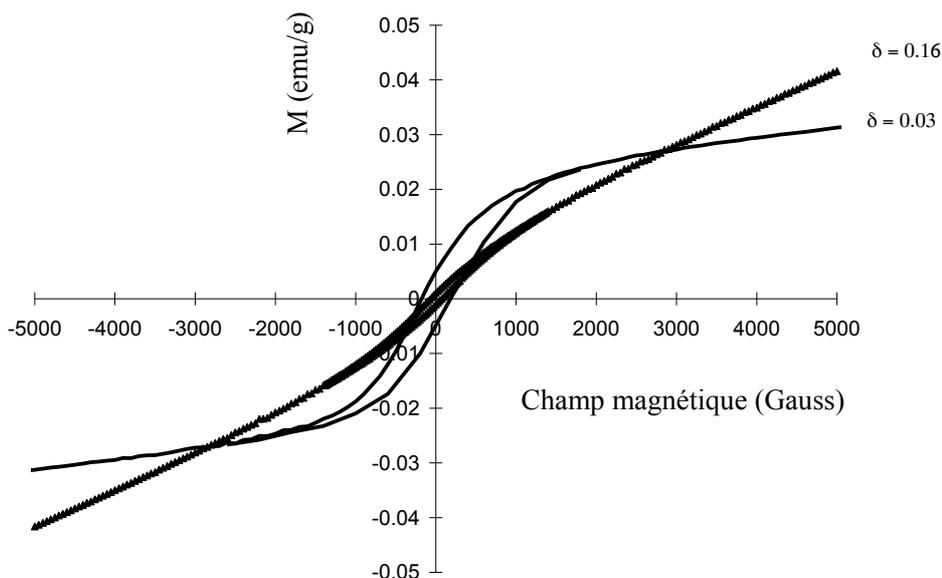


Figure II-8 : Cycles d'hystérésis obtenus pour les composés $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $\delta = 0.03, 0.16$ à 300 K. On obtient respectivement pour $\delta = 0.03$ et 0.16 , une aimantation saturante de $2,3 \cdot 10^{-2}$ emu/g et $8,2 \cdot 10^{-3}$ emu/g, et une largeur de l'hystérésis de 360 G et 100 G.

L'aimantation saturante est déterminée par extrapolation de la partie linéaire du cycle d'hystérésis obtenue à haut champ.

Ce comportement est très similaire aux résultats obtenus par X. Battle et al.¹¹ sur des échantillons proches de la stoechiométrie. Cette contribution a été attribuée à la présence de Ni^0 . Dans notre cas nous excluons cette possibilité, ce phénomène étant observé dans des composés oxydés.

Cette anomalie de l'aimantation est observée dans tous les échantillons étudiés : elle est intrinsèque au matériau.

La figure II-9 présente les cycles d'hystérésis de la figure II-8 après avoir soustrait la composante paramagnétique. Ces résultats indiquent clairement la présence d'une composante ferromagnétique responsable de l'anomalie observée en aimantation.

Cette composante ferromagnétique est présente quelle que soit la valeur de δ .

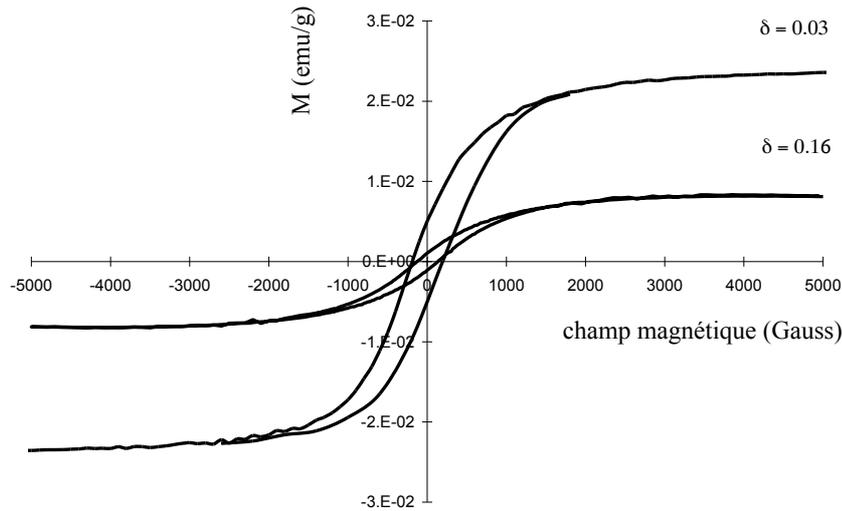


Figure II-9 :
présentation des cycles d'hystérésis obtenus à 300 K pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $\delta = 0.03, 0.16$ après le retrait de la composante paramagnétique.

II.2.1. Evolution en fonction de δ

La figure II-10-a représente les aimantations saturantes en fonction de la température pour les différents échantillons étudiés.

L'aimantation que l'on observe ne suit pas une évolution classique comme celle d'un ferromagnétique simple. En effet, elle présente un maximum autour de 20 K pour $0.1 \leq \delta \leq 0.16$, puis chute brusquement à $T < 20$ K. Pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$, le comportement est assez distinct avec un maximum autour de 80 K, puis diminution lente de la composante ferromagnétique en-dessous de cette température. On constate que l'intensité d'aimantation est maximale pour $\delta = 0.03$ autour de 70 K.

Comme on le verra plus tard l'évolution de l'aimantation saturante avec δ sera en rapport direct avec l'évolution de la susceptibilité et de l'intensité RPE en fonction de δ .

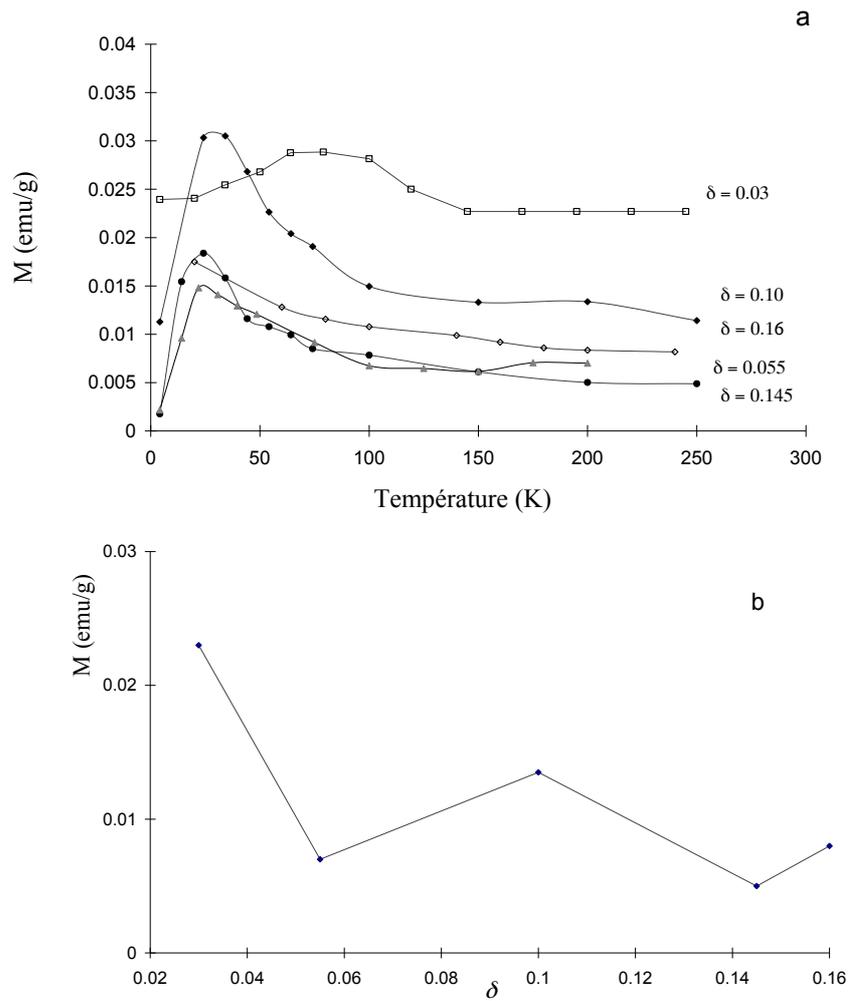


Figure II-10 : Aimantation saturante en fonction de la température sur poudres $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $0.03 \leq \delta \leq 0.16$ (a) (l'aimantation saturante est déterminée par extrapolation de la partie linéaire). En (b), nous avons représenté l'aimantation saturante à 200 K en fonction de δ . Les lignes discontinues ne sont que des guides pour les yeux.

II.3. Interprétation

En premier lieu nous allons rappeler les différentes observations faites précédemment en commençant par la susceptibilité.

La susceptibilité dépend de l'histoire magnétique de l'échantillon pour une température inférieure à 20 K. Sa valeur en fonction de δ pour une température inférieure à 50 K augmente linéairement avec le nombre de trous, rappelant ce qui a été observé dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$.³ Ceci n'est plus vrai pour une température supérieure à 50 K, indiquant la présence d'un couplage magnétique supplémentaire. Les anomalies de susceptibilités observées à basse température pour les composés avec $\delta = 0.055$ et 0.16 , correspondent à des températures d'ordre magnétique.

Les mesures d'aimantation ont démontré la présence d'une composante ferromagnétique, l'aimantation étant non linéaire avec le champ magnétique quelque soit δ , avec une aimantation saturante dépendante du nombre de trous. La thermorémanence observée à basse température est semblable aux composés présentant un comportement type verre de spin. La présence d'une relaxation très lente est caractérisée par une décroissance en temps logarithmique de l'aimantation rémanente. Ceci suggère la présence d'un état métastable de basse température, comme dans un verre de spin ou dans un système superparamagnétique.

A haute température, la susceptibilité chute à 650 K quelque soit δ . Cette anomalie décroît avec δ , devenant très faible pour $\delta = 0.16$. A cette même température, une anomalie a été observée en DSC dont l'enthalpie est dépendante de l'excès en oxygène. Cette anomalie est accompagnée d'un passage d'un système biphasique à une phase cristalline unique quadratique à 650 K.

L'ensemble de ces phénomènes a déjà été noté dans les nickelates mais ponctuellement à des δ variés^{5,11,12,13}, l'origine de la composante ferromagnétique étant un sujet de controverse. Compte tenu de l'étendue des phénomènes de dopage (0-32%), il est déraisonnable de n'envisager qu'un seul mécanisme donnant naissance au ferromagnétisme

Le ferromagnétisme présent dans nos composés peut avoir soit une origine statique soit une origine dynamique. La première résulterait des *couplages antisymétriques de Dzyaloshinski-Moriya* donnant naissance à un ferromagnétisme faible. Ce type d'interactions a souvent été mis en avant pour expliquer le ferromagnétisme faible dans les composés de la série R_2CuO_4 avec $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}$).^{7,29,31} et Gd_2CuO_4 .³²

Les interactions anisymétriques de Dzyaloshinski-Moriya (DM) résultent d'un tilt des octaèdres engendrant un non alignement parfait des moments magnétiques antiparallèles Cu. L'angle ainsi formé est proportionnel à l'angle de rotation des octaèdres CuO_6 . Cette composante ferromagnétique sera d'autant plus forte que l'angle de tilt des octaèdres est important. Le couplage antisymétrique de DM est fortement dépendant de la structure. Ainsi, lorsque qu'un centre de symétrie est situé au milieu d'un vecteur reliant deux spins, il ne peut

y avoir de couplages antisymétriques. C'est le cas des composés Gd_2CuO_4 et Tm_2CuO_4 ³⁰ ayant comme structure le groupe d'espace $I4/mmm$ (T') impliquant un centre de symétrie, où le ferromagnétisme faible est expliqué par la présence d'interactions DM dues à l'existence de distorsions de réseau dans les plans CuO_2 . Ces distorsions résultent d'un déplacement latéral des atomes d'oxygènes dans le plan.^{31,32} En effet ces déplacements lèvent les restrictions de symétrie pour les interactions DM et permettent des termes d'énergie de type $D_{ij}M_{Cu}^i M_{Cu}^j$ avec D_{ij} parallèle à l'axe c . Ce type d'interaction permet un spin canting local des moments Cu dans le plan (a,b), et l'apparition d'un composante ferromagnétique faible. Le désordre associé avec le déplacement des oxygènes donne une variation aléatoire de D_{ij} d'un site à l'autre, introduisant une frustration dans le système magnétique, et la minimisation énergétique ne peut être obtenue simultanément sur toutes les paires Cu. Un nombre important d'états métastables peut être présent, comme ce qui est requis pour l'établissement d'un état verre magnétique.

En dehors de ces cas particuliers, il est admis que les propriétés de ferromagnétisme faible sont très sensibles à la présence de défauts de réseau, distorsions structurales, désordre des oxygènes ou variations de la stoechiométrie en oxygène.

Du point de vue dynamique, il a été suggéré dans le composé La_2CuO_{4+x} ¹⁹ que les porteurs qui se déplacent dans les bandes 2p de l'oxygène induisent un couplage effectif ferromagnétique entre spins Cu^{2+} à proximité des trous. La frustration résultante ainsi créée détruit alors l'ordre antiferromagnétique tridimensionnel et pourrait expliquer une diminution graduelle de T_N . Ces ensembles forment alors des *polarons de spins*, chaque porteur étant entouré par une petite région de spins couplés ferromagnétiquement. L'idée de polaron magnétique a été reprise par Sichelshmidt et al.⁴⁹ pour expliquer les résonances observées dans le composé $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Le concept de polarons de spins peut être étendu dans le cas des nickelates, où le comportement ferromagnétique peut être attribué aux trous dans les plans NiO_2 qui créent des interactions de superéchange ferromagnétiques entrant en compétition avec les interactions antiferromagnétiques.

Dans notre cas, seuls les composés ayant une structure de type $P4_2/nm$ ou $Pccn$ pourront présenter ce type de couplages antisymétriques, conduisant à un ferromagnétisme faible. C'est le cas pour $La_2NiO_{4.00}$ à une température ≤ 77 K. Pour des températures supérieures où la symétrie orthorhombique est de type $Bmab$ avec la présence d'un centre d'inversion, cette composante persiste mais de façon plus faible : par analogie avec les cuprates, nous admettons que cette composante ferromagnétique est due à des distorsions de réseau dans les plans NiO_2 et a une faible surstoéchiométrie résiduelle. Par exemple, l'insertion d'oxygènes interstitiels dans la structure entraîne un tilt des octaèdres NiO_6 déplaçant ainsi les centres d'inversion présents dans la structure idéale non distordue. On pourra alors observer des interactions DM dans des structures de type $Bmab$, et donc dans les domaines $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0.035 \leq \delta < 0.06$ et $0.08 < \delta \leq 0.10$. De $\delta = 0.03$ à $\delta = 0.10$, on observe

globalement une diminution de l'aimantation saturante résultant d'une diminution de la distorsion orthorhombique, la phase quadratique devenant prédominante quand le nombre de trous s'accroît. Remarquons que à priori, les trous entraînent une diminution des interactions antiferromagnétiques à longue portée entre plans et dans le plan impliquant une diminution des températures magnétiques pour $\delta < 0.10$.

Dans les régions où les structures sont de type I4/mmm et Fmmm, nous envisageons une origine électronique de la composante ferromagnétique comme dans le cas de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$.¹⁹ Chaque trou sera alors entouré d'une petite région polarisée en spins couplés ferromagnétiquement, formant alors des *polarons de spins ou magnétiques*. Cet effet sera d'autant plus important qu'il y a plus de trous et pourrait expliquer l'augmentation des températures d'ordre magnétique.

La soudaine diminution de la susceptibilité à haute température autour de 640 K est présente dans tous les échantillons étudiés avec une amplitude plus ou moins importante suivant les δ . Ce comportement a été attribué à une transition isolant-métal par plusieurs auteurs.^{4,39,40,41} Or à la même température, la concentration en trous commence à diminuer, les oxygènes interstitiels quittant le système, engendrant selon les auteurs un mécanisme de conduction par diffusion de charges.⁴² Selon nos observations, la soudaine diminution de la susceptibilité serait la signature de la disparition de la composante ferromagnétique à $T \sim 640$ K dont les origines dépendent de la stoechiométrie de l'échantillon. En effet en reliant les résultats précédents obtenus en DSC et RX, il apparaît que la disparition de l'anomalie ferromagnétique est liée à la formation de la structure haute température F4/mmm impliquant une non existence d'interactions antisymétriques Dzyaloshinski-Moriya ainsi qu'une disparition des polarons de spins. Nous établirons un lien de ce phénomène avec les propriétés de transport dans le dernier chapitre.

II.4. Essai de modélisation de la susceptibilité

Battle et al.¹¹ ont observé une remontée de la susceptibilité à basse température dans La_2NiO_4 stoechiométrique à partir de 150 K, non attendue dans le cas d'une loi de type Curie-Weiss conventionnelle : ce comportement a été attribué à des inhomogénéités d'oxygènes permettant la formation de Ni^{2+} paramagnétiques. Ce même comportement a été observé dans nos composés et a été attribué à une composante ferromagnétique dont l'évolution à basse température influe fortement sur la forme des courbes obtenues. La comparaison de la susceptibilité des différents échantillons aux alentours de 400 K montre que le niveau de susceptibilité est directement proportionnel aux aimantations rémanentes des différents composés. Notre objectif est de modéliser ces données en prenant en compte cette composante ferromagnétique.

Selon Buttrey et al.¹³ qui ont étudié la susceptibilité magnétique de monocristaux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+x}$ avec $0 < \delta < 0.1$, l'application d'une loi modifiée de Curie-Weiss de type $\chi = \chi_0 + C/(T+\theta)$ est plus appropriée pour décrire le comportement des composés, χ_0 étant la

susceptibilité molaire indépendante de la température et C la constante de Curie Weiss donnée par $C = \mu_{eff}^2 N / 3k_B$ avec $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$. Ce type de loi caractérise assez bien le comportement basse température mais ne modélise pas la partie haute température ($T > 250$ K) comme on peut le voir sur la Figure II-11 pour $\delta = 0.16$. La constante de Curie est dans ce cas précis de 0.39 emu.K/mol, avec une température de Curie-Weiss de -61 K. On voit en particulier, qu'il est impossible de rendre compte de la partie très plate au-delà de 180 K.

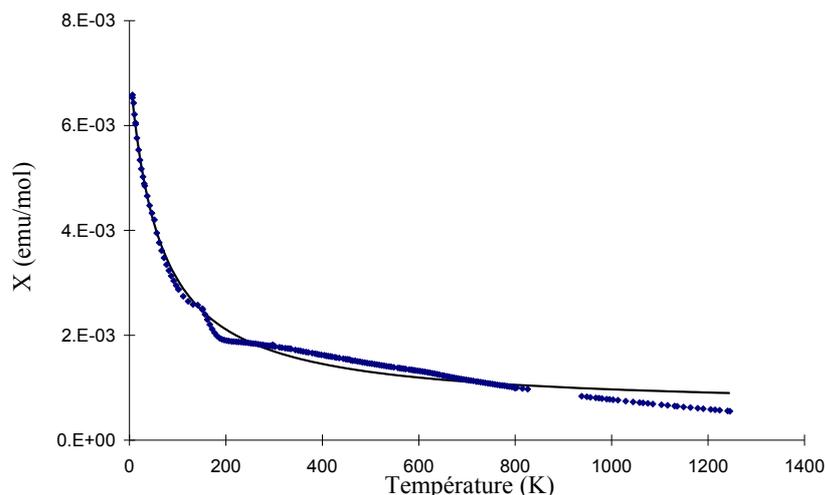


Figure II-11 : Susceptibilité de $La_2NiO_{4.16}$ en fonction de la température (losanges) modélisée par une loi de Curie-Weiss modifiée.

Les mesures d'aimantation ont démontré que la susceptibilité contenait un terme supplémentaire attribuable à la présence d'une composante ferromagnétique notée M_{ferro}/H obtenue en divisant l'aimantation saturante (fig.II-9) par le champ magnétique auquel est mesuré la susceptibilité (~ 8500 G). Il est vraisemblable que M_{ferro}/H représente la "susceptibilité molaire constante" invoquée par d'autres auteurs.

Nos composés étant au niveau microscopique clairement inhomogène, une modélisation de type clusters est apparue appropriée pour décrire la susceptibilité. La présence de clusters de spins a souvent été invoquée pour expliquer la présence notamment en RPE de signaux de résonance dans les cuprates ou autres composés ayant une forte tendance à la séparation de phase microscopique. ³³⁻³⁷ Z.R. Wang et al.²⁶ ont développé un modèle de clusters pour expliquer la forme de la susceptibilité du composé $BaCuO_{2+x}$. A partir de ces travaux, C. Allançon³⁸ a développé un modèle comprenant des clusters de 4 spins couplés antiferromagnétiquement, sans interactions entre clusters. Dans notre cas, nous avons considéré des interactions antiferromagnétiques entre clusters (voir annexe 2). Les paramètres de "fits" sont regroupés dans l'annexe 4.

La susceptibilité expérimentale χ_{exp} s'écrit comme la somme de la contribution ferromagnétique, d'un terme de Curie-Weiss prenant bien en compte les données basse

température et d'une contribution de spin qui va rendre compte de la partie moyenne-haute température :

$$\chi_{\text{exp}} H = M_{\text{exp}} = M_{\text{ferro}} + \frac{CH}{T + \Theta} + M_{\text{clusters}}$$

Cette modélisation donne de bons résultats de 4 à 1000 K, et a été appliquée sur des échantillons ayant un δ compris entre 0.055 et 0.16.

On affine alors 4 paramètres : le couplage J (force d'interaction entre spins des clusters), les constantes de Curie C_{clusters} et C, et la température de Curie-Weiss θ .

La figure II-12 représente la susceptibilité $M_{\text{exp}}/H - M_{\text{ferro}}/H$ modélisée par la loi de type clusters de 4 spins pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4.16}$. Comme on peut le voir, la contribution de spin χ_{clusters} explique très bien la susceptibilité dans la région 200-600 K.

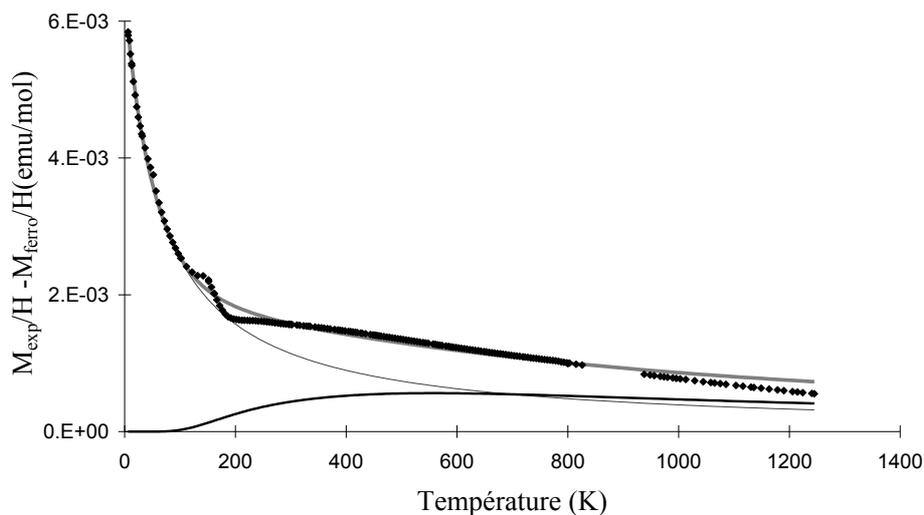


Figure II-12 : Modélisation de $M_{\text{exp}}/H - M_{\text{ferro}}/H$ pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.16}$. La courbe tendant vers 0 à basse température représente χ_{clusters} , celle divergeant représente la loi de Curie Weiss. La somme de ces 2 courbes traduit bien le comportement de la susceptibilité $M_{\text{exp}}/H - M_{\text{ferro}}/H$.

Ce modèle est essentiellement bidimensionnel mais d'autres fonctionnelles auraient données un résultat voisin comme par exemple la fonction F(T) utilisée dans les systèmes antiferromagnétiques bidimensionnels de spins $\frac{1}{2}$ comme les cuprates supraconducteurs. 43,44,45

Les résultats des affinements de paramètres sont présentés sur la Figure II-13.

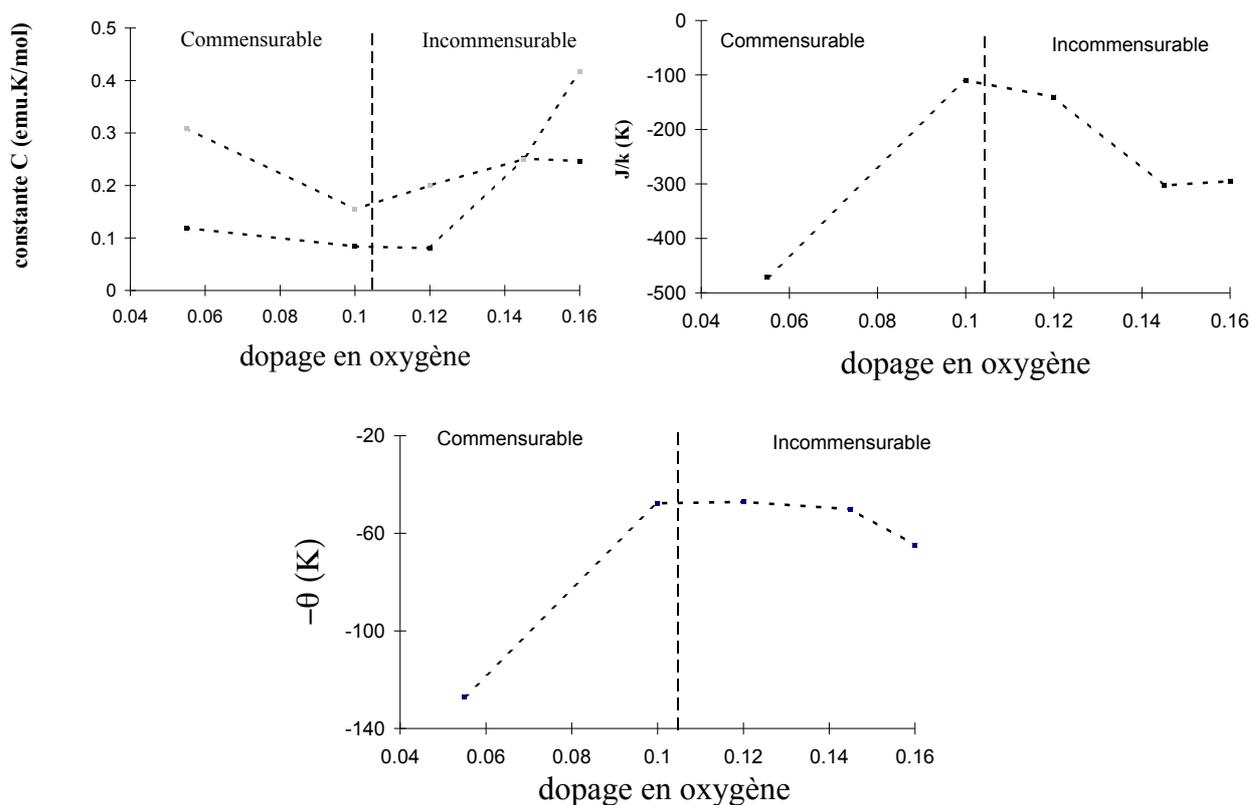


Figure II-13 : Evolution en fonction de δ des paramètres J , C_{curie} (carrés gris), $C_{clusters}$ (carrés noirs) et $-\theta$.

On peut observer 2 régions distinctes en fonction du dopage en oxygène en ce qui concerne l'évolution des différents paramètres : $\delta < 0.105$ avec un ordre magnétique commensurable, $\delta > 0.105$ avec un ordre incommensurable des spins et des charges. Nous rappelons sur la Figure II-14 l'évolution des températures d'ordre magnétique en fonction de la concentration d'oxygènes excédentaires.

* $\delta < 0.105$: - évolution de la constante de Curie

La constante de Curie associée aux spins couplés antiferromagnétiquement diminue avec la concentration en trous, d'un facteur 2 de $\delta = 0.055$ à $\delta = 0.1$, le moment effectif prenant respectivement les valeurs de $1.57 \mu_B$ et $1.11 \mu_B$. Le moment effectif de l'ion Ni^{2+} ($3d^8$) varie selon le champ cristallin entre $2.83 \mu_B$ en environnement octaédrique à $3.9 \mu_B$ en environnement tétraédrique. Le moment effectif du Ni^{3+} en configuration LS est de $1.73 \mu_B$. Cette diminution pourrait donc correspondre à l'insertion de trous sur les sites nickels, formant du Ni^{3+} . On pense donc que pour $\delta < 0.10$, les trous vont dans les orbitales Ni^{2+} et contribuent à l'oxyder en Ni^{3+} . Pour $\delta > 0.10$, l'augmentation de C pourrait traduire l'incorporation de trous sur l'oxygène comme il est admis dans $La_2NiO_{4.16}$ par exemple.

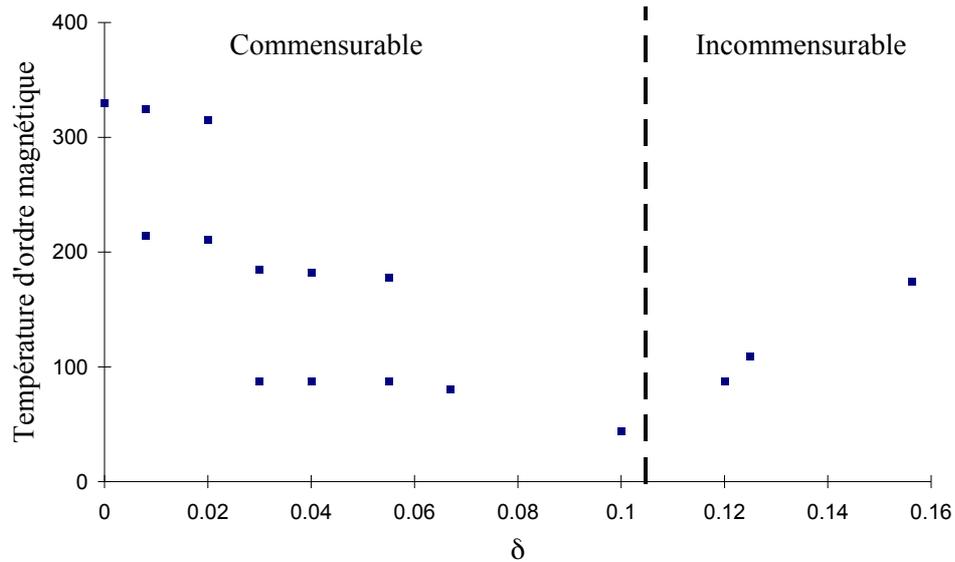


Figure II-14 : Evolution des températures d'ordre magnétique en fonction de δ suivant Yamada et al.⁵

La constante de Curie au sein des clusters varie dans le même sens que précédemment avec une évolution respective de 0.12 à 0.084 emu.k/mol pour $\delta = 0.055$ à 0.10, correspondent à des moments effectifs de $0.98 \mu_B$ et $0.82 \mu_B$. Si l'on multiplie ces dernières valeurs par 4 (le nombre de spins constituant le cluster), on obtient des valeurs de $3.92 \mu_B$ et $3.27 \mu_B$ qui sont comprises dans la gamme de valeurs prises pour un Ni^{2+} isolé selon le champ cristallin. L'hypothèse de clusters de 4 spins semble donc bien appropriée.

- *Couplage J*

La valeur absolue des forces de couplage dans le plan diminue quand le dopage en trous s'accroît. En effet, les trous introduits influencent les interactions d'échange dans le plan, diminuant de ce fait les longueurs de corrélations entre spins dans le même plan. Une diminution des températures d'ordre magnétique est donc attendue dans ce domaine.

- *Température de Curie-Weiss*

La température de Curie-Weiss est négative : ceci est la signature de couplages antiferromagnétiques prédominants. Elle croît avec le dopage indiquant une diminution des corrélations antiferromagnétiques ou la compensation par un couplage ferromagnétique. Ce comportement traduit bien l'évolution des températures d'ordre magnétique, les 2 paramètres étant liés à la portée des fluctuations antiferromagnétiques dans le composé.

* $\delta > 0.105$: il faut rappeler²³ que dans la partie du diagramme où l'on a incommensurabilité, on a un phénomène d'ordre des spins et des charges en stripes, les trous étant ordonnés dans des murs de domaines. Ces derniers sont centrés sur les rangées des atomes de Ni (stripes centrées sur site) et/ou sur celles des atomes d'oxygènes (stripes centrées

sur les liaisons). Dans le cas où les murs de domaines sont centrés sur les oxygènes, les domaines antiferromagnétiques sont tels qu'un moment non compensé apparaît. Chaque domaine donne alors une réponse ferrimagnétique. Dans les 2 configurations, la phase de l'ordre antiferromagnétique est tournée de π à travers un mur de domaine. De plus, le dopage en trous agit d'une façon différente sur les corrélations de spins dans la partie incommensurable, puisqu'une augmentation des températures d'ordre magnétique est observée, contrairement à ce qui est attendu lors d'un dopage en trous dans un système antiferromagnétique bidimensionnel. En fait, c'est la concentration en trous qui induit l'ordre de charges, ainsi que celui des spins dans une sorte de "polaron magnétique".

- *Constante de Curie*

Les constantes de Curie augmentent en fonction de la concentration en trous traduisant une localisation de spin ; de ce fait une augmentation des moments effectifs est observée. On passe d'une valeur de $1.12 \mu_B$ à $1.82 \mu_B$ en ce qui concerne les spins Ni^{2+} isolés (Curie), et de 0.8 à $1.4 \mu_B$ pour le cluster. En faisant référence à ce qui est annoncé précédemment, on peut avancer que lorsque la densité de bandes centrées sur les Ni diminue, on a une augmentation du moment effectif, les trous se localisant alors sur les oxygènes (la densité de stripes centrées sur les liaisons oxygènes augmente avec le dopage en trous).

- *Couplage J*

La valeur absolue des couplages antiferromagnétiques dans le plan est croissante, montrant l'importance des interactions entre clusters de spins à travers une bande. Sur la Figure II-15 est représenté le rapport $-\Theta/C$ qui est proportionnel à la différence des interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre atomes.

L'évolution $-\Theta/C$ avec le dopage traduit une augmentation des couplages ferromagnétiques dans le système, les interactions antiferromagnétiques restant majoritaires, ce qui corrobore l'idée que la densité de stripes centrées sur les liaisons oxygènes s'accroît avec la concentration en trous.

Comme on peut l'observer sur la Figure II-14, les températures d'ordre magnétique augmentent dans la phase incommensurable avec la concentration en trous. Nous avons déjà commenté l'hypothèse selon laquelle cette augmentation résulterait d'un effet lié aux trous. L'interprétation en terme d'ordre des charges induisant un ordre des spins est un raisonnement purement bidimensionnel. Une autre piste consisterait à se rappeler que les oxygènes excédentaires semblent s'ordonner selon la direction c . On pourrait alors admettre que l'augmentation des températures d'ordre soit le résultat d'un superéchange via les oxygènes le long de la direction $[001]$.

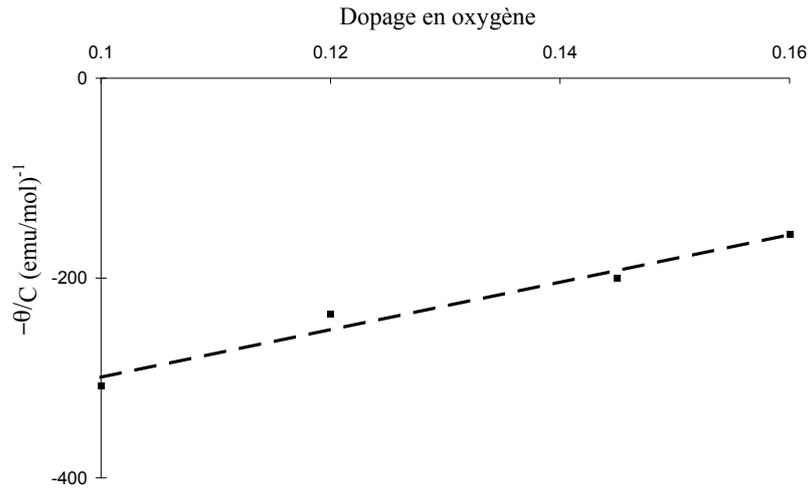


Figure II-15 : évolution du rapport $-\Theta/C$ en fonction de δ (loi de Curie-Weiss).

Nous avons démontré que la susceptibilité est fortement influencée par le ferromagnétisme faible présent dans les composés, qui est la conséquence d'interactions de superéchanges antisymétriques de Dzyaloshinski-Moriya ou d'interactions de superéchange ferromagnétiques entre ions suivant la concentration en trous. La nature des échanges magnétiques dépend donc fortement de δ . L'état magnétique en-dessous de 20 K se comporte comme un état type verre de spin. On a suggéré l'existence d'une susceptibilité de spin (χ_{clusters}) d'origine bidimensionnelle pour expliquer la susceptibilité entre 200-600 K.

A haute température, on observe une chute de la susceptibilité attribuée à la disparition totale de la composante ferromagnétique. On a pu ainsi appréhender la grande dépendance des propriétés magnétiques en fonction des distorsions structurales et du nombre de trous dans le réseau.

III. Résonance magnétique : ferromagnétisme, fluctuations magnétiques

L'absence de signal RPE dans les composés antiferromagnétiques bidimensionnels supraconducteurs et composés apparentés est généralement attribuée à la présence de fluctuations magnétiques importantes. Leur présence engendre des temps de relaxation trop courts entraînant des largeurs de raies si grandes qu'elles deviennent inobservables. Quelques auteurs ont prédit^{46,47} par différents modèles un signal RPE observable de ions Cu^{2+} ions à haute température, au-dessus de 600 K. Mais aucun signal RPE n'a été détecté jusqu'à 1150 K⁴⁸ : les auteurs concluent que les modèles existants basés sur les fluctuations antiferromagnétiques bidimensionnelles ne peuvent à eux seuls expliquer les données. Récemment, Sichelschmidt et al.⁴⁹ ont mis en évidence un signal RPE dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ dont l'intensité suit la susceptibilité de spin avec une divergence à basse température. Les auteurs associent leurs signaux à la présence de trous fortement couplés aux spins du Cu, formant des polarons magnétiques.

Nous avons pu mettre en évidence pour la première fois un *signal de résonance intrinsèque dans le nickelate de lanthane* pour $\delta < 0.18$, sur poudres et monocristaux, dont l'intensité est dépendante de manière complexe de la concentration en trous. Les études ont été réalisées dans un large domaine de température ($100 < T(K) < 1000$).

III.1. Aspect général du signal de résonance en fonction de δ à 300 K

La forme des signaux de résonance observée est fortement dépendante du dopage en oxygène des échantillons, de leur mise en ordre au sein du réseau et des phases structurales en présence.

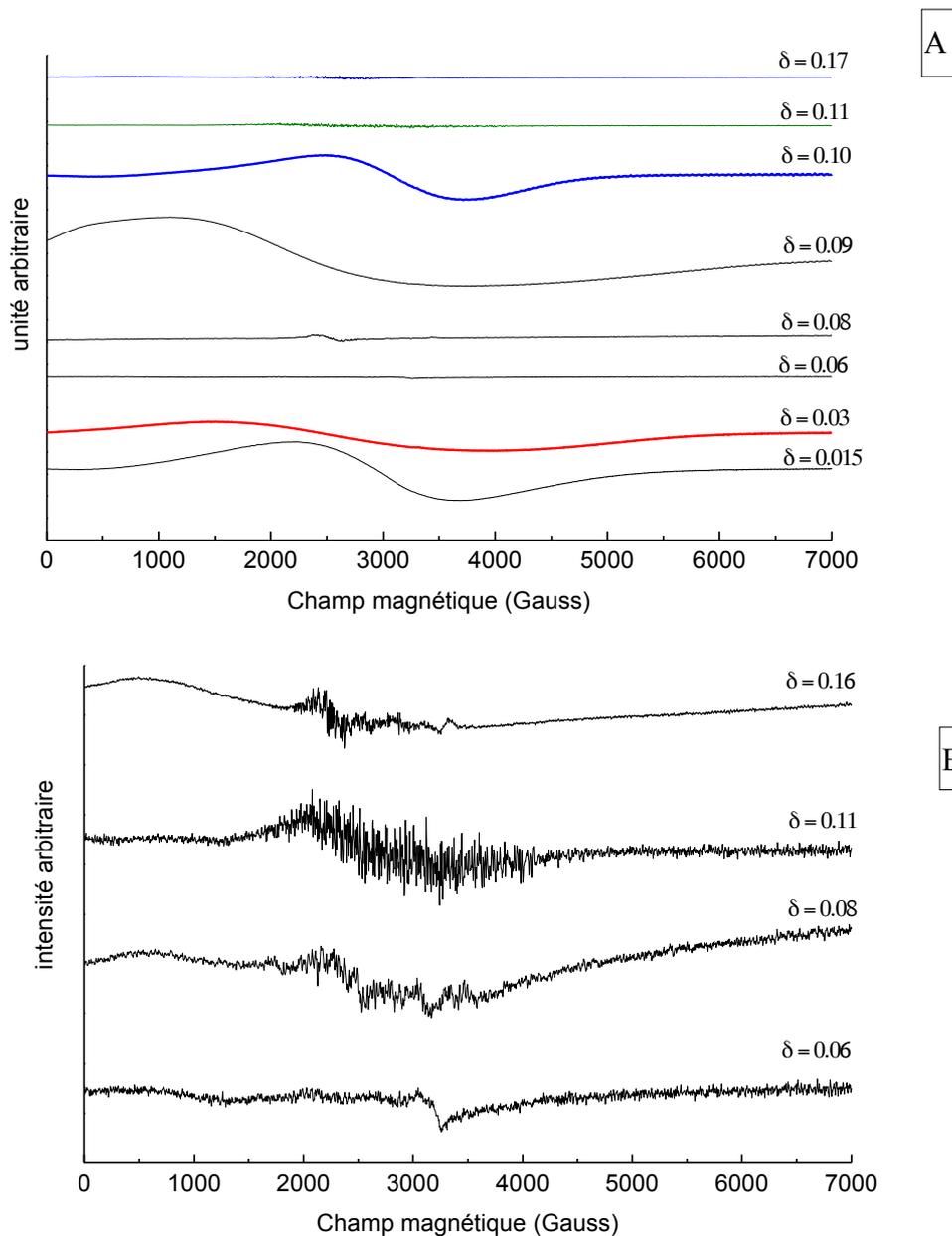


Figure III-1 : en A, spectres RPE obtenus à température ambiante sur les poudres $La_2NiO_{4+\delta}$ avec $0.015 \leq \delta \leq 0.17$ en bande X. La figure B permet de mieux discerner la complexité des résonances obtenues pour certains dopages.

Sur la figure III-2 sont représentés les signaux de résonance obtenus sur des plans (a,b) monocristallins orientés parallèlement au champ magnétique appliqué et perpendiculairement au champ hyperfréquence.

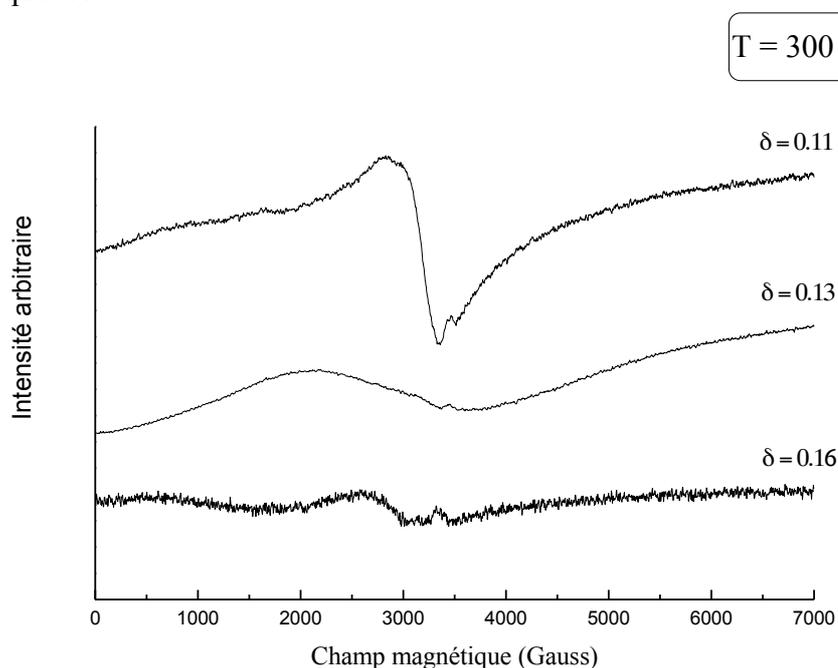


Figure III-2 : résonances magnétiques de plans (a,b) monocristallins à température ambiante en bande X pour des dopages de $\delta = 0.11, 0.13, 0.16$.

Les signaux de résonance présentés ne sont pas strictement comparables en intensité entre eux mais comparables en largeur de raie. Les signaux de résonance obtenus sur poudre sont soit très larges et assez intenses, soit de faible intensité et composés de deux raies l'une à bas champ et l'autre à un champ plus élevé ($\sim 2800-3000$ G) de structure complexe. Les premiers pourraient être la signature d'un système de spins fortement couplés, l'origine des seconds qualifiés de signaux multiraies reste plus supputative ; nous proposerons une piste d'interprétation.

III.1.1. Evolution de la largeur de raie en fonction de δ

La détermination des largeurs de raies a été faite "pic à pic" ; la plupart des échantillons présentent des absorptions à champ nul rendant l'estimation par intégration numérique assez hasardeuse. Cette approche permet en première approximation de donner une description qualitative et semi-quantitative des données expérimentales (voir figure III-3).

Il existe une analogie entre l'évolution des largeurs de raies et les mesures d'aimantation dont les intensités varient de la même manière en fonction du dopage en trous (figure II-10).

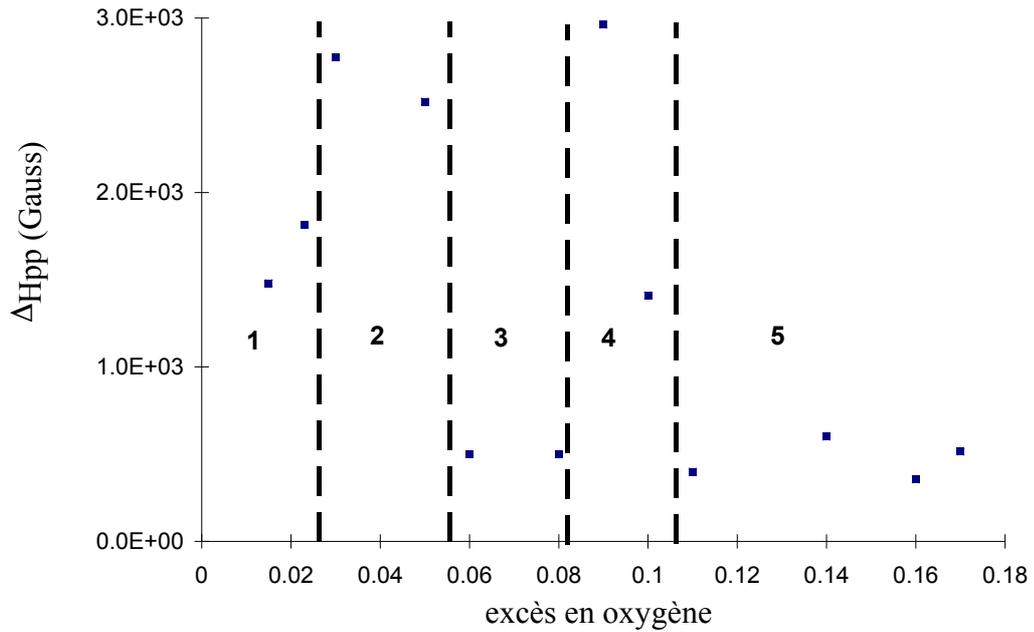


Figure III-3 : largeur de raie pic à pic en fonction de δ .

III.1.2. Hystérésis et résonance à bas champ

Une hystérésis sur la raie bas champ est observée pour toutes les poudres étudiées et les monocristaux quelque soit le dopage en oxygène. On montre sur la Figure III-4, les spectres obtenus caractérisant ce phénomène sur deux poudres.

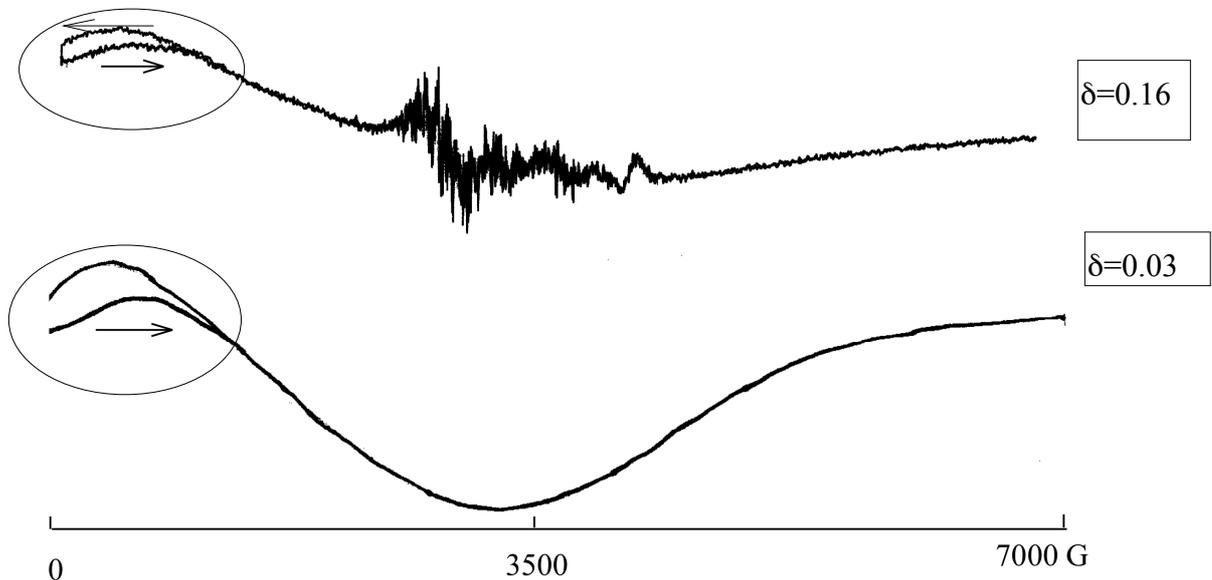


Figure III-4 : spectres de résonance obtenus sur les poudres avec $\delta = 0.16, 0.03$ enregistrés en montant le champ de 0 à 7000 G, et inversement. La flèche indique le sens de variation du champ lors de l'enregistrement. La fermeture du cycle est atteinte à 1000 G pour $\delta = 0.16$, à 1300 G pour $\delta = 0.03$, ce qui est compatible avec les cycles en continu (figure II-9).

La largeur de cette hystérésis varie en fonction du dopage en trous. La fermeture du cycle correspond à une valeur de champ de saturation quelque peu identique à celle observée lors des mesures d'aimantation. Ceci met en évidence que l'origine de la raie bas champ est le résultat d'une composante ferromagnétique.

III.1.2.1. Anisotropie de la raie bas champ

Lorsque l'on place le plan (a,b) perpendiculairement puis parallèlement au champ magnétique imposé, en conservant le champ hyperfréquence parallèle au plan (a,b), on constate une disparition de la composante à bas champ, avec un affinement de la résonance à plus haut champ. Ce comportement est bien montré par la figure III-5.

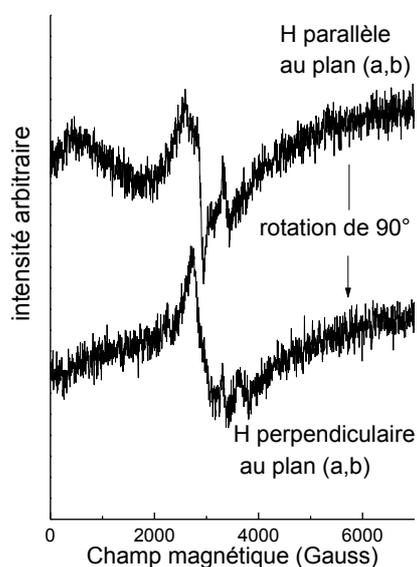


Figure III-5 : spectres de résonances obtenus sur un plan (a,b) avec $\delta \approx 0.11$ à température ambiante en bande X.

Sur les monocristaux, la raie bas champ est maximale lorsque que le *champ hyperfréquence est parallèle à l'axe a*. Ainsi, la composante donnant naissance à ce phénomène d'hystérésis est donc fortement *anisotrope*.

III.1.2.2. Effet de la stoechiométrie sur la raie bas champ

On a constaté que la raie bas champ diminuait fortement par recuit sous Ar, ce qui diminue le dopage en oxygène (voir figure III-6)

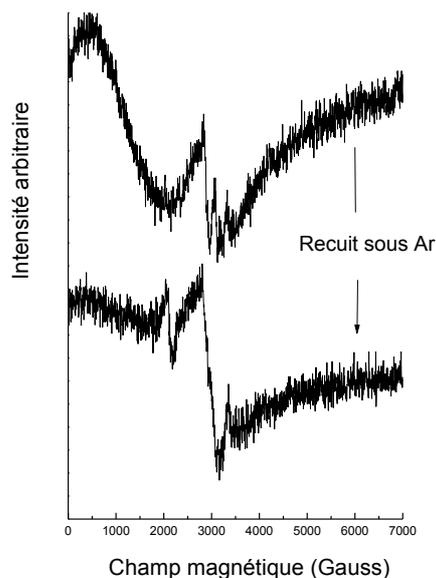


Figure III-6 : effet de recuit sur un plan (a,b) ($\delta = 0.11$) avec H appliqué et champ hyperfréquence parallèles au plan.

En résumé, on a montré l'existence de raies de résonance fortement dépendante de la stoechiométrie. Ces raies sont associées à une raie bas champ, anisotrope et dépendante de la stoechiométrie. La contribution bas champ est en fait hystérétique traduisant une origine ferromagnétique que l'on attendait compte tenu des résultats précédents concernant la susceptibilité magnétique. Nous notons deux domaines principaux selon que δ est supérieur ou inférieur à 0.10, frontière qui correspond à une modification de l'ordre magnétique du système. Quand $\delta \leq 0.10$, la composante ferromagnétique a une origine structurale liée aux distorsions orthorhombiques. Quand $\delta > 0.10$, le système tend à former des stripes avec une composante ferromagnétique plus faible. Cette tendance générale est néanmoins simplificatrice dans la mesure où un domaine $0.06 \leq \delta \leq 0.08$ se comporte comme lorsque $\delta > 0.10$. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

III.2. Propriétés des signaux de résonance pour $\delta < 0.11$

Il faut rappeler que l'ordre magnétique dans cette partie du diagramme de phase est commensurable, avec un ordre unidimensionnel en stade pour les oxygènes interstitiels entre $0.035 \leq \delta \leq 0.105$. Sur poudres, on observe un mélange de structures orthorhombique et quadratique, dont le taux de phase quadratique augmente avec le dopage. Il faut également rappeler qu'une composante ferromagnétique est présente dont l'origine découle d'une distorsion d'octaèdres permettant la présence d'interactions antisymétriques de Dzyaloshinski-Moriya. Pour $0.02 \leq \delta \leq 0.035$, la structure est une phase quadratique $P4_2/nm$ avec un ordre bidimensionnel des oxygènes interstitiels, dans laquelle les interactions de Dzyaloshinski-Moriya antisymétriques sont permises (ferromagnétisme faible présent).

Lorsque $\delta < 0.11$, les largeurs de raies sont de l'ordre de 2000 à 3000 G. Une étude en bande Q a été réalisée à température ambiante sur des composés avec $\delta < 0.11$. Les résultats sont présentés sur la figure III-7. La figure III-8 suivante permet d'observer que la largeur de raie est toujours plus élevée en bande Q qu'en bande X, mais bien moins que le rapport des fréquences. Par ailleurs, la position de la raie en bande Q est décalée d'un facteur ne correspondant pas au rapport des fréquences. Ces phénomènes suggèrent une origine ferromagnétique de ces résonances.

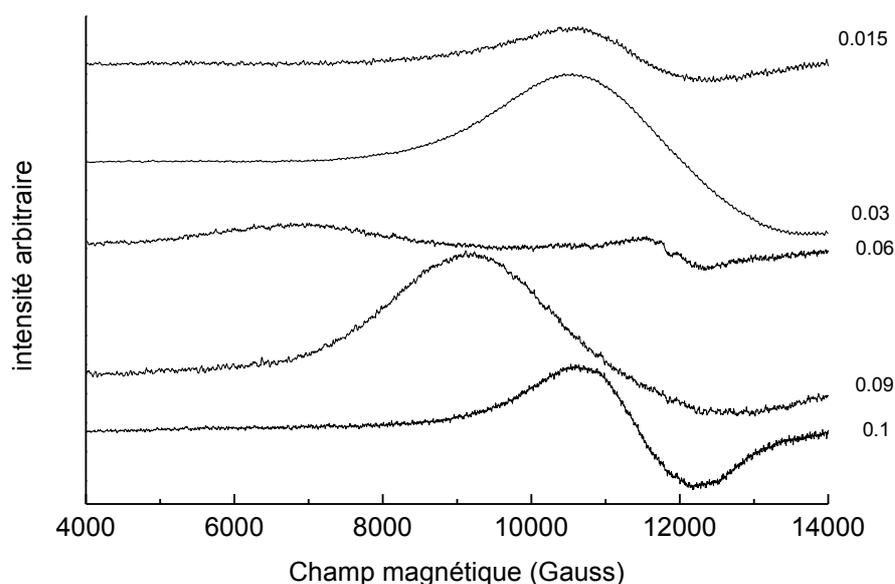


Figure III-7 : Spectres de résonance obtenus en bande Q sur des poudres à température ambiante. Les δ sont indiqués à droite de chaque spectre.

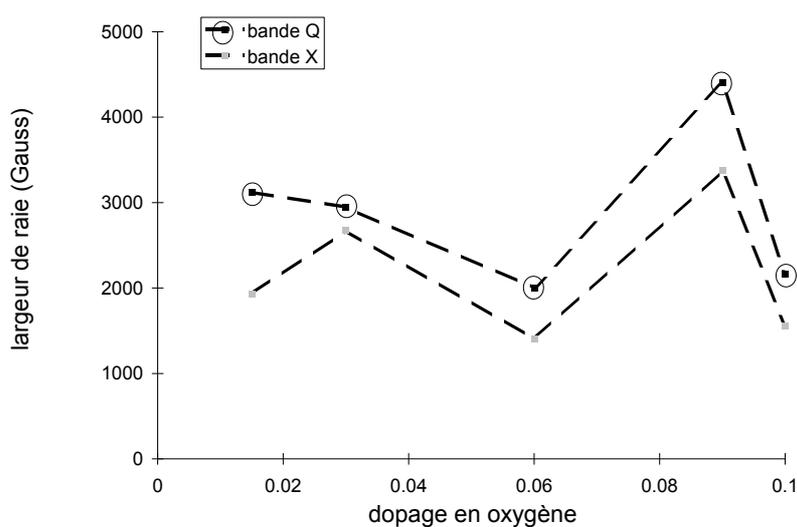


Figure III-8 : comparaison des largeurs de raie obtenue en bande X et en bande Q en fonction de δ .

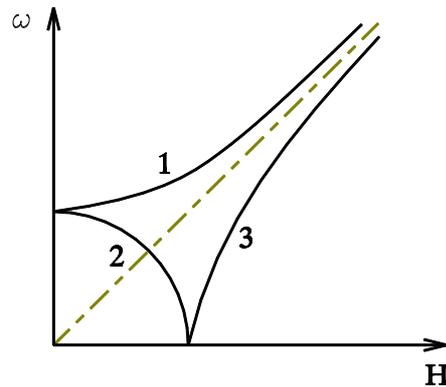


Figure III-9: diagramme typique fréquence en fonction du champ pour une résonance ferromagnétique.^{50,51} Seules les bornes de sortie et d'entrée des modes sont représentées.

Le fait que la position de la raie ne bouge pas de façon linéaire avec la fréquence implique que l'on ne se trouve pas dans la partie asymptotique du diagramme fréquence - champ magnétique, représenté figure III-9.

Dans l'hypothèse d'une résonance ferromagnétique, la largeur de la raie de résonance est sensiblement inversement proportionnelle à la pente $d\omega_R/dH$ des courbes du diagramme $\omega = f(H)$. Si la largeur des raies augmente avec la fréquence, cela signifie que la raie de résonance se situe sur la branche 3 du diagramme précédent.

Deux composés se distinguent dans ce domaine de dopage, $\text{La}_2\text{NiO}_{4.06}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.08}$, par des signaux de résonance semblables à ceux obtenus pour des $\delta > 0.105$.

III.2.1. Composés à fortes résonance ferromagnétique : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.10}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$

Le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.10}$ se compose de 90% de phase quadratique de structure F4/mmm et de 10% de phase orthorhombique Bmab et présente un ordre magnétique tridimensionnel à $T_N = 35$ K. $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$ est également biphasé avec 60% de phase quadratique et 40% de phase orthorhombique soit 4 fois plus que le composé précédent. Sa température d'ordre magnétique tridimensionnel, est par extrapolation des données bibliographiques, de l'ordre de 40 K.

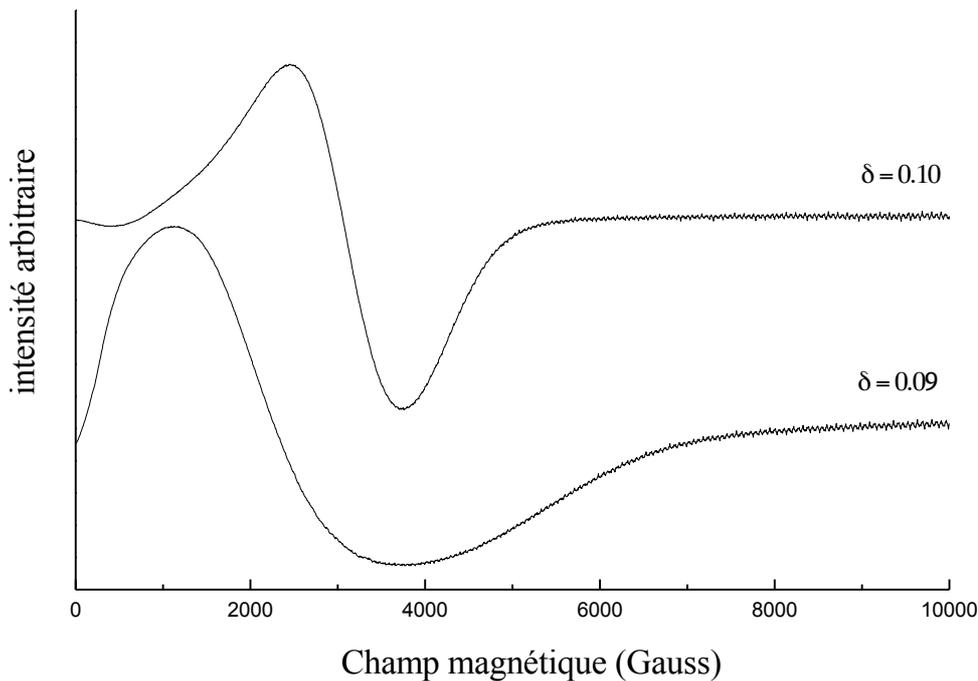


Figure III-10 : spectres de résonance des composés $La_2NiO_{4+\delta}$ avec $\delta = 0.09, 0.10$, réalisés en bande X à température ambiante.

La figure III-10 compare les spectres de ces deux composés. On observe une raie beaucoup plus large pour le composé avec $\delta = 0.09$. Ceci est la conséquence de la composante ferromagnétique associée à la présence d'une quantité plus grande de phase orthorhombique dans l'échantillon. En effet, les interactions d'échanges antisymétriques de Dzyaloshinski-Moriya qui donnent naissance au ferromagnétisme faible dans cette partie du diagramme de phase, seront d'autant plus importantes que le système sera distordu, et donc que la proportion de phase orthorhombique sera importante. L'observation attentive des spectres obtenus en bande X à température ambiante pour ces deux composés indique la présence de deux raies superposées. Or en bande Q (voir figure III-7) avec donc une meilleure résolution, seule une raie est détectable. L'explication la plus simple est que en bande X on se situe dans la zone non linéaire (basse fréquence, bas champ) du diagramme de résonance ferromagnétique (figure III-9) : les résonances situent alors sur les branches 2 et 3 du diagramme de fréquence en fonction du champ. En bande Q, on se situe dans le régime asymptotique Zeeman de la courbe 1 (la deuxième résonance est invisible compte tenu de notre spectromètre).

III.2.2. Etude d'un monocristal avec $\delta = 0.097$

Nous avons étudié les variations angulaires des signaux de résonance dans un plan (a,b) avec le champ hyperfréquence perpendiculaire au plan, le champ magnétique appliqué étant parallèle au cristal. Cette étude a été réalisée à température ambiante.

Sur la Figure III-11 sont représentés les différents spectres de résonance obtenus suivant l'angle de rotation, en prenant comme référence 0 la position où le champ magnétique appliqué est parallèle à la direction [110].

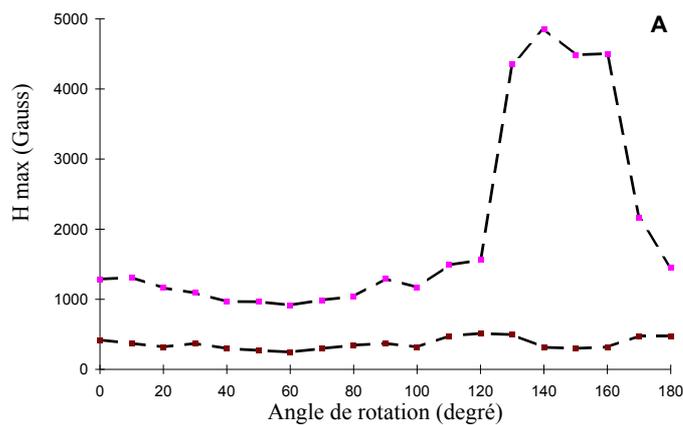
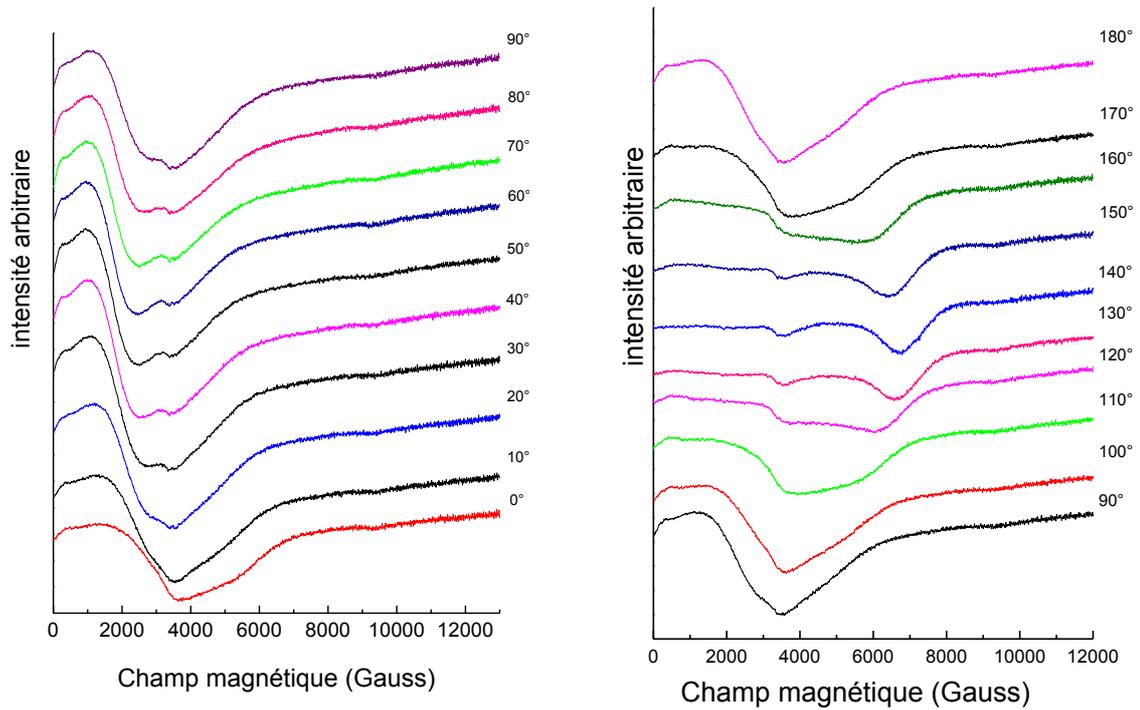


Figure III-11 : spectres de résonance à température ambiante en fonction de l'angle de rotation pour un plan (a,b) avec $\delta = 0.097$; en A est représenté la figure de résonance dans le plan simple facile - intermédiaire.

On devrait donc retrouver les figures de rotation attendues lors de rotations dans un plan simple facile - intermédiaire (cf. Chapitre I).

Les maxima des raies obtenus pour chaque orientation sont indiqués en A. Cette figure de rotation nous indique que nous sommes bien dans le plan facile - intermédiaire. Dans cette configuration le maximum concorde avec l'axe facile : ceci nous indique donc que la *direction [100]* correspond à cet axe de facile aimantation.

III.2.3. Evolution avec la température

Ci-dessous sont représentés les spectres de résonance magnétique obtenus entre 95 et 700 K pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.10}$.

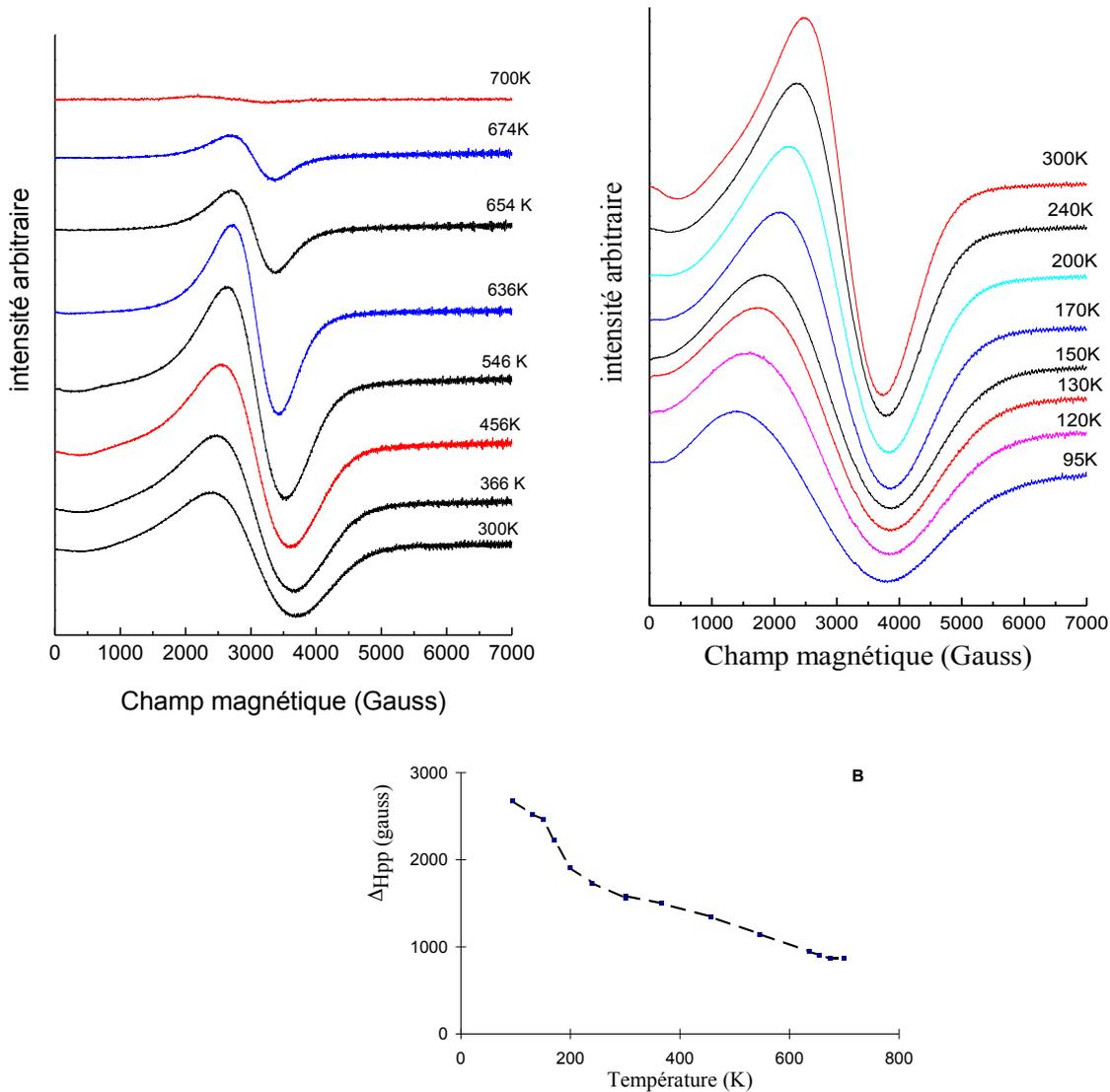


Figure III-12 : Etude en $\text{La}_2\text{NiO}_{4.10}$ en bande X. En B est représenté la largeur de la raie en fonction de la température.

Le signal de résonance diminue régulièrement quand la température augmente jusqu'à disparaître au-delà de $T \sim 700$ K. Nous associons cette anomalie à la disparition de la composante ferromagnétique observée également en susceptibilité, due à une structure devenant monophasique quadratique de type $I4/mmm$ (structure haute température) quand la température est supérieure à 650 K.

L'augmentation de la largeur de raie quand on abaisse la température s'explique par l'augmentation des corrélations ferromagnétiques et antiferromagnétiques quand la température diminue. Nous avons montré (voir figure II-10) que l'aimantation spontanée varie dans le même sens que la largeur de la raie. Ceci conforte l'hypothèse ferromagnétique de cette résonance.

* Composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$

Nous présentons ci-dessous une étude à haute température du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$.

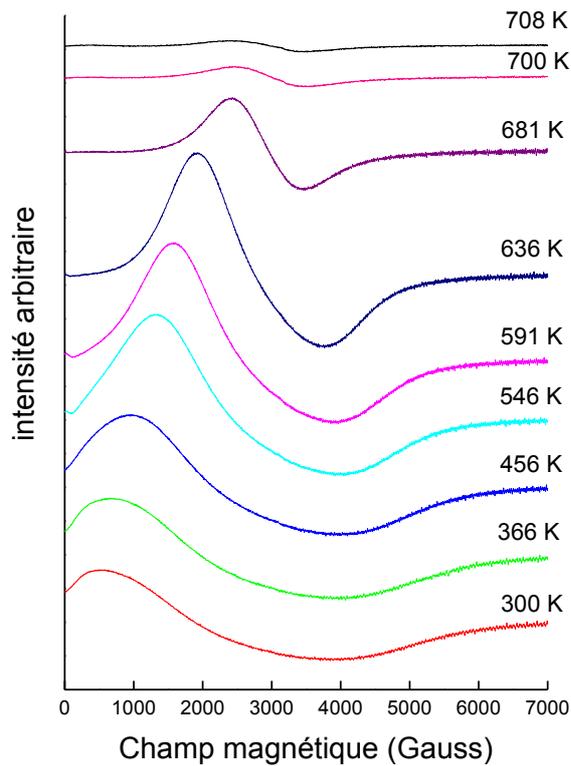


Figure III-13 : Étude en température du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$ en bande X. En b est représenté le diagramme fréquence champ pour deux températures où seules les bornes d'entrée et de sortie des modes sont représentées.

L'évolution du signal avec la température montre une très nette séparation des raies lorsque la température augmente. La raie bas champ se décale vers les champs plus faibles et devient inobservable, tandis que la résonance principale se décale lentement vers 3000 G. Cette déformation peut s'expliquer à partir de la modification attendue du diagramme de la figure III.7 d'un système ferromagnétique. Le gap de spin (courbe 2), diminuant avec l'augmentation de la température (voir figure III-13-b), la raie bas champ disparaît. Simultanément, la courbe 3 se décale en s'infléchissant de plus en plus.

III.2.4. Relation largeur de raie - diagramme de phase

L'évolution des largeurs de raies en fonction de δ suit remarquablement les zones du diagramme de phase : raies de résonance larges dans les zones où le système est biphasé, raies de résonance plus fines lorsque le système est monophasé (voir figure III.14).

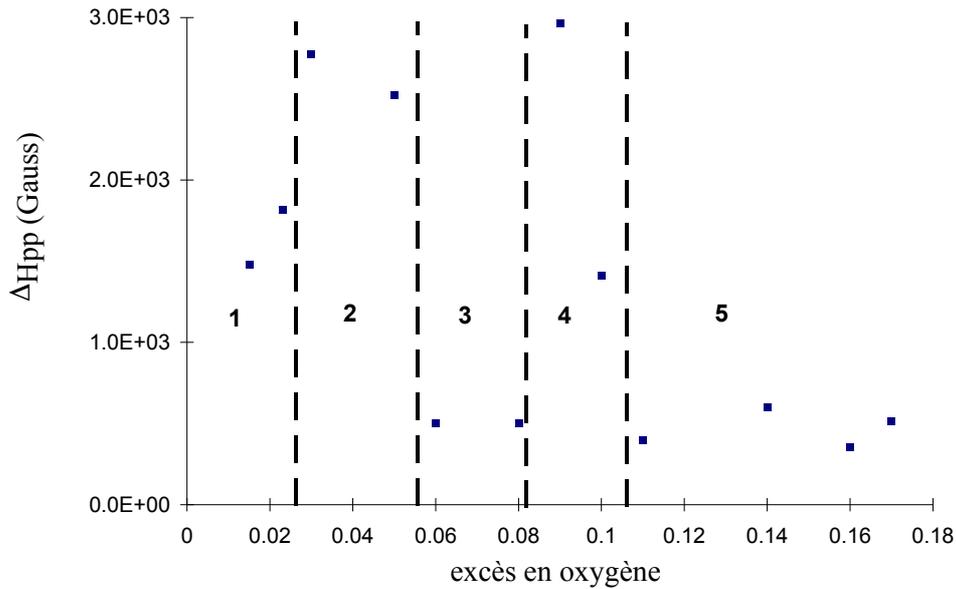
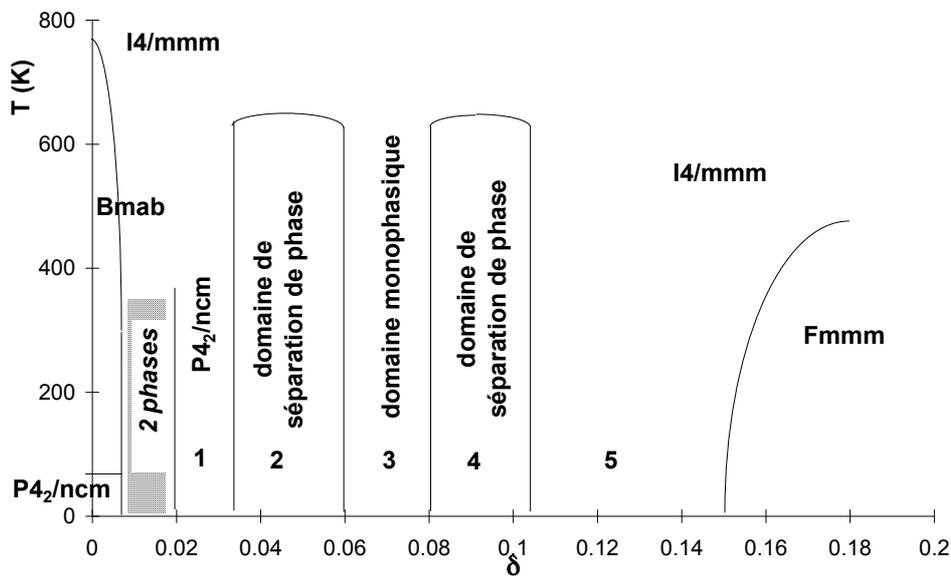


Figure III-14 :
présentation



des largeurs de raies et du diagramme structurale en fonction de δ .

Nous suggérons que les longueurs de corrélations magnétiques sont fortement influencées par l'ordre des oxygènes interstitiels et celui des charges, expliquant de ce fait les différences importantes des intensités de résonance suivant δ .

La forte différence des largeurs de raies reflète les modifications des couplages ferromagnétiques qui dépendent du dopage en trous. Dans les régions 1, 2 et 4, l'origine de la composante ferromagnétique est structurale. Elle découle des interactions antisymétriques de Dzyaloshinski-Moriya qui engendrent un ferromagnétisme faible. Ces interactions ont déjà été invoquées pour expliquer les anomalies ferromagnétiques observées dans les composés R_2CuO_4 .³² Dans les régions 3 et 5 les largeurs de raies sont plus faible. Nous supposons une origine différente de la composante ferromagnétique observée dans ces domaines. Celle-ci n'est plus alors d'origine structurale mais liée aux propriétés électroniques locales. Les trous

situés sur l'oxygène engendrent un couplage ferromagnétique entre spins Ni adjacents formant ainsi des polarons de spins.

Dans le domaine de dopage où $\delta < 0.10$, nous avons donc observé des raies très larges qui se déplacent vers les bas champs en refroidissant. Le domaine 3 fait exception ($\delta = 0.06$ et 0.08). Le spectre comporte deux raies : l'une à bas champ et l'autre à un champ de résonance proche de 2800 G. Cette dernière résonance est composée d'une multitude de raies fines (signal multiraies) qui sont de même nature que celles observées dans le domaine 5, elles seront discutées plus loin. Une particularité de ce domaine de δ ($0.06 - 0.08$) est la forte influence de la séparation du système en 2 phases (quadratique + orthorhombique) sur la forme du signal de résonance à haut champ. Un exemple est montré en figure III-15.

Le composé A essentiellement quadratique, présente un signal de résonance multiraies, le composé B de même composition, mais dans un état de séparation de phase différent comprenant 5% de phase orthorhombique présente un système de raies caractéristique du domaine 4 (figure III-14). Cet exemple illustre la difficulté de ces expériences et l'extrême sensibilité de la technique.

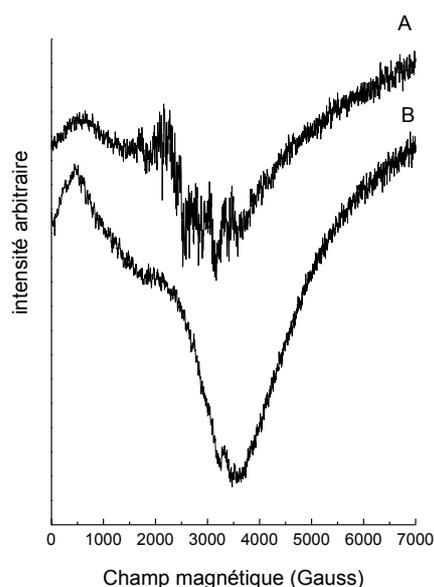


Figure III-15 : effet de la séparation de phase sur le signal de résonance à température ambiante en bande X pour deux composés ayant un $\delta_{moyen} = 0.08$. A : quadratique, B : 5% orthorhombique, 95% quadratique.

III.3. Résonances faibles : polarons magnétiques

Sur la Figure III-1 sont représentés les spectres de résonance obtenus pour $\delta > 0.105$. On constate que les spectres sont constitués d'une raie à bas champ hystérétique et d'une multitude de raies fines que nous qualifierons de signal multiraies superposées à une raie large

(2000-4000 G). Ces signaux sont clairement des signaux de résonance : leur position dépend de la fréquence. Une autre particularité de ces signaux multiraies est leur "anisotropie" évidemment surprenante dans le cas d'une poudre. En effet si une rotation de 1° du tube est effectuée, le signal est déplacé en champ (environ 4 Gauss dans l'exemple présenté) indépendamment de la fréquence utilisée (Figure III-16). Bien entendu, deux spectres pris successivement sont parfaitement reproductibles, y compris les détails du signal multiraies.

Cette anomalie ne peut être attribuée à un mouvement des grains qui étaient bloqués préalablement dans de la paraffine. On peut par contre émettre l'idée d'un effet de polarisation magnétique des grains lors de la première montée en champ. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, une composante ferromagnétique est présente dans nos échantillons. La première montée en champ pourrait imposer une certaine orientation des domaines magnétiques en changeant le champ local au sein de l'échantillon. Lorsque le tube est légèrement tourné, le champ magnétique appliqué ne sonde plus exactement le même état magnétique et un signal de résonance différent est observé.

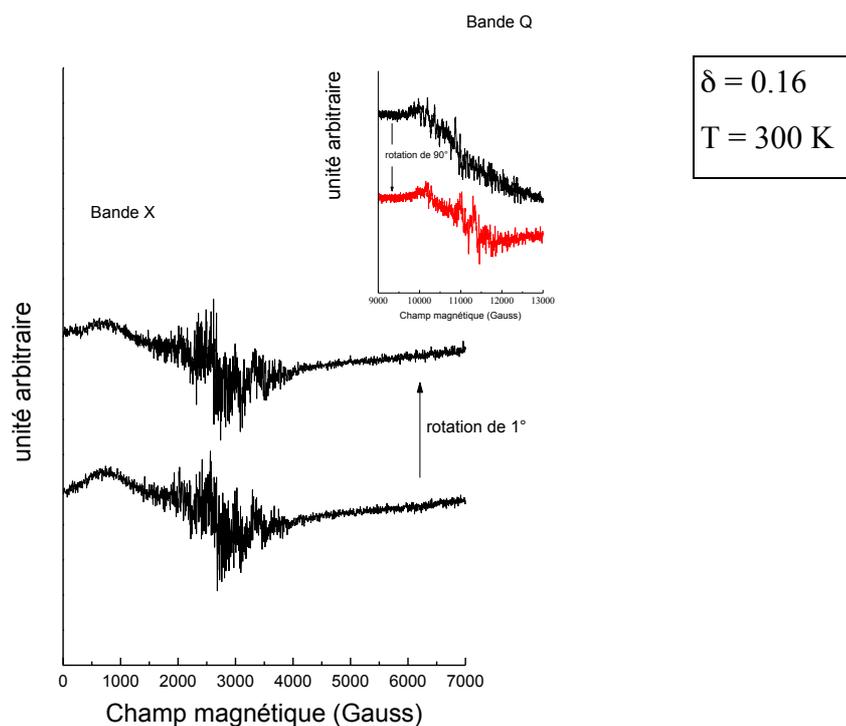


Figure III-16 : effet de rotation sur une poudre $La_2NiO_{4+\delta}$ en bande X et bande Q.

III.3.1. Effet de l'application d'un champ magnétique

Lorsqu'un échantillon est soumis à un champ magnétique pendant plusieurs minutes, on constate une augmentation de l'intensité de la raie ainsi qu'un déplacement vers les plus bas champs. Ce comportement a été observé dans toutes les poudres étudiées présentant ce

caractère multiraie. Sur la Figure III-17, un détail du spectre obtenu pour une poudre avec $\delta = 0.11$ est présenté.

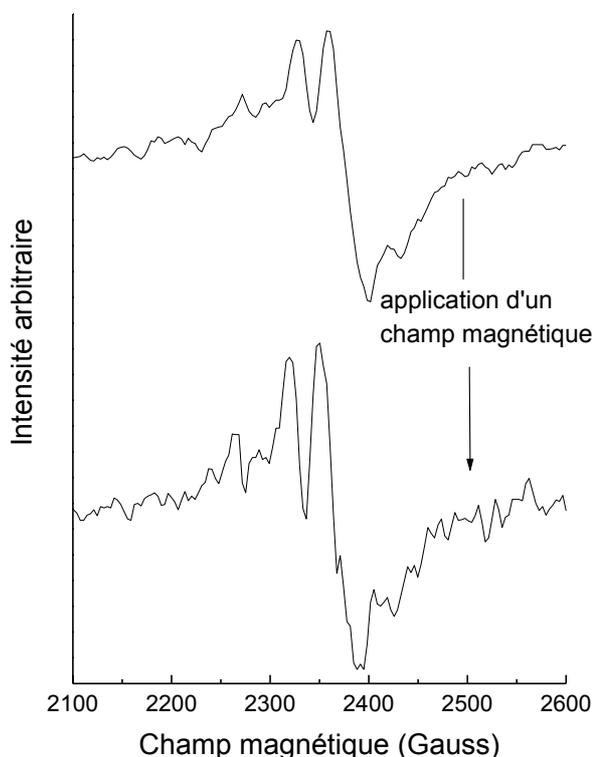


Figure III-17 : Spectres de résonance obtenus avant et après application d'un champ magnétique de 13000 G sur une poudre $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$.

On observe après application d'un champ magnétique de 13000 G pendant 1h, un déplacement du signal de résonance de 9 G vers les bas champs. Ceci ne peut être attribué à un mouvement des grains, la poudre étant bloquée dans de la paraffine. Par contre le champ magnétique imposé modifie le champ magnétique local (champ démagnétisant) entraînant un changement de la fréquence de résonance.

III.3.2. Comparaison des spectres de résonance pour un même δ sur poudre et sur cristal

Sur la Figure III-18 sont représentés deux spectres obtenus pour un même excès d'oxygène $\delta = 0.11$, dans le cas d'une poudre et dans le cas d'un cristal.

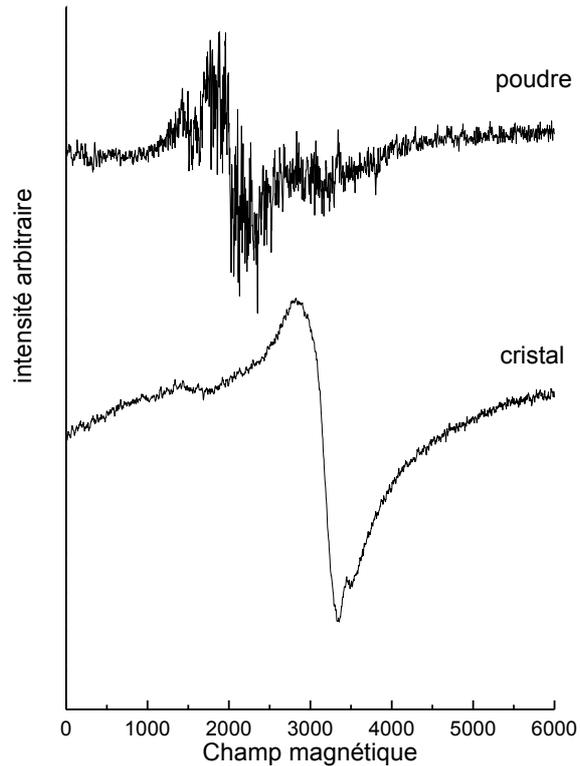


Figure III-18 : Spectres de résonance obtenus pour un plan (a,b) monocristallin et une poudre avec un dopage de $\delta = 0.11$. Le champ magnétique est parallèle au plan (a,b).

On constate une différence de la forme mais également de la position des signaux de résonance. Les signaux obtenus sur poudres sont constitués d'une enveloppe surmontée de multiples raies fines et d'une composante à bas champ. Cette dernière est présente également dans le monocristal et est attribuée à la présence d'une composante ferromagnétique dont l'origine a déjà été discutée. Cette structure multiraies semble liée à la texture de l'échantillon. Ainsi cet effet disparaît dans un fritté ou un cristal et est amplifié par broyage (Figure III-19). Les raies d'absorption très fines pourraient avoir une connexion avec un phénomène de surface et plus exactement avec les défauts de surface. Ces derniers localiseraient les polarons magnétiques qui seraient "décrochés" par le champ magnétique donnant naissance à une absorption d'énergie. Les défauts étant de tailles diverses, il faut considérer des champs démagnétisants distincts, d'où l'observation d'une distribution de raies fines correspondant à des tailles différentes de défauts. Sur un composé de $\delta = 0.085$, où un signal multiraies a été observé, nous avons comparé le signal résonant avant et après broyage. Les résultats sont montrés sur Figure III-19.

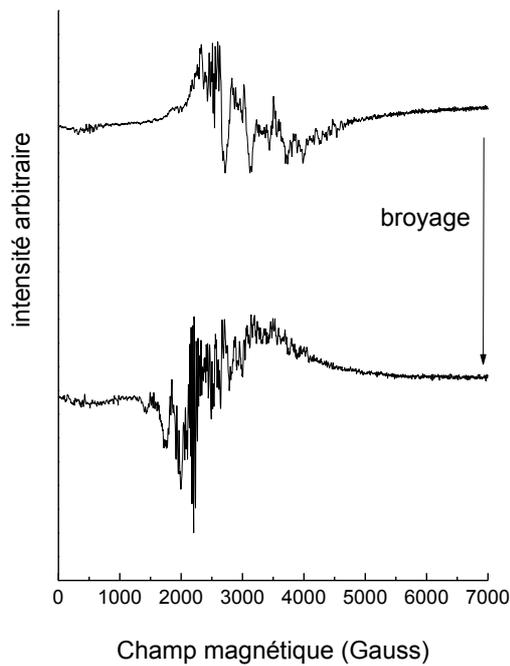


Figure III-19 : effet du broyage d'une poudre de $\delta = 0.085$ sur le signal de résonance à température ambiante en bande X.

Nous avons suivi l'évolution vers les basses températures du signal multiraies du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$ (voir Figure III-20); ainsi que le champ résonnant d'une raie fine en fonction de la température sur la Figure III-21.

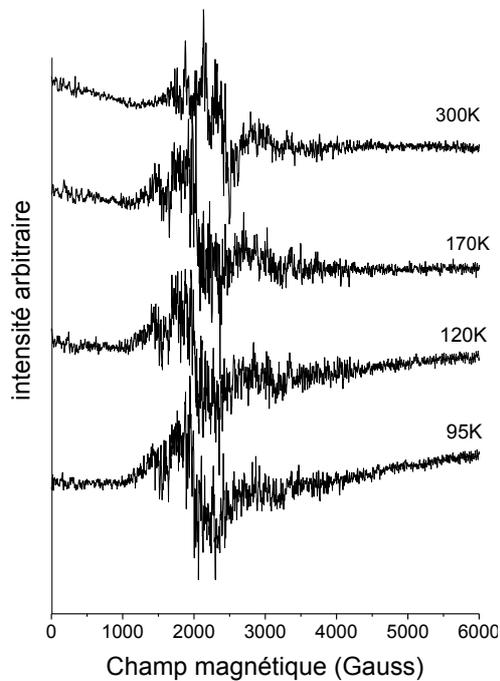


Figure III-20 : étude à basse température du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$ en bande X.

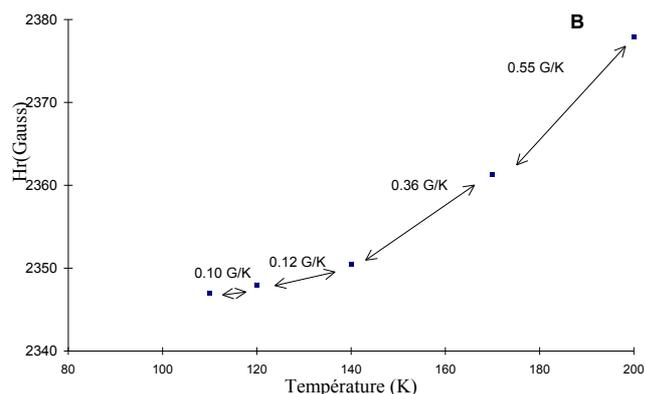


Figure III-21 : suivi du champ de résonance d'une raie fine isolée composant le multiraie, la pente est indiquée également.

On peut noter que le système de raies se déplace vers les champs faibles. La vitesse de ce déplacement s'atténue et devient nulle en-dessous de 110 K. Cette modification semble corrélée à un ordre statique combiné des spins et des charges en-dessous de cette température. Un tel effet est bien observé dans l'exemple suivant.

III.3.3. Faible résonance et ordre des charges

Une poudre $\text{La}_2\text{NiO}_{4.16}$ a été étudiée dans une large gamme de température ($100 < T \text{ (K)} < 700$) ; l'évolution de la largeur du signal à haut champ est représentée sur la Figure III-22.

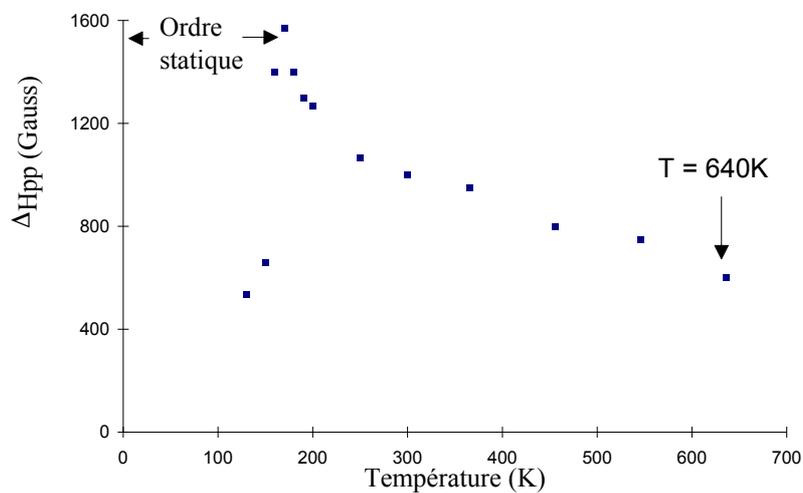


Figure III-22 : évolution de la largeur de raie en fonction de la température pour une poudre avec $\delta = 0.16$.

La largeur de raie qui augmente au refroidissement semble diverger à 170 K. En-dessous de cette température la largeur s'est considérablement atténuée(environ d'un facteur 3) traduisant une localisation de charges. Nous pensons que cet effet est à relier à l'ordre

statique des spins et des charges déjà observé dans un composé à plus faible δ par Tranquada et al.⁸

III.4. Dopage en zinc

Des essais pour modifier les couplages antiferromagnétiques ont été tentés par insertion de zinc en site nickel. Cependant, nous n'avons pas observé d'effet propre au zinc mais des caractéristiques qui reproduisent ceux des phases non zinguées de même δ , à savoir $\delta = 0.06$. C'est peut-être lié à la petite quantité de zinc qu'il est possible d'introduire ou à la composition particulière étudiée. Il conviendrait d'examiner l'effet du zinc sur d'autres compositions en oxygène.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons pu mettre en évidence en premier lieu, que les susceptibilités mesurées ne suivent pas un comportement classique de type Curie-Weiss attendu dans le cas de composés globalement paramagnétiques où dominant des interactions antiferromagnétiques, et dépendent de l'histoire magnétique des échantillons en-dessous de 20 K. En-dessous de 50 K, la susceptibilité en fonction de δ augmente linéairement avec le nombre de trous, alors qu'au-dessus de cette température ceci n'est plus vrai : il a fallu donc envisager une contribution magnétique supplémentaire. Les anomalies de susceptibilités observées pour $\delta = 0.05$, 0.11 et 0.16 qui sont caractéristiques de température d'ordre magnétique ont confirmé les résultats obtenus par d'autres équipes. A haute température, la susceptibilité diminue brutalement à 650 K quelque soit δ avec une chute qui décroît avec la concentration en trous jusqu'à devenir très faible pour $\delta = 0.16$. A cette même température de 650 K, une réaction endothermique en DSC et le passage d'une structure biphasée à une structure unique quadratique ont été mis en évidence. Nous avons déduit de toutes ces données expérimentales que l'anomalie à 650 K est la signature de la disparition de la composante ferromagnétique, dont l'origine dépend de la stoechiométrie en oxygène.

L'observation d'aimantations non linéaires ainsi que d'hystérésis a permis de mettre en évidence la présence d'une composante ferromagnétique quel que soit δ .

L'aimantation saturante dont la valeur est dépendante de l'excès en oxygène, nous a permis de conclure que cette composante ferromagnétique, a une origine différente suivant la valeur de δ . La décroissance de l'aimantation en fonction du temps observée à basse température révèle un comportement caractéristique en présence d'un ferromagnétisme faible.

De par la présence de régions localement ferromagnétiques, la susceptibilité est la somme d'une contribution ferromagnétique, d'un terme représentant la susceptibilité de type Curie-Weiss, et d'un dernier terme de spin attribué à la présence de clusters de 4 spins ordonnés antiferromagnétiquement (cf. annexe 2). C'est ce dernier terme qui rend compte de la faible évolution de la susceptibilité entre 200 et 600 K.

Comme nous l'avons déjà signalée, l'origine de la composante ferromagnétique est différente suivant la concentration en trous. Elle est d'origine structurale pour les composés situés dans les domaines biphasés du diagramme de phase, et résulte d'interactions de superéchange antisymétriques de Dzyaloshinski-Moriya favorisées par la présence de distorsions orthorhombiques. Le ferromagnétisme faible dans les régions monophasiques a une origine électronique : un trou présent sur l'oxygène favorise un couplage ferromagnétique entre spins Ni adjacents et forme alors un polaron magnétique ou polaron de spin.

En plus de cette approche macroscopique, l'autre originalité de ce travail est d'avoir mis en évidence pour la première fois, la présence d'un signal de résonance intrinsèque dans le nickelate de lanthane. Tous les faits expérimentaux observés (hystérésis à bas champ, anisotropie de la poudre, disparition du signal de résonance à 650 K, intensité dépendante du dopage en trous et en relation avec le diagramme de phase,...) ont permis d'associer les résonances à la présence du ferromagnétisme faible, d'autant plus que l'intensité d'aimantation suit le même comportement que la largeur de la raie en fonction de δ .

Dans le cas où $\delta > 0.10$, l'origine des signaux multiraies est attribuée aux déplacements des polarons de surface ancrés par des défauts. Nous avons en effet constaté qu'un broyage donnait naissance à des raies beaucoup plus fines et plus nombreuses: les défauts engendrés par le broyage piègent des polarons qui sont orientés par la première application d'un champ magnétique. Les raies fines correspondraient alors à l'absorption d'énergie par des polarons de surface. Chaque défaut a son champ démagnétisant spécifique dépendant de la forme et de la taille du grain, et donc chaque raie fine représente l'absorption d'un ensemble de polarons accroché à un défaut de surface donné. La raie sous-jacente aux multiraies pourrait être la signature de Ni^{2+} isolés dans la structure, la raie bas champ étant la signature de la composante ferromagnétique (résonance ferromagnétique). La raie bas champ est associée à la composante ferromagnétique engendrée par la présence de polarons magnétiques. L'absence de signaux multiraies sur les cristaux peut s'expliquer par la présence d'une surface spécifique beaucoup plus faible.

Les signaux de résonance très intenses ($\delta = 0.015, 0.03, 0.09, 0.10$) correspondent à des composés où l'énergie fournie par le champ magnétique n'est pas assez élevée pour décrocher les polarons de surface associés à la phase quadratique. Dans ce cas, les spectres observés correspondent à une résonance ferromagnétique. Cette dernière sera d'autant plus intense que les interactions antisymétriques Dzyaloshinski-Moriya seront permises par distorsions orthorhombiques associées à la phase Bmab.

Nous avons donc pu faire la liaison entre données macroscopiques (aimantation et susceptibilité) et microscopique (résonance) afin de fournir une interprétation cohérente de nos faits expérimentaux. Il est tout à fait remarquable de constater la très grande corrélation entre les diagrammes de phase structural et intensité de résonance en fonction de δ .

REFERENCES

- 1 R. Saez-Puche, M. Norton, W.S. Glausinger, Mater. Res. Bull. **17**, 1523 (1982)
- 2 B. Büchner, M. Breuer, A. Freimuth, A.P. Kampf, Phys. Rev. Lett. **73**, 1841 (1994)
- 3 R.J. Gooding, N. M. Salem, R.J. Birgeneau, F.C. Chou, Phys. Rev. B **55**, 6360 (1997)
- 4 P. Gopalan, M. W. McElfresh, Z. Kakol, J. Spalek, J. M. Honig, Phys. Rev. B **45**, 249 (1992)
- 5 K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, Y. Endoh, S. Hosoya, Physica C. **221**, 355 (1994)
- 6 T.Freltoft, D.J. Buttrey, G. Aeppli, D. Vaknin, G. Shirane, Phys.Rev.B **44**, 5046 (1991)
- 7 M. Tovar, X. Obradors, F. Pérez, S.B. Oseroff, R.J. Duro, J. Rivas, D. Chateigner, P. Bordet, J. Chenavas, Phys. Rev. B **45**, 4729 (1992)
- 8 J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, J.E. Lorenzo., Phys.Rev.lett. **73**, 1003(1994)
- 9 C.N. Guy, J. Phys. **F8**, 1306 (1978)
- 10 G. Xiao, M.Z. Cieplak, J.Q. Xiao, C.L. Chien, Phys. Rev. B **42**, 8752 (1990)
- 11 X. Battle, X. Obradors, M. J. Sayagués, M. Vallet, J. Gonzalez-Calbet, J.Pys.Cond.Matter **4**,487-496, (1992)
- 12 N. Takada, M. Terashima, H. Saga, K. Kohn, Phase transitions, **Vol.41**, pp.129-136 (1993)
- 13 D.J. Buttrey, J.M. Honig, C.N. Rao, J. Sol. Stat. Chem. **64**, 287-295 (1986)
- 14 A. Demourgues, P. Dordor, J.-P. Doumerc, J.C. Grenier, E. Marquestaut, M. Pouchard, A. Villesuzanne, A. Wattiaux, J. Sol. Stat. Chem. **124**, 199-204 (1996)
- 15 T. Thio et al., Phys. Rev. B **38**, 905 (1988)
- 16 K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, Y. Endoh, S. Hosoya, Physica C **191**, 15 (1992)
- 17 J.M. Tranquada, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev. B **52**, 3581(1995)
- 18 J.M. Tranquada, P. Wochner, A.R. Moodenbaugh, D.J. Buttrey, Phys. Rev. B **55**, 6113 (1997)
- 19 A. Aharony, R.J. Birgeneau, A. Coniglio, M.A. Kastner, H.E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **60**, 1330 (1988)
- 20 R.R. Schartman, J.M. Honig, Mat. Res. Bull., **24**, 671-679 (1989)
- 21 V. Kataev, B. Rameev, B. Büchner, R. Borowski, J. of Low Température. Phys., Vol. **105**, N°3/4 (1996)
- 22 T. Imai et al., Phys. Rev.Lett. **70**, 1002 (1993)
- 23 J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, Letters to Nature, vol. **375** (1995)
- 24 T. Nakano, M. Oda, C. Manabe, Y. Miura, M. Ido, Phys. Rev. B **49**, 16000 (1994)
- 25 D.C. Vier, s.B. Oseroff, C.T. Salling, J.F. Smyth, S. Schultz, Y. Dalichouch, B.W. Lee, M.B. Maple, Z. Fisk, J.D. Thompson, Phys. Rev. B **36**, 8888(1987)

- 26 Z.R. Wang, D.C. Johnston, L.L. Miller, D. Vaknin, Phys. Rev. B **52**, 7384 (1995)
- 27 J. Mira, J. Rivas, A. Butera, M. Tovar, C. Vasquez, J. Mahia, M.A. Lopez-Quintela, S.B. Oseroff, J. Appl. Phys. **79** (11),8612 (1996)
- 28 J. Mira, J. Rivas, J. Mahia, C. Vazquez, M. A. Lopez-Quintela, A. Butera, M. Tovar, S.B. Oseroff, Europhys. Lett., **34** (8), 623 (1996)
- 29 J. Mira, J. Castro, J. Mahia, C. Vasquez- Vasquez, M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, S.B. Oseroff, J. Non-cryst. Sol. **172-174**, 491 (1994)
- 30 P. Adelman, R. Ahrens, G. Czjzek, G. Roth, H. Schmidt, C. Steinleitner, Phys. Rev. B **46**, 3619 (1992)
- 31 A.D. Alvarenga, D. Rao, J.A. Sanjurjo, E. Granado, I. Torriani, C. Rettori, S. Oseroff, J. Sarrao, Z. Fisk, Phys. Rev. B **53**, 837 (1996)
- 32 A.A. Stepanov, P. Wyder, T. Chattopadhyay, P.J. Brown, G. Fillion, I.M. Vitebsky, A. Deville, B. Gaillard, S.N. Barilo, D.I. Zhigunov, Phys. Rev. B **48**, 12979 (1993)
- 33 R. Janes, M.R. Little, M. Parker, N. Akhtar, J. of M. M. M., N°**136** (1994)
- 34 R.J. Singh, A. Punnoose, J. Mathew, B. P. Maruya, M. Umar, M. I. Haque, Phys. Rev. B **49** (1994)
- 35 A. Punnoose, B.P. Murya, J. Mathew, M. Umar, M.I. Haque, R.J. Singh, Sol. Stat. Comm. Vol. **88**, 195-198 (1993)
- 36 N. Guskos, V. Likodimos, C. A. Londos, V. Psycharis, C.Mitros, A.Koufoudakis, H.Gamari-Seale, W.Windsch, H.Metz, J.S.S.Chemistry,**119** 50-61 (1995)
- 37 R.D. Sanchez, R.E. Carbonio, M.T. Causa, J. M.M.M. **140-144**, 2147-2148(1995)
- 38 C. Allançon, "Propriétés électroniques et magnétiques d'oxydes conducteurs bidimensionnels. Influence de la structure et de la non-stoechiométrie. Application à $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+x}$ ", Univ. d'Orléans (1995)
- 39 P. Ganguly, C.N. Rao, Mater. Res. Bull. **8**, 405 (1973)
- 40 C.N. R. Rao, D.J. Buttrey, G. Aeppli, N. Otsuka, P. Ganguly, H.R. Harrison, C.J. Sandberg, J.M. Honig, J. Sol. Stat. Chem. **52**, 407 (1984)
- 41 J.M. Honig, D.J. Buttrey, "Localization and Metal-Insulator Transitions", p.409 Plenum, New York, 1985
- 42 J.M.Bassat, P. Odier, J.P. Loup, J.of Sol. Stat. Chem. **110**, 124_135 (1994)
- 43 D.C. Johnston, Phys. Rev. Lett. **62**, 957 (1989)
- 44 D. Vaknin, S.K. Sinha, C. Stassis, L.L. Miller, D.C. Johnston, Phys. Rev. B **41**, 1926 (1990)
- 45 S. Zagoulaev, Physica C **259**, 271-279 (1996)
- 46 S. Chakravarty, R. Orbach, Phys. Rev. Lett. **64**,224 (1990)
- 47 F. Mehran, Phys. Rev. B **46**, 5640 (1992)
- 48 P. Simon, J. M. Bassat, Y. Henrion, B. Rives, J.P. Loup, P. Odier, S.B. Oseroff Physica C **235_240**, 1647_1648 (1994)

- 49 J. Sichelschmidt, B. Elchner, A. Loidl, *Physica B* **230-232**, 841 (1997)
- 50 "Théorie du magnétisme", A. Herpin, Presses Universitaires de France (1968)
- 51 C. Coulon, Galerie " Spectroscopie de résonances paramagnétiques électroniques : du cristal à l'amorphe, de l'isolant au conducteur", Mont St Odile, 1994

Chapitre III : Propriétés magnétiques

I. Introduction	78
II. Approche macroscopique du magnétisme de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	78
II.1. Susceptibilité magnétique.....	78
II.1.1. Etude sur poudres	79
II.1.2. Monocristal $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$	82
II.1.3. Evolution de l'aimantation avec le temps	83
II.1.4. En résumé	84
II.2. Aimantation	85
II.2.1. Evolution en fonction de δ	86
II.3. Interprétation	88
II.4. Essai de modélisation de la susceptibilité	90
III. Résonance magnétique : ferromagnétisme, fluctuations magnétiques .	96
III.1. Aspect général du signal de résonance en fonction de δ à 300 K.....	97
III.1.1. Evolution de la largeur de raie en fonction de δ	98
III.1.2. Hystérésis et résonance à bas champ	99
III.2. Propriétés des signaux de résonance pour $\delta < 0.11$.....	101
III.2.1. Composés à fortes résonance ferromagnétique : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.10}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$	103
III.2.2. Etude d'un monocristal avec $\delta = 0.097$	105
III.2.3. Evolution avec la température	106
III.2.4. Relation largeur de raie - diagramme de phase.....	108
III.3. Résonances faibles : polarons magnétiques	110
III.3.1. Effet de l'application d'un champ magnétique	111
III.3.2. Comparaison des spectres de résonance pour un même δ sur poudre et sur cristal	112
III.3.3. Faible résonance et ordre des charges.....	115
III.4. Dopage en zinc	116
IV. Conclusion	116

I. Introduction

Dans les nickelates de lanthane, la conductivité électronique est fortement anisotrope : le long de l'axe c , elle est typiquement 3 fois plus petite que dans le plan basal mais avec les mêmes énergies d'activation.^{1,2} Le dopage se fait dans le plan de base, les trous étant les porteurs de charges dominants, dont la mobilité est thermiquement activée.

Deux modes de conduction thermiquement activés^{3,9} pour une température inférieure à 600 K ont été observés sur monocristaux mais également sur céramiques.^{Erreur ! Signet non défini.} Ils diffèrent par une modification de l'énergie d'activation autour de 300 K. A basse température, un transport de charges par sauts à distance variable (VRH) a été mis en évidence.⁶ Au-dessus de 600 K, une légère remontée de la résistivité est observée dont la réelle contribution est masquée par un départ d'oxygène sur céramiques.⁷ Cette dernière avait été initialement interprétée comme une transition isolant-métal.

Du point de vue structural, les distances Ni-O sont systématiquement plus courtes dans le plan NiO_2 : ceci peut être lié à l'oxydation du Ni^{2+} en Ni^{3+} et qui confirme le concept de transfert de charges à partir des oxygènes interstitiels vers les couches NiO_2 .⁸ Nous suggérons que la capacité de transfert de charges est fonction de la structure. Par exemple, dans la phase Fmmm les liaisons Ni-O sont plus courtes, en accord avec un transfert de charges à partir des O_i alors que dans Bmab, les longueurs de liaisons changent très peu, suggérant peut-être l'absence de transfert de charges.

Goodenough et al.⁹ ont proposé une interprétation de la transition de type métallique en se basant sur l'hypothèse de la présence d'une T_N à 650 K. Schartmann et Honig¹⁰ ayant détecté un accident magnétique à cette température pensèrent avoir détecté cette T_N . Les auteurs avancent la disparition du gap d'énergie entre les bandes de Hubbard, conduisant de ce fait à un état métallique quand l'ordre magnétique local est détruit.

Le magnétisme étant présumé jouer un rôle sur les propriétés de transport, il convient de rappeler la notion de polaron de spin. Le *mécanisme de double échange* proposé par Zener¹¹, est l'une des origines de sa formation (voir "les différentes interactions d'échange" dans chapitre I). Il correspond aux interactions d'échange entre les 2 ions impliqués dans le transfert de charges. Le transfert électronique entre 2 ions d'état haut spin sera alors favorisé par un alignement ferromagnétique des spins. Par exemple, la pérovskite LaMnO_3 montre la présence d'interactions ferromagnétiques par mécanisme de double échange entre l'ion Mn^{3+} ($3d^4$) et l'ion Mn^{4+} ($3d^3$). Le mouvement des porteurs est fortement perturbé dans un réseau magnétique, sauf si les moments locaux sont alignés ferromagnétiquement. La diffusion "magnétique" à partir de ce type d'effet peut apporter une contribution importante aux faibles mobilités des porteurs observés dans plusieurs semi-conducteurs. Il peut être favorable pour un porteur isolé dans un composé antiferromagnétique de produire un ordre ferromagnétique local des ions voisins, son énergie étant abaissée par délocalisation. Ceci est appelé *polaron de spin* et a été défini pour des oxydes à valence mixte.¹⁵ Les sites avec une forte réorientation

de spin agissent comme des centres diffuseurs pour les électrons de conduction,¹⁶ ceci laisse penser que les fluctuations magnétiques pourraient jouer un rôle sur le transport de charges.

Les phénomènes d'ordre observés dans les nickelates et les cuprates reflètent principalement le rôle dominant des interactions électron-électron. Zaanen et al.¹² ont montré que dans les isolants dopés de type Mott-Hubbard, les interactions électron-phonon et les répulsions de Coulomb peuvent se renforcer réciproquement pour stabiliser les polarons dans des murs de domaines. Ils prédisent également la formation de modulations de charges périodiques rappelant les ondes de densité de charges. Une rangée de polarons centrés sur des Ni peut ainsi être équivalente à un mur de domaine. Deux phénomènes vont alors contribuer à la conductivité : les murs de domaines ou polarons ordonnés et les électrons non piégés. Nous allons rappeler ici la notion de petits et grands polarons.

Un polaron est formé par piégeage d'un électron ou d'un trou au sein du réseau par polarisation locale dont il est la cause. Lorsque deux électrons sont piégés, il y a formation d'un bipolaron. Les petits et grands polarons se distinguent par leur taille ; celle-ci est de l'ordre d'une maille pour les premiers et de plusieurs mailles pour les seconds. Les petits polarons sont observés dans les composés à bande d'énergie étroite. Ceci est souvent le cas pour les bandes d dans les séries 3d. A haute température, les petits polarons se déplacent par sauts thermiquement activés d'un site à l'autre. A basse température, le polaron se déplace par effet tunnel à travers le cristal (Variable Range Hopping : VRH). La mobilité thermiquement activée des petits polarons augmente avec la température, celle des grands polarons diminue à cause de la forte diffusion par les vibrations de réseau des dipôles actifs excités thermiquement (large bande). La masse effective des petits polarons est plus grande que celle des grands polarons, conséquence de la forte interaction électron-réseau. De la même manière que la condensation de bipolarons peut être proposée pour expliquer la supraconductivité dans les cuprates à haut T_c , le recouvrement des fonctions d'onde des grands polarons peuvent donner naissance à un état métallique. Notons que si les polarons résultent de l'interaction électron - phonon, les polarons magnétiques peuvent combiner une interaction électron - phonon et un effet de polarisation de la structure magnétique locale.

Le but de ce travail étant l'observation des phénomènes de séparation de phase et notamment la mise en évidence de l'effet de l'ordre des charges et des spins sur le comportement électronique, des mesures de résistivité en fonction de la température obtenues sur polycristaux et monocristaux à différents dopages en oxygènes ont été réalisées. Les caractéristiques de cristaux ont aussi été étudiées à très haute température. On en tire des informations très intéressantes sur les propriétés physiques au-dessus de la température ambiante. La fin du chapitre est consacrée principalement à une étude en réflectivité infrarouge réalisée sur un monocristal plan (a,b) s'ordonnant en-dessous de 150 K.

II. Résistivité

Les phénomènes observés apporteront des informations sur les propriétés du plan de base, c'est à dire du plan de conduction, et plus particulièrement sur le comportement des trous dans ce plan.

II.1. Etude sur polycristaux

En règle générale, les anomalies de résistivité observées sur polycristaux seront "amorties" du fait du comportement bidimensionnel du nickelate de lanthane. En effet nous observerons des propriétés moyennées correspondant à une conductivité $\sigma \approx \frac{2}{3} \sigma_{(a,b)} + \frac{1}{3} \sigma_c$.

II.1.1. Allure générale

Une évolution typique de la résistivité obtenue sur polycristal en fonction de la température est présentée Figure II-1. Toutes les courbes obtenues présentent la même allure avec un comportement global thermiquement activé. Un *changement de mode de conduction électronique* est cependant discernable à 115 K dans le cas de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.13}$ comme la conséquence d'une modification de l'énergie d'activation. Cette évolution est mieux observée sur la figure II-2. L'analyse montre que la résistivité est très bien représentée par un mode thermiquement activé et une conduction par sauts à distance variable (VRH)*.

* *mode thermiquement activé* où la résistivité suit une loi de type $\rho = \rho_0 T \exp\left(\frac{W}{kT}\right)$,

où W est l'énergie d'activation et $\rho_0 = 1 / ne\mu_0$ avec n la concentration électronique (cm^{-3}) et μ_0 le terme de mobilité ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Dans le cas de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.13}$, ce mode de conduction est observé jusqu'à 115 K avec une énergie d'activation W égale à 55.3 meV.

* *mode de conduction par sauts à distance variable* (variable range hopping : VRH)

où la résistivité est donnée par $\rho = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{T_0}{T^{1+d}}\right)$ où A et T_0 sont des constantes. d représente la dimensionalité du système. Ce mode de conduction caractérise un système désordonné où les électrons sont localisés et sautent par effet tunnel au travers de barrières de potentiel, les sites d'accueil pouvant être situés à distance variable par rapport au site de départ. Ce mécanisme est généralement observé à basse température.

Nous verrons plus loin que le *mode de conduction observé à basse température diffère suivant le dopage en oxygène*.

* les paramètres des "fits" sont indiqués dans l'annexe 4.

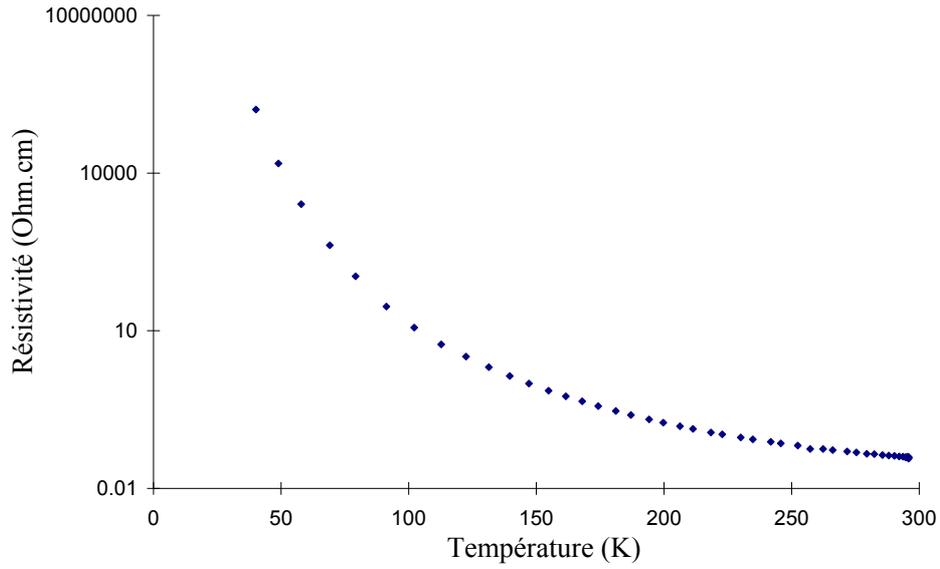


Figure II-1: dépendance en température de la résistivité sur un fritté de composition $La_2NiO_{4.03}$.

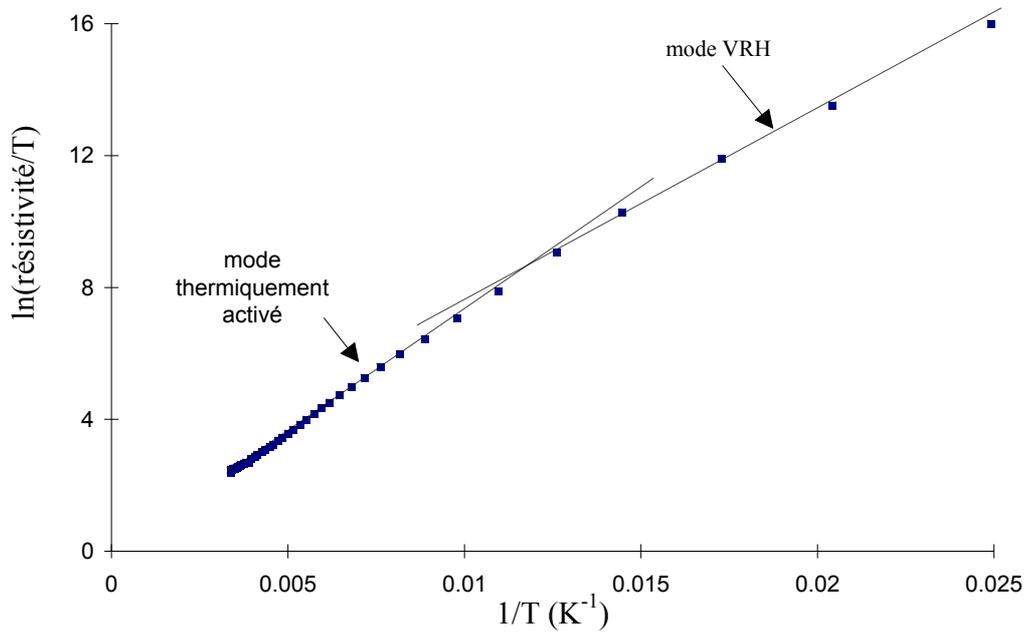


Figure II-2 : évolution de $\ln(\text{résistivité}/T)$ en fonction de $1/T$ pour $La_2NiO_{4.13}$. Le changement de régime est observé dans ce cas à 115 K.

II.1.2. Résistivité obtenue dans le domaine $70 \leq T(K) \leq 300$ en fonction de δ - Relation avec le diagramme de phase

Comme on peut le remarquer sur la Figure II-3, les courbes de résistivité sont à première vue toutes parallèles. Toutefois une anomalie doit être notée : en effet, dans le cas d'un semi-conducteur classique la résistivité diminue avec le nombre de porteurs de charges pour une température donnée. Or on peut noter que ce comportement n'est pas suivi dans le cas de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, notamment pour $\delta = 0.03, 0.08, 0.1$ où les courbes sont superposées, ainsi que pour $\delta = 0.135, 0.17$.

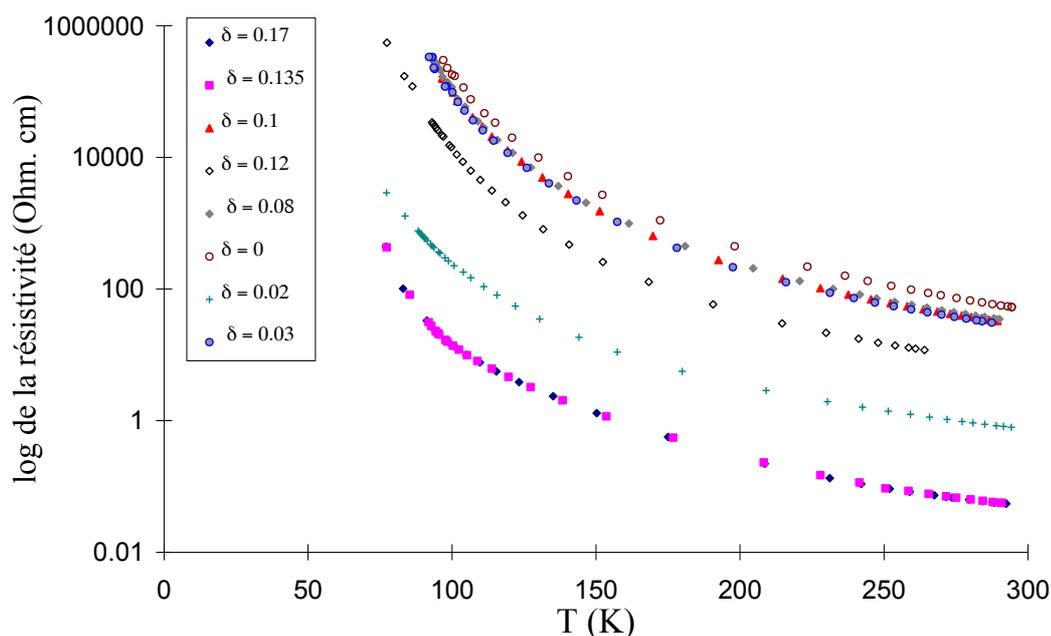


Figure II-3 : résistivité en fonction de la température obtenue dans le domaine de dopage $0.03 \leq \delta \leq 0.17$.

Pour mieux discerner ce comportement nous avons reporté les résistivités à 250 K en fonction de δ sur la figure II-4. Ces mesures ont été réalisées sur 3 échantillons différents dont le dopage en oxygène a été ajusté à la valeur souhaitée par recuits successifs sous Ar/H_2 (voir chapitre II). De ce fait, les sources d'erreurs ont été minimisées ; celles en ordonnée sont de ce fait négligeables dans la représentation qui nécessite une échelle logarithmique.

La résistivité n'évolue pas de façon continue avec le dopage en trous : ceci reflète les propriétés du diagramme de phase où les phénomènes de séparation de phase jouent un grand rôle dans l'évolution de la résistivité. En effet, dans les régions où le système présente une seule phase cristalline quadratique ou pseudo-quadratique ($0.06 < \delta < 0.08$ et $\delta > 0.10$), la résistivité est la plus faible, tandis que sur les limites de domaines de séparation de phase et au sein de ces domaines, les résistivités augmentent brutalement d'un facteur 1000. On voit que

le dopage n'a pas un effet simple sur la résistivité. Une connexion entre le pourcentage de phase quadratique ou orthorhombique en présence et la résistivité n'a pas révélée de relation simple entre structure et résistivité. Manifestement un autre facteur intervient.

Nous avons déjà observé au chapitre précédent, que l'intensité RPE avait un rapport direct avec le diagramme de phase. Le rapprochement avec les données de résistivité indique un effet direct du magnétisme sur le transport. Les régions 2 et 4 sont le siège de fluctuations ferromagnétiques d'origine structurale, responsables de raies de résonance larges ; elles ont un effet sur la diffusion des charges électroniques en diminuant leur mobilité.

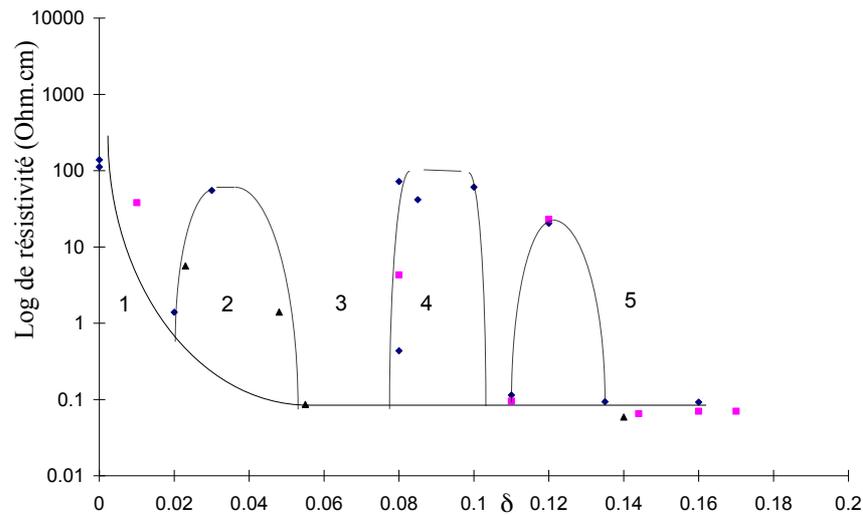


Figure II-4 : logarithme de la résistivité en fonction de δ obtenue sur frittés à 250 K. Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux. Les différents symboles se rapportent aux 3 échantillons utilisés.

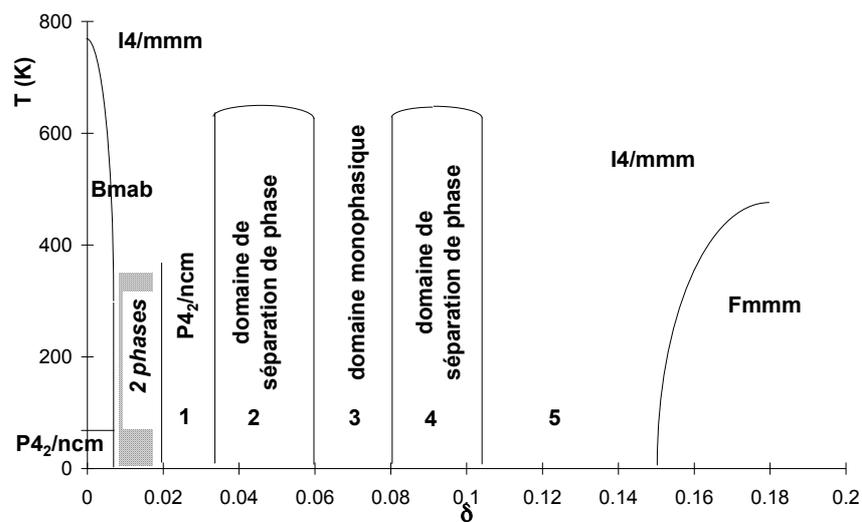


Figure II-5: diagramme de phase structural en fonction de δ .

Dans les régions 3 et 5, nous avons suggéré la présence de polarons magnétiques d'origine différente qui contribueraient à une faible résistivité. Ce régime de polaron magnétique a été trouvé dans des domaines où un ordre de spin et de charges a été observé^{13,14} avec une faible résistivité à température ambiante. Cette discussion suggère le rôle important des fluctuations magnétiques sur la diffusion des charges électroniques dans ce système.

II.1.3. Evolution thermique de la résistivité en fonction de delta

Comme nous avons vu précédemment, deux types de comportements sont observés à basse température. Nous avons remarqué que le changement de mode de conduction se fait à une température qui est fonction de δ . Les ajustements en utilisant ces deux modes sont excellents avec un facteur de reliabilité de 99.99%. Deux exemples de modélisation sont présentés sur les figures II-6 et II-7.

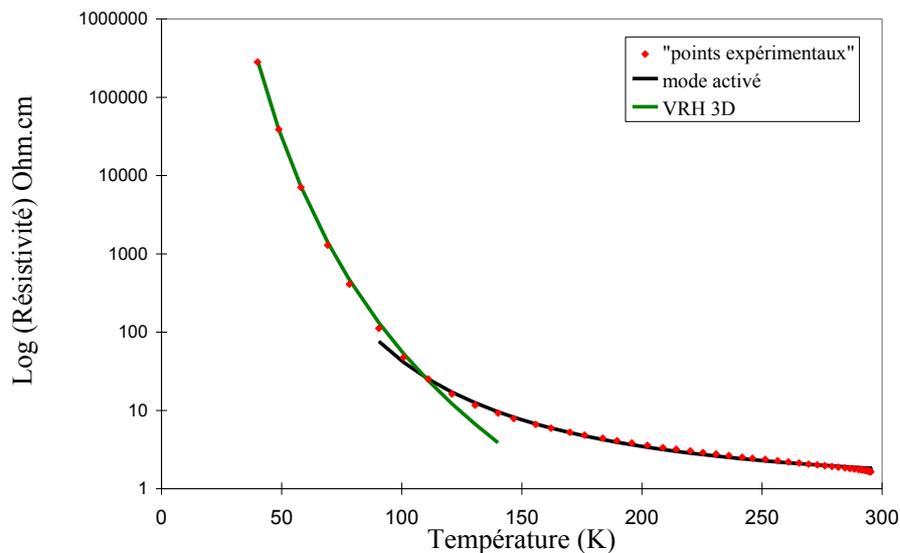


Figure II-6 : Modélisation de la résistivité obtenue pour un fritté avec $\delta = 0.13$. Le croisement des courbes se fait à 115 K. $E_a = 55.3$ meV.

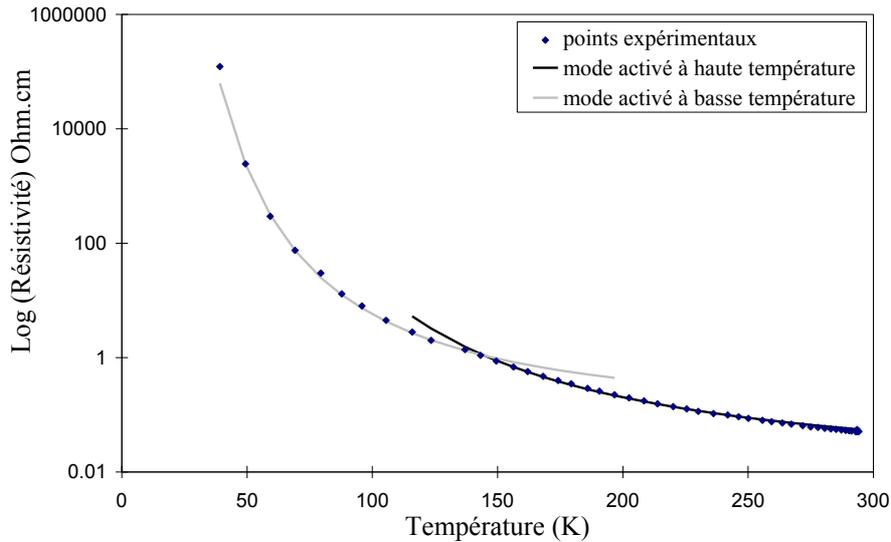


Figure II-7 : Modélisation de la résistivité obtenue pour le fritté $\text{La}_2\text{NiO}_{4.055}$. Deux modes activés sont obtenus avec un changement de régime à 140 K.

Comme on peut l'observer dans le premier cas, un mode thermiquement activé est suivi d'une conduction de type VRH 3D, tandis que deux modes activés successifs reproduisent parfaitement le comportement résistif du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.055}$. Ce comportement est observé dans plusieurs de nos échantillons et suit également le diagramme de phase : dans les zones dites de séparation de phase, deux modes activés seront observés (domaines 2 et 4). Sur la figure II-8 sont reportées les énergies d'activation obtenues lors de modélisation en mode thermiquement activé, tandis que la Figure II-9 présente les températures de changement de régime en fonction de δ comparées aux températures d'ordre magnétique de la littérature.

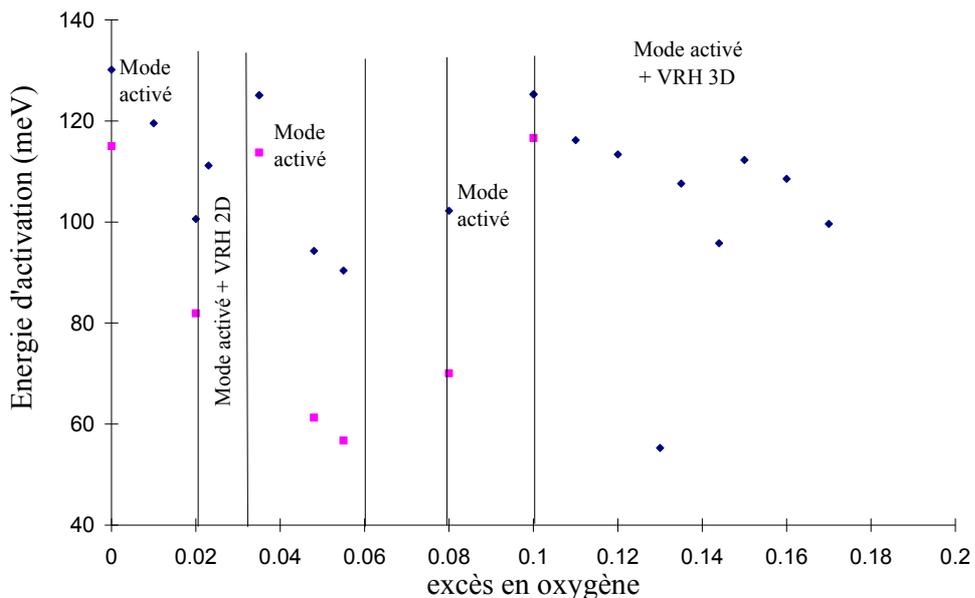


Figure II-8 : énergie d'activation en fonction de δ . Les énergies reportées correspondent aux composés ayant un ou deux modes thermiquement activés.

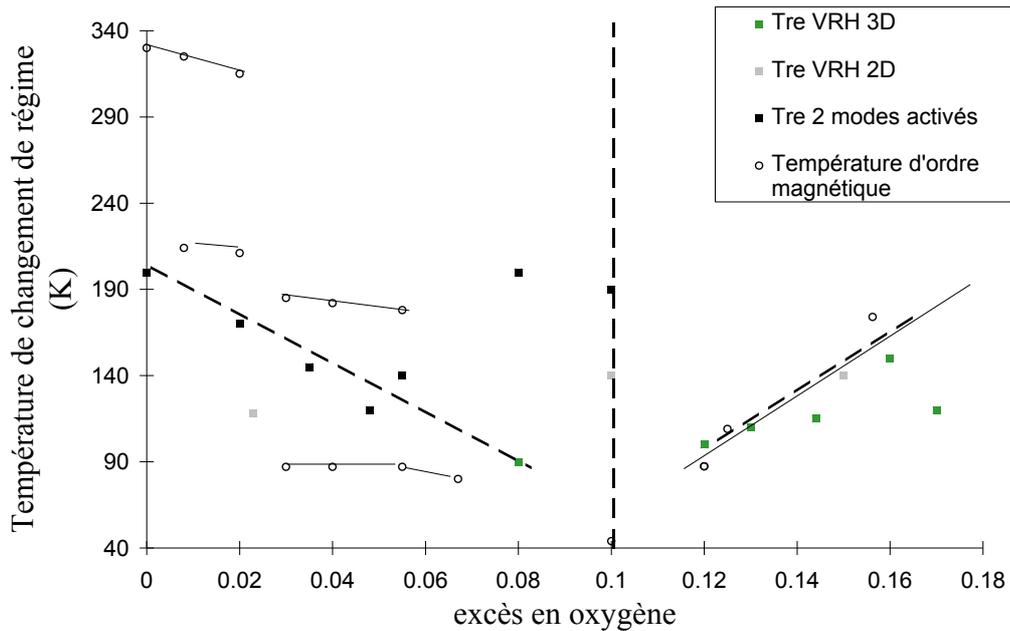


Figure II-9 : température de changement de régime de conduction en fonction de δ . Les températures reportées correspondent à la température de changement de régime. Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux.

On constate que la température de changement de régime suit remarquablement la température d'ordre magnétique (T_{ordre}). C'est vrai pour la limite du domaine VRH qui colle exactement à celle de la T_{ordre} quand $\delta > 0.10$. Notons qu'au passage de cette température, le transport passe d'un régime de sauts de barrières énergétiques à un régime de sauts par effet tunnel. Pour $\delta < 0.10$, la température de changement de régime suit une moyenne des températures d'ordre des domaines biphasés, elle marque un abaissement des barrières de sauts. On retrouve ici le rôle inhibiteur des fluctuations magnétiques sur le transport de charges.

L'ensemble de ces données montre une très forte *corrélation entre fluctuations magnétiques et transport de charges* qui n'avait pas encore été relevée dans ce composé. Cette corrélation explique les similitudes des diagrammes largeur de raie de résonance et résistivité en fonction de la concentration en trous. Dans le domaine stripe, on s'attendait à observer une augmentation de la résistivité à la température d'ordre. Or, il n'en est rien. Le transport est globalement effectué par effet tunnel dans ce régime. On peut penser que le transport est assuré par des charges non piégées sautant par effet tunnel à travers des domaines ordonnés ou bien au contraire que ce sont les murs de domaines qui sont mobiles et contribuent au transport.

II.1.4. Effet du dopage en zinc pour $\delta = 0$

La Figure II-10 présente les données de résistivité obtenues sur deux composés avec $\delta = 0$ mais avec 5% de zinc sur le site nickel dans un cas.

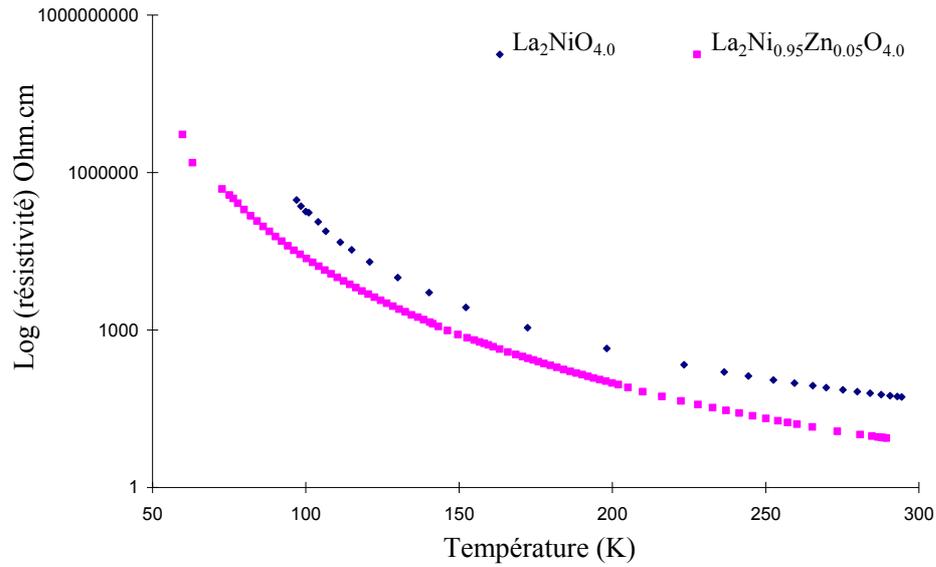


Figure II-10 : résistivité de deux composés ayant même $\delta (=0)$, l'un étant dopé avec 5% de zinc.

On peut voir aisément que l'introduction de zinc entraîne une augmentation de la conductivité. Il semble qu'elle agisse en supprimant les *centres diffuseurs* permettant une augmentation de la mobilité des espèces chargées, le zinc cassant les couplages antiferromagnétiques responsables de l'augmentation de la résistivité pour $\delta = 0$ sans zinc.

II.1.5. Evolution de la résistivité en fonction du pourcentage de zinc réel

La figure ci-dessous représente les courbes de résistivité en fonction du pourcentage de zinc substitué, avec un $\delta \neq 0.06$ identique pour ces quatre composés. Toutes les courbes présentent un mode activé puis un mode de conduction de type VRH à basse température.

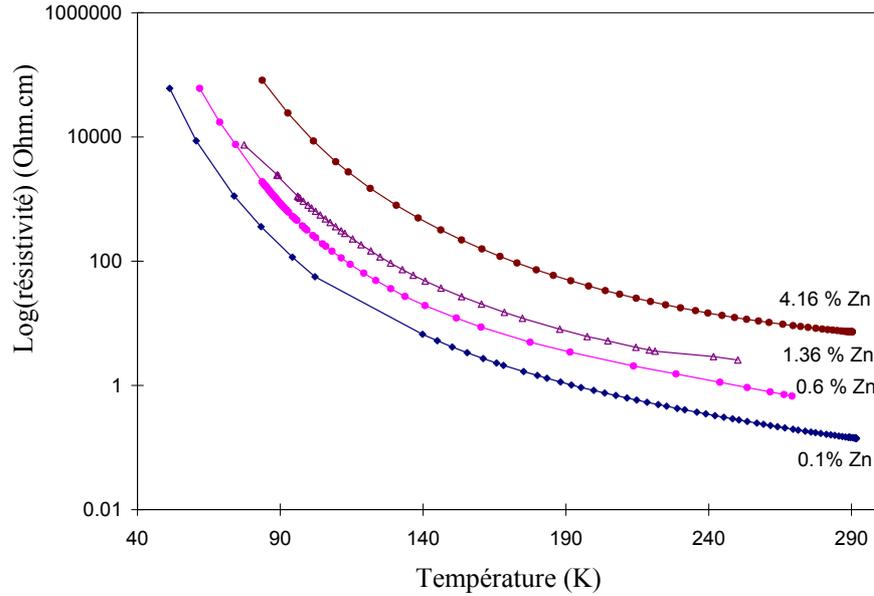


Figure II-11 : résistivité en fonction de la température pour différents pourcentages de zinc substitué sur le site nickel.

I.

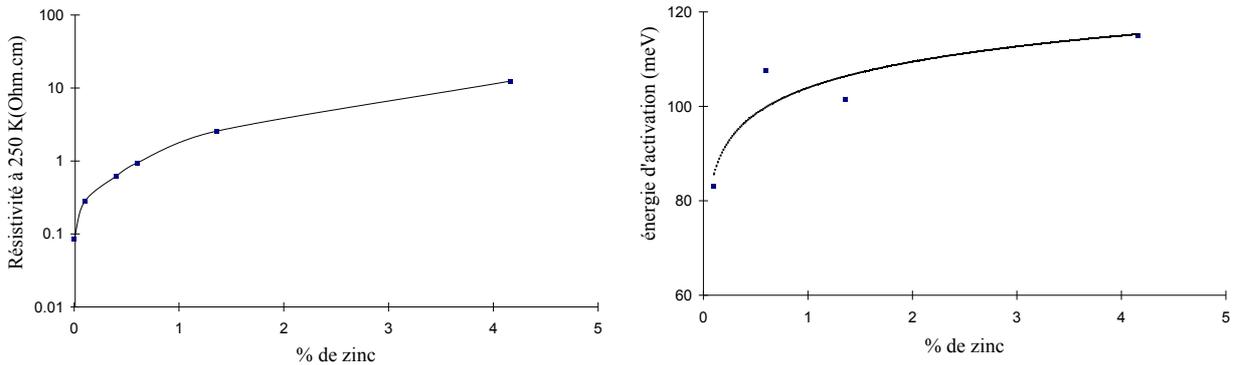


Figure II-12 : résistivité à 250 K et énergie d'activation en fonction du pourcentage de zinc à 250 K.

Des évolutions continues de la résistivité et de l'énergie d'activation sont obtenues en augmentant le taux de zinc inséré, le composé devenant de plus en plus résistif. Or dans ce domaine où $\delta = 0.06$, nous suggérons un ordre similaire à un ordre en stripes. Si nous considérons que le zinc ancre les murs de domaines, il est compréhensible que son insertion accroisse la résistivité, entraînant une augmentation de l'énergie d'activation.

II.2. Etude sur monocristal

Un monocristal plan (a,b) avec $\delta = 0.11$ a été étudié entre 20 et 1600 K. Les données obtenues sont présentées sur la figure II-13.

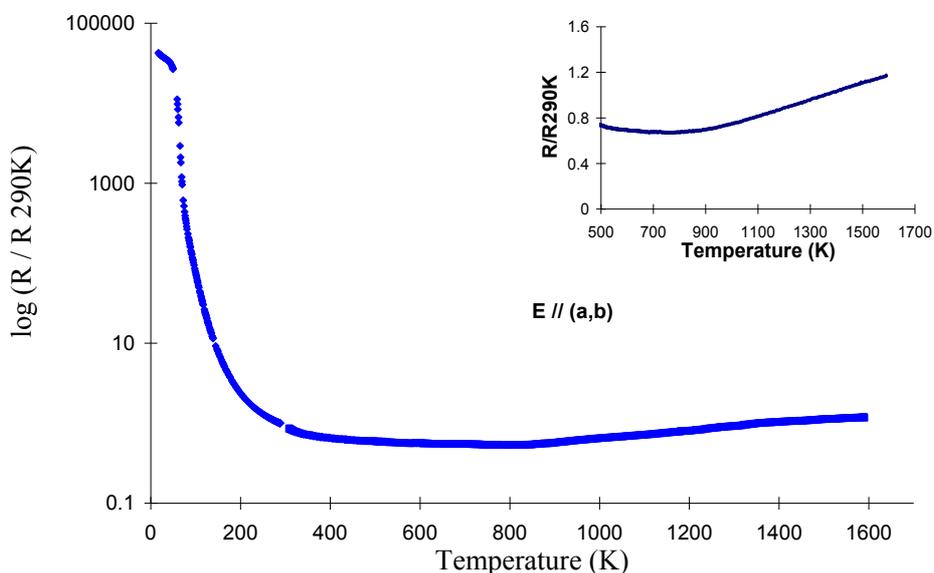


Figure II-13: résistance en fonction de la température sur un monocristal plan (a,b) avec $\delta = 0.11$. Dans l'encadré est présenté le comportement à haute température (échelle linéaire) où une remontée de résistance est observée.

Dans le domaine basse température ($T < 200$ K), la résistivité montre deux changements de pentes brutaux, l'un à 50 K et l'autre aux alentours de 85 K. Comme nous allons le voir, cette dernière température pourrait correspondre à une transition magnétique, telle que déjà observée en susceptibilité. Nous pensons que ce phénomène se superpose à un mode de conduction thermiquement activé. La soustraction de ce dernier permet de mieux observer cette transition.

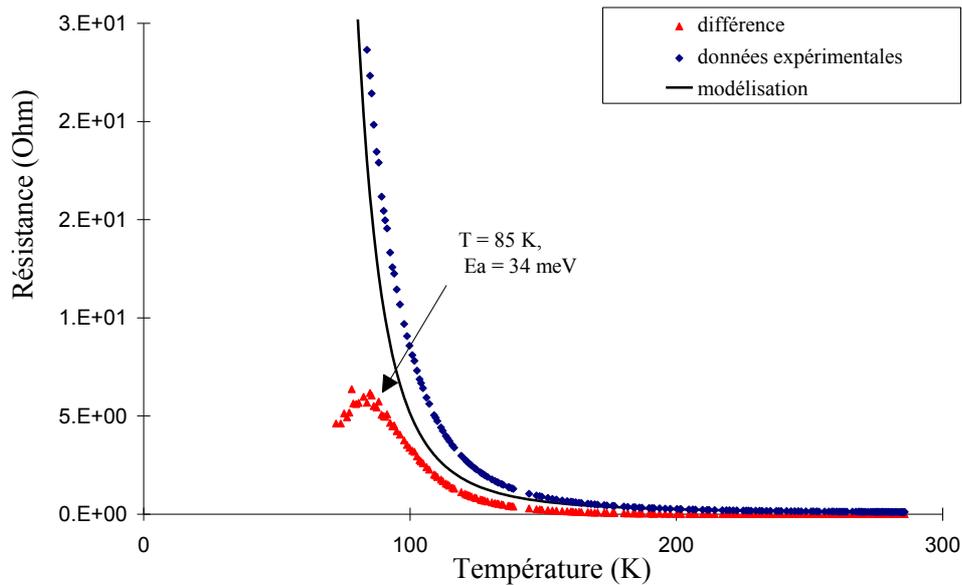


Figure II-14: résistance en fonction de la température pour le cristal plan (a,b) avec $\delta = 0.11$. Les losanges représentent les points expérimentaux, le trait plein la modélisation en mode thermiquement activé ajustée sur la partie 200-300 K, les triangles la différence données expérimentales - modélisation.

On remarque en effet que l'ajustement sur les valeurs mesurées pour $T > 200$ K décrit bien les résultats dans quasiment tout le domaine, sauf dans la région 80-170 K (figure II-14). L'excès de résistivité se situe dans le domaine où charges et spins s'ordonnent. On s'attendait à un effet plus important d'augmentation de la résistivité. Plusieurs explications sont possibles :

- *l'orientation cristalline n'était pas parfaite dans cette expérience.
- *la mise en ordre n'a été que partielle, laissant une partie des trous non piégés susceptible de court-circuiter la partie ordonnée.
- *les murs de domaines sont mobiles et c'est leur mouvement qui empêche de percevoir la mise en ordre des charges.

Des observations similaires mais plus claires ont été faites sur le composé $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ par Cheong et al.¹⁹ où une nette anomalie de résistivité correspond à l'ordre des charges. Les murs de domaines sont peut être ancrés par le strontium dans ce composé.

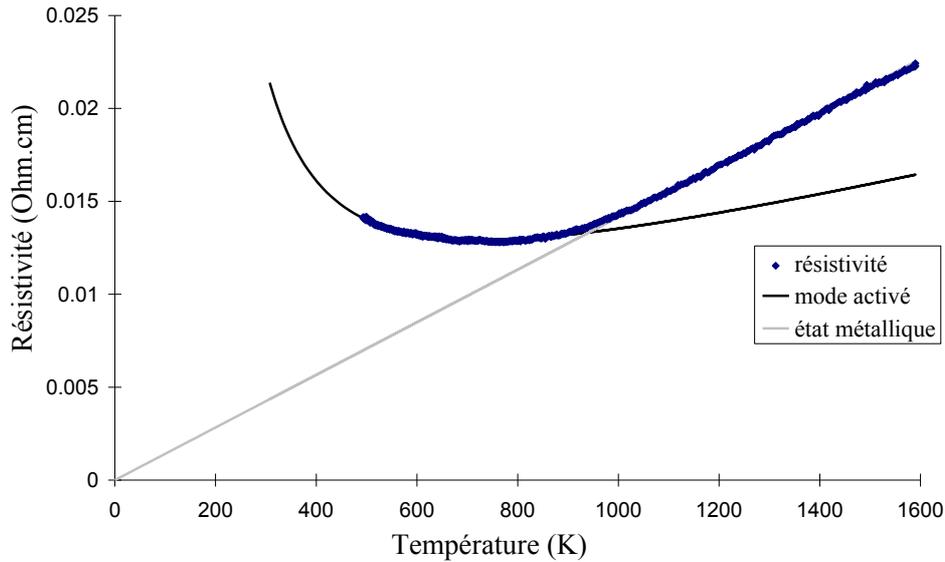


Figure II-15 : essai de modélisation du comportement à haute température.

La Figure II-15 présente la résistivité mesurée jusqu'à très haute température (1600 K).

Dans le domaine haute température, le système se décrit bien avec un modèle de type thermiquement activé jusqu'à 900 K avec une énergie d'activation de 63 meV légèrement plus faible que sur céramiques ; au-delà les données sont mieux décrites par un mode de conduction de type métallique où la résistivité suit la relation :

$$\rho(T) = \rho(900K) \left[\frac{T}{900} \right]$$

L'augmentation de la résistivité en fonction de la température est plus brutale ($\frac{d\rho}{dT} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$) que celle observée dans des métaux conventionnels ($\approx 10^{-7} - 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$). La nature de cette transition d'un état semi-conducteur à un état métallique est comme nous l'avons invoqué en introduction assez controversée.

La stoechiométrie en oxygène a été également suivie dans ce même domaine de température (voir Figure II-16).

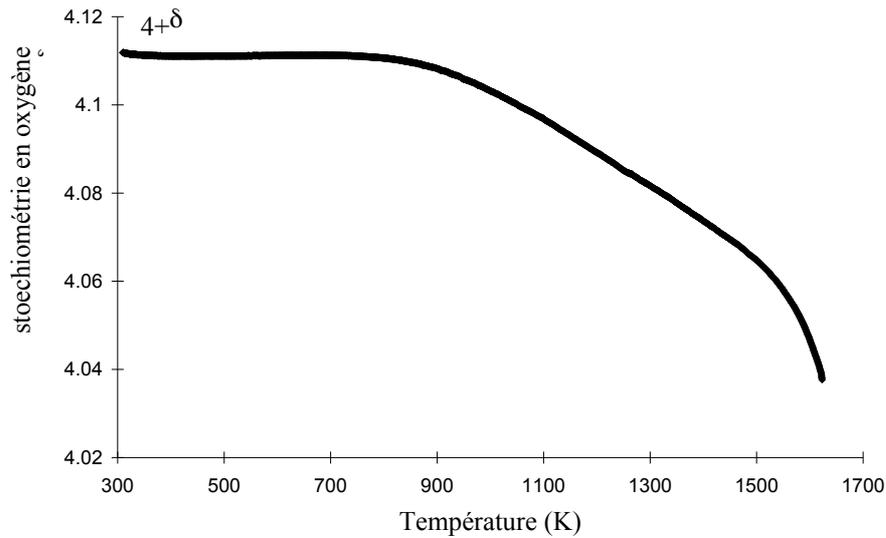


Figure II-16 : stoechiométrie en oxygène dans le domaine $300 \leq T(K) \leq 1700$ K obtenue par ATG.

Pour ne prendre en compte que les propriétés électroniques intrinsèques du composé, nous avons tenu compte de la variation en trous en fonction de la température pour calculer une conduction en mode activé en supposant une mobilité constante avec la température et la concentration de trous. Ces données sont présentées sur la figure II-17.

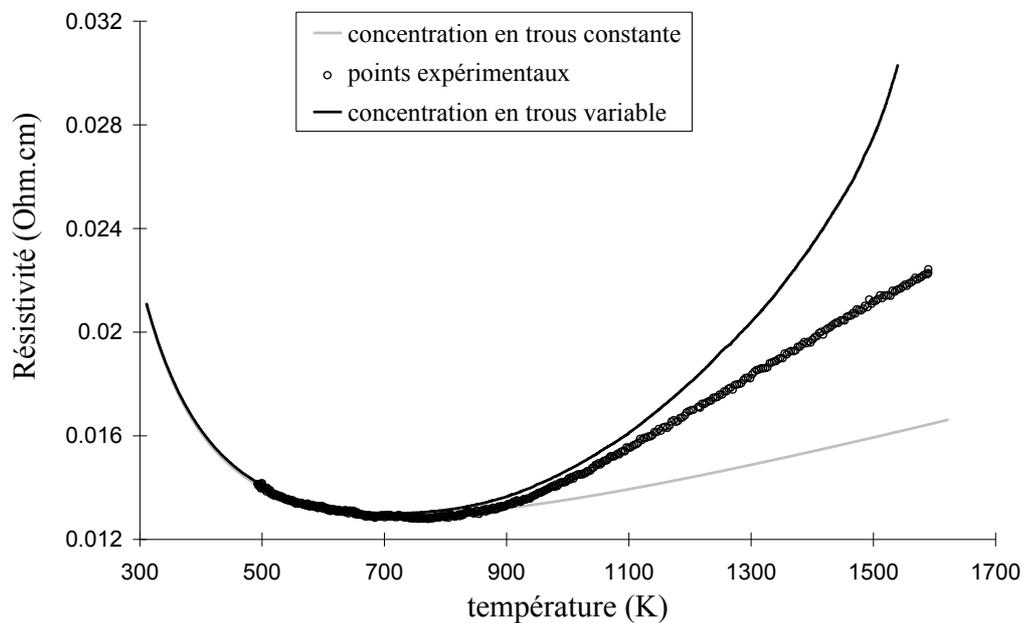


Figure II-17: résistivité en fonction de la température : les ronds représentent les points expérimentaux, la ligne en gris, le mode activé avec une concentration en trous constante, celle en noire, le mode activé avec une concentration variant avec la température.

Elles indiquent que le départ des trous par perte d'oxygène donnerait une résistivité supérieure à celle mesurée, inversement une concentration de trous constante n'explique pas mieux ces données.. Il apparaît donc que l'étonnante linéarité de la résistivité en fonction de la

température entre 900 et 1600 K n'est pas liée à la concentration de trous mais serait une caractéristique intrinsèque des plans NiO₂. Son extrapolation à température nulle donne une résistivité nulle (figure II-15). Ce comportement est semblable à celui observé dans les cuprates au-dessus de la température critique. Il faudrait alors en conclure que nous observons un état similaire à celui de l'état normal de ces composés à haute température.

Ainsi à une température inférieure à 650 K, les propriétés seraient liées à un polaron d'origine magnétique. Au-dessus, après la disparition du ferromagnétisme dans la phase quadratique de haute température (fermeture du gap de spin), le transport serait de type métallique, assuré par des polarons plus ou moins ordonnés. Cette propriété serait commune aux cuprates et aux nickelates.

III. Réflectivité infrarouge

La réflectivité infrarouge permet la caractérisation de tout système où le barycentre des charges positives est différent du barycentre des charges négatives ; elle permet en particulier de sonder les oscillations des particules chargées. On aura donc une connaissance concernant les plans où évoluent ces charges. L'évolution de la fréquence plasma en fonction du δ donnera quant à elle des informations sur le nombre de porteurs de charges, pouvant indiquer la température de localisation des charges. Dans nos composés, on observe une forte différence du niveau de réflectivité en fonction du dopage en oxygène et donc de la fréquence plasma. La Figure III-1 représente les réflectivités obtenues sur des frittés avec $\delta = 0.12$ et 0.16 .

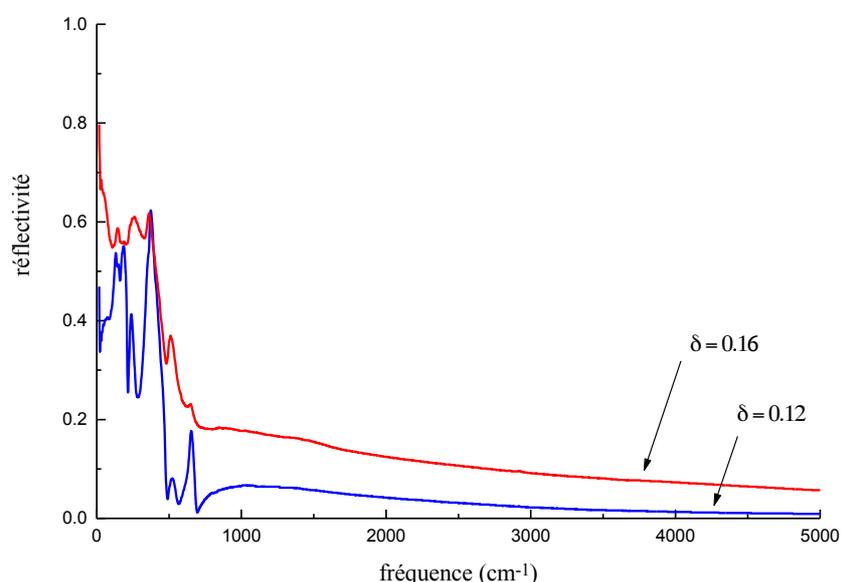


Figure III-1 : réflectivité obtenue sur deux frittés à température ambiante.

On voit clairement le fort écrantage des phonons par le plasmon dans le cas de $\delta = 0.16$ celui-ci étant amoindri dans le composé avec $\delta = 0.12$. Il est trivial d'en déduire que l'échantillon $\text{La}_2\text{NiO}_{4.16}$ est plus conducteur.

III.1. Etude d'un monocristal avec $\delta = 0.11$

Les spectres de réflectivité infrarouge obtenus sur un monocristal en fonction de la direction du champ électrique de l'onde électromagnétique infrarouge par rapport aux axes cristallins sont présentés Figure III-2. Un mode plasmon est observé dans le plan de base tandis que ce dernier est absent le long de la direction [001]. Ceci indique que les charges et surtout leurs mouvements sont situées dans le plan (a,b). Cette dernière observation renforce l'idée d'un matériau anisotrope, les corrélations électroniques entre plans étant beaucoup plus faibles que celles dans le plan. Ces observations avaient déjà faites par J.M. Bassat et al.²

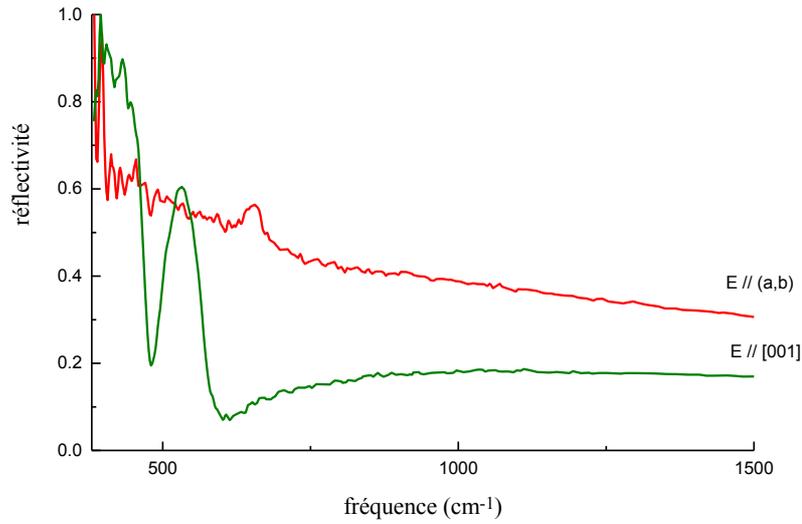


Figure III-2 : spectres de réflectivité infrarouge en fonction de la direction du champ électrique avec les axes cristallins, à 300 K sur un monocristal $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$.

Un cristal taillé parallèlement au plan (a,b) de $\delta = 0.11$ a été étudié en réflectivité infrarouge entre 20 et 7000cm^{-1} de 300 à 4 K. On s'attend à observer des phénomènes d'ordre de charges à une température proche de 220 K qui ont déjà été notés par diffraction de neutrons¹⁷ dans le cas du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.133}$. Katsufuji et al.²⁰ ont observé dans le cas du composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, un ordre de charges à 240 K dont la signature en conductivité optique est le dédoublement d'un phonon optique E_u situé à 354cm^{-1} (mode de flexion de Ni-O), attribué à un abaissement de la symétrie cristalline de nature polaronique. Leur interprétation laisse entendre l'influence des stripes polaroniques dans le plan de base en dessous de la température d'ordre des charges. Si un gap existe dans notre matériau avec $\delta = 0.11$, sa signature sera une augmentation de la réflectivité à basse fréquence.

La figure III-3 représente les données de réflectivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour un monocristal $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$ avec le champ électrique parallèle au plan (a,b). Les spectres de réflectivité ont été fittés par un modèle à 4 paramètres*. Ce modèle fait intervenir des amortissements sur les modes optiques transversaux et longitudinaux. Cette relation généralisée au cas de plusieurs oscillateurs^{21,22} s'écrit :

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_\infty} = \prod_j \frac{\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj}\omega}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}\omega}$$

Comme on peut l'observer sur la figure III-5, ce modèle donne de bons résultats.

L'évolution en température de la fréquence plasma est représentée sur la Figure III-6.

* les paramètres des "fits" sont indiqués dans l'annexe 4.

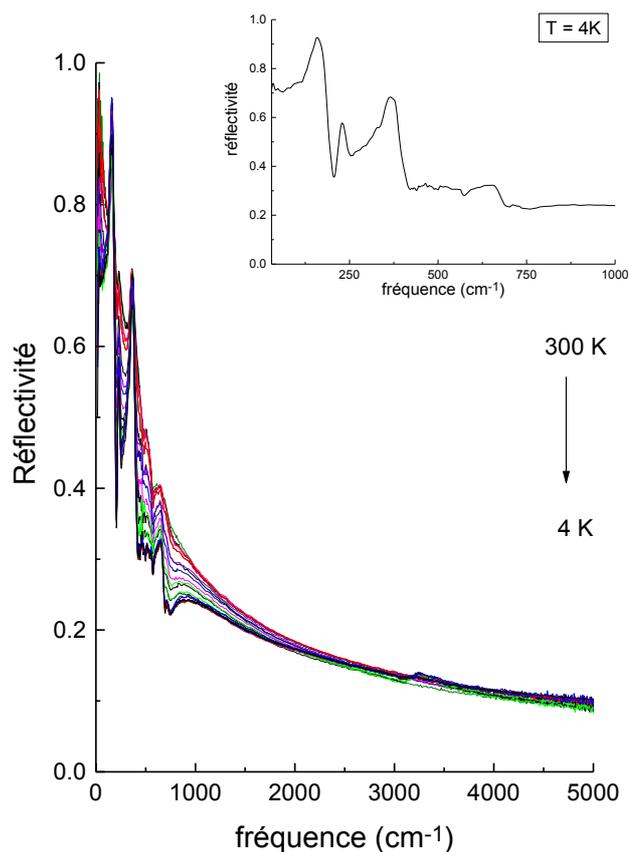


Figure III-3 : spectres de réflectivité infrarouge pour des températures variant de 300 à 4 K obtenus pour un plan (a,b) avec $\delta = 0.11$. Dans l'encadré, spectre de réflectivité obtenu à 4 K.

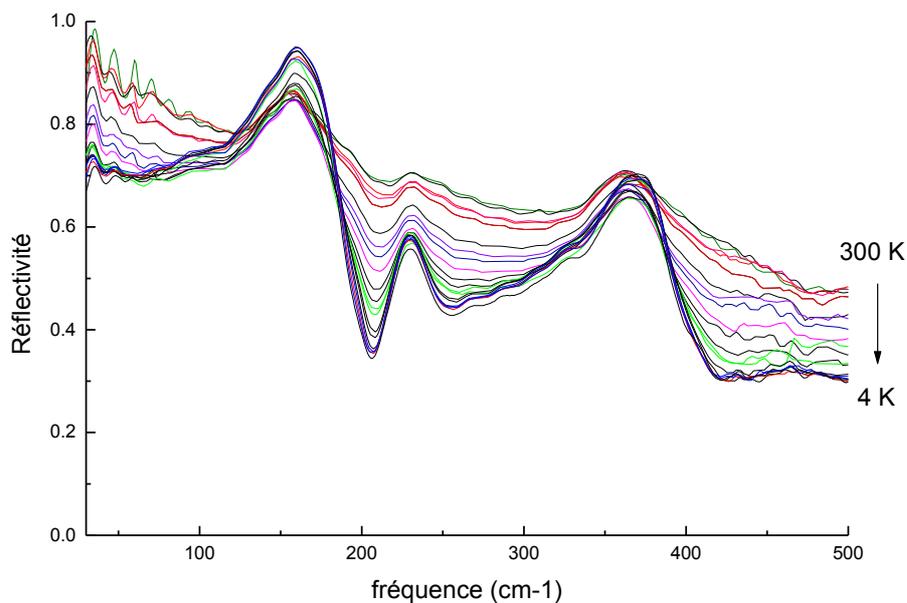


Figure III-4 : spectres de réflectivité montrant la diminution de la composante plasma à basse fréquence. En-dessous de 150 K, les spectres ne sont plus que très peu dépendants de la température

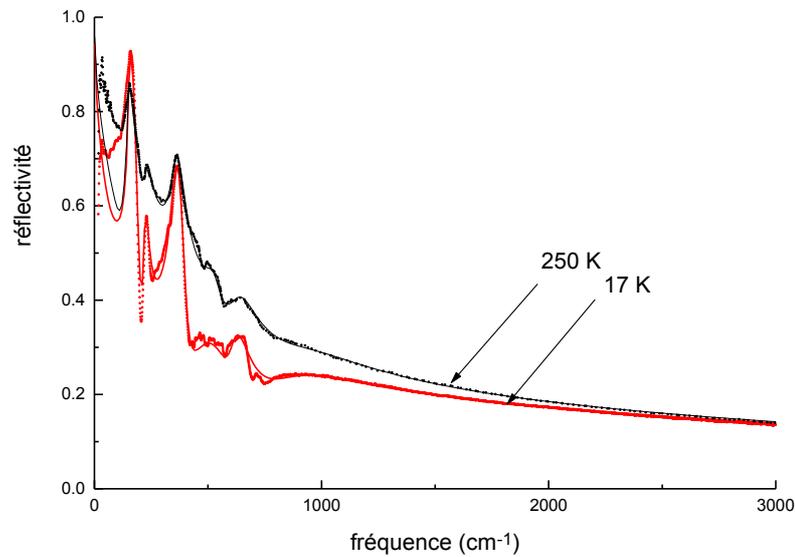
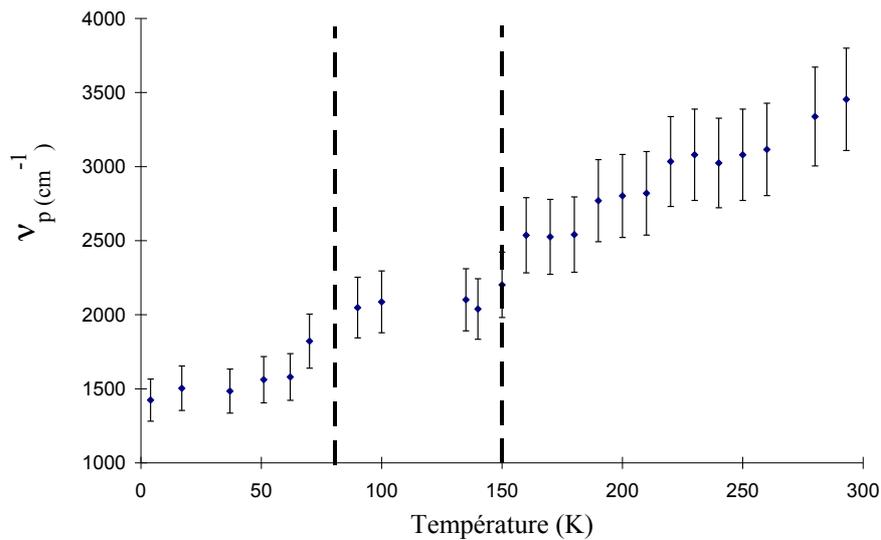


Figure III-5 : spectres de réflectivité obtenus à 250 et 17 K pour un plan (a,b) avec $\delta = 0.11$. En pointillés, sont



représentés les points expérimentaux, en trait continu, l'ajustement par le modèle à 4 paramètres.

Figure III-6 : évolution de la fréquence plasma en fonction de la température pour un plan(a,b) avec $\delta = 0.11$. Les pointillés permettent de séparer deux modes de comportements distincts du plasmon.

Par diminution de la température, la contribution du plasmon devient moins importante, permettant une meilleure définition des phonons. A basse température le composé devient isolant : en effet, à très basse fréquence, la réflectivité tend vers un palier (voir encadré). On observe à très basse fréquence l'apparition d'un mode aux alentours de 90 cm^{-1} à

140 K en même temps qu'un moindre écrantage des phonons, montrant donc une diminution brusque de la fréquence plasma, correspondant à une perte de 36% de la contribution des porteurs de charges (voir figures III-4 et III-6). Ceci peut être le signe d'un gap de charges à une température proche ou supérieure à 150 K, en-dessous duquel les charges sont ordonnées. Au-dessus de cette température, l'ensemble des spectres se décrit bien par un ensemble phonons + plasmon, en-dessous de cette température la partie basse fréquence ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) des spectres ne présente pas de signature de plasma, tandis que la partie haute fréquence ne peut se décrire sans contribution des porteurs de charges. De fait, le plasmon décrit bien le comportement des charges au sein de l'échantillon au-dessus de 150 K. En-deçà, elle modélise le comportement des charges non ordonnées au-dessus de 300 cm^{-1} . Une deuxième anomalie de la fréquence située aux alentours de 80 K peut être corrélée à un ordre combiné des spins et des charges.

La conductivité optique obtenue à partir des spectres de réflectivité est présentée sur la Figure III-7.

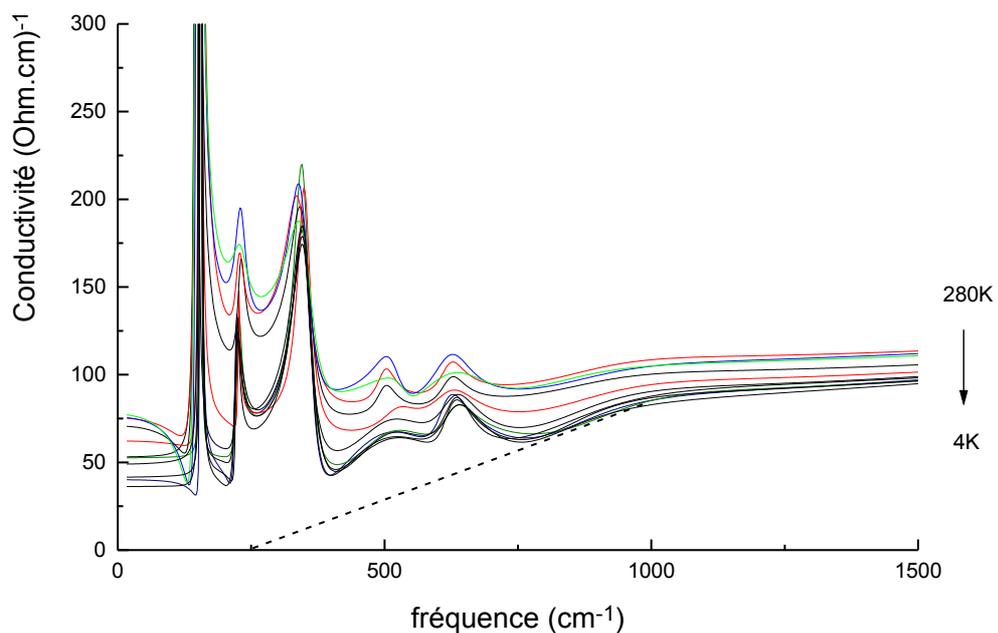


Figure III-7 : conductivité optique en fonction de la fréquence entre 280 et 4 K pour un plan (a,b) avec $\delta = 0.11$. La ligne en pointillés indique l'extrapolation de la partie linéaire vers l'abscisse pour $\sigma(\omega) = 0$. Le modèle utilisé décrit mal les données expérimentales en-dessous de 150 K, ce qui fausse les valeurs de conductivité à basse fréquence.

L'ouverture d'un gap de charges est également observée dans les spectres de conductivité optique. En extrapolant à $\sigma(\omega) = 0$, la partie linéaire situé entre $800-900 \text{ cm}^{-1}$, provenant de la contribution polaronique à haute fréquence de manière analogue à Katsufuji,²⁰ on obtient une estimation du gap de charges. L'évolution en température de ce gap de charges est représentée figure III-8.

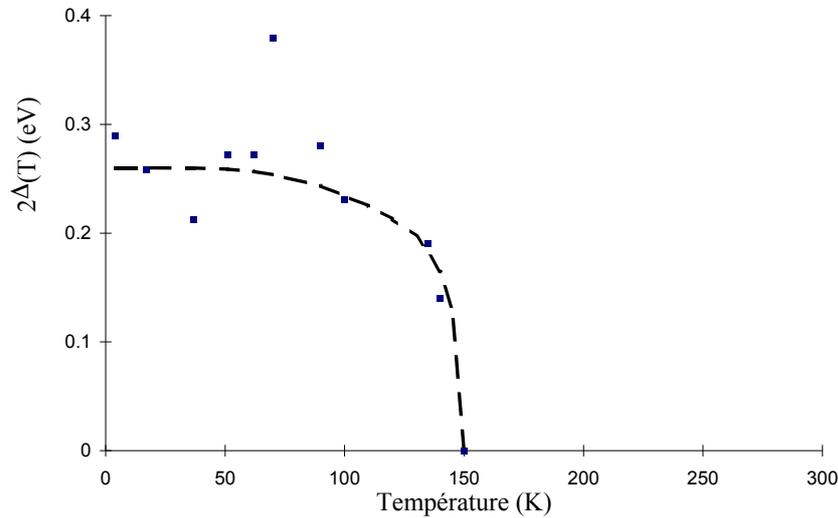


Figure III-8 : gap de charges en fonction de la température. Les points expérimentaux sont représentés par des carrés, les pointillés sont une modélisation type BCS.

Le gap de charges a une valeur de 0.26 eV à 4 K. Cette valeur est identique à celle obtenue dans le cas du composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Ce dernier suit une évolution en température qui suit une fonction de type BCS prévue par Overhauser^{23,24} dans le cas des ondes de densité de charges, mais avec une grande valeur du rapport $2\Delta(T=0)/k_B T_0 \sim 20$ au lieu de 3.5 théorique, la température d'ordre des charges étant de $T_o = 150 \text{ K}$. Cette valeur implique que le gap de charges dans la phase ordonnée est affectée par des effets de corrélations électroniques.

Nous avons montré la présence d'un ordre des charges à 150 K pour le composé $\delta = 0.11$, alors que cette température est de 220 K pour $\delta = 0.133$. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Chen et al.,²⁵ Sachan et al.,²⁶ Tranquada et al.²⁷. L'ensemble des données concernant les températures d'ordre est présenté sur la figure 3-9. Comme on peut le voir ces dernières varient linéairement en fonction du nombre de trous. On peut souligner qu'une température d'ordre des charges de 150 K est obtenue pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ avec $x = 0.22$: ceci implique que la présence d'un ordre des charges et des spins est indépendante de l'origine des trous mais dépendante uniquement de la présence de trous dans les plans NiO_2 . Les phénomènes d'ordres observés sont une propriété intrinsèque des plans NiO_2 .

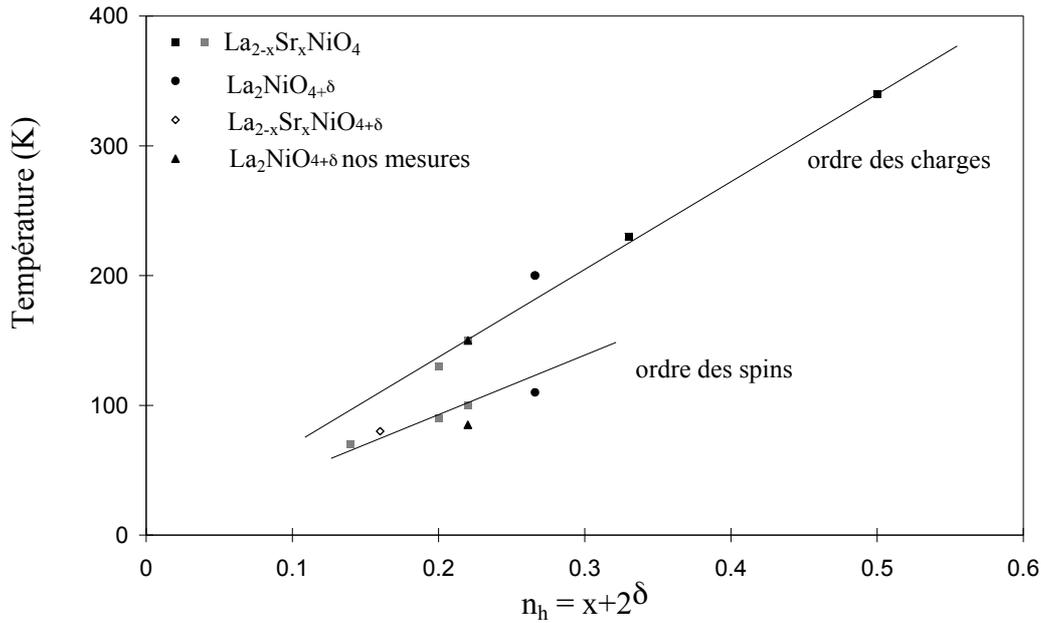


Figure III-9 : températures d'ordre des charges et des spins en fonction du nombre de trous.

III.2. Modèle polaronique

Les bandes observées dans l'infrarouge moyen dans les oxydes conducteurs et supraconducteurs sont attribuées d'une façon générale à une signature polaronique.^{28,29,30,31,32} Nos composés présentent un ordre de charges à basse température, c'est à dire que les charges sont localisées. A plus haute température, elles se délocalisent pour devenir des polarons itinérants. L'infrarouge lointain permet d'identifier des déformations de réseau impliquant le piègeage de charges. La signature d'une localisation de polarons est la diminution de la fréquence plasma.

Le gap de charges situé à 150 K pour $\delta = 0.11$, indique une localisation de polarons, les stripes pouvant être considérées comme des bandes de polarons, avec la présence de grands polarons selon la direction $[110]$ et de petits polarons selon $[1\bar{1}0]$.

IV. Conclusion

Comme nous l'avons observé au cours de la première partie de ce chapitre, il est impossible d'expliquer les propriétés de transport activées par un modèle simple. En effet, la résistivité ne varie pas de façon continue avec le dopage comme dans un semi-conducteur classique où les trous sont répartis de façon homogène. L'évolution de la résistivité à 250 K en fonction de δ indique qu'il y a des discontinuités pouvant s'expliquer par le diagramme de phase et que nous avons mis en relation avec les caractéristiques magnétiques du système. Nous avançons en particulier que les fluctuations magnétiques jouent un rôle important sur le

transport de charges et diffèrent selon la composition. Là où les résistivités sont faibles, c'est à dire dans les domaines monophasés de structure moyenne quadratique, la composante ferromagnétique formerait un polaron de spin. Dans le cas où les résistivités sont les plus élevées, les composés se situent à la limite ou dans le domaine de séparation de phase où l'origine de la composante ferromagnétique est due aux interactions de superéchange antisymétriques Dzyaloshinski-Morya. Un des faits remarquables est l'évolution des températures de changement de régime du mode de conduction, dont le comportement est similaire aux températures d'ordre magnétique. Ceci renforce l'idée que les fluctuations magnétiques auraient un rôle direct sur les propriétés électroniques. Pour $\delta > 0.10$, l'ordre des charges semble avoir peu d'effets sur le mode de conduction en continu ; seul l'ordre combiné des spins et des charges en bandes conditionnent le changement de régime. L'insertion de zinc agit sur la structure des murs de domaines en les ancrant, augmentant de ce fait la résistivité par insertion de zinc.

La combinaison des données infrarouge et de résistivité sur le monocristal plan (a,b) avec $\delta = 0.11$, nous a permis de montrer la présence d'un gap de charges de 0.26 eV à 150 K suivi d'une température d'ordre de spins à 85 K qui corrobore les données obtenues en susceptibilité magnétique et en diffraction neutronique.

Nous avons également montré que le système se comporte à haute température ($T > 900$ K) comme un système métallique ressemblant aux cuprates ($\rho \sim T$ de 0 à très haute température) lorsque la température dépasse le seuil où le ferromagnétisme disparaît (gap de spin à 650 K). Cette propriété paraît intrinsèque aux plans NiO_2 .

Références

- 1 D.J. Buttrey, J.M. Honig, C.N. Rao, J. Sol. Stat. Chem. **64**, 287-295 (1986)
- 2 J.M. Bassat, P. Odier, F. Gervais, Phys. Rev. B **35**, 7126 (1987)
- 3 P. Ganguly, C.N.R. Rao, Mat. Res. Bull. **8**, 405 (1973)
- 4 J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull. **8**, 423 (1973)
- 5 C. Allançon, thèse (1995)
- 6 Jhans, D. Kim, R.J. Rasmussen, J.M. Honig, Phys. Rev. B **54**, 11224 (1996)
- 7 J.M. Bassat, P. Odier, J.P. Loup, J. Sol. Stat. Chem. **110**, 124 (1994)
- 8 J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.R. Richards, D.G. Hinks, Phys. Rev. B **40**, 2187 (1989)
- 9 J.B. Goodenough, S. Ramasesha, Mater. Res. Bull. **17**, 383 (1982)
- 10 R.R. Schartman, J.M. Honig, Mater. Res. Bull. **24**, 671 (1989)
- 11 C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951)
- 12 J. Zaanen, P.B. Littlewood, Phys.Rev.B **50**, 7222 (1994)
- 13 J.M. Tranquada, Ferroelectrics, **177**, 43 (1996)
- 14 J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev. B **54**, 12318 (1996)
- 15 N.F. Mott, Metal-insulator Transitions. Taylor and Francis, London (1974)
- 16 P.A. Cox, Transition Metal Oxides, Oxford Science Publications (1992)
- 17 J.M. Tranquada, P. Wochner, A.R. Moodenaugh, D.J. Buttrey, Phys. Rev. B **55**, 6113 (1997)
- 18 K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, Y. Endoh, S. Hosoya, Physica C **221**, 335 (1994)
- 19 S-W. Cheong, C.H. Chen, H.Y. Hwang, B. Batlogg, L.W. RuppJr., A.S. Cooper, Phys. B, **199-200**, 659 (1994)
- 20 T. Katsufuji, T. Tanabe, T. Ishikawa, T. Arima, Y. Tokura, Phys. Rev. B **54**, 14230 (1996)
- 21 T. Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan **16**, 1298 (1961)
- 22 F. Gervais, B. Piriou, J. Phys. C Solid State Phys. **7**, 2374 (1974)
- 23 A.W. Overhauser, Phys. Rev. **128**, 1437 (1962)
- 24 A.W. Overhauser, Phys. Rev. **167**, 691 (1968)
- 25 C. H. Chen, S. -W. Cheong, A.S. Cooper, Phys.Rev.Lett. **71**, 2461 (1993)
- 26 V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, G. Shirane, Phys. Rev. B **51**, 12742 (1995)
- 27 J.M. Tranquada, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, V. Sachan, Phys. Rev. B **52**, 3581 (1995)
- 28 P. Calvani, M. Capizzi, S. Lupi, P. Maselli, A. Paolone, P. Roy, Phys. Rev. B **53**, 2756 (1996)
- 29 D.M. Eagles, R.P.S.M. Lobo, F. Gervais, Phys. Rev. B **52**, 6440 (1995)
- 30 Y. Yagil, E.K.H. Salje, Physica C **256**, 205 (1996)

- 31 J.P. Falk, A. Levy, M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, Phys. Rev. B **48**, 4043 (1993)
- 32 X.X Bi, P.C. Eklund, J.M. Honig, Phys. Rev. B **48**, 3470 (1993)

Chapitre IV : Propriétés électroniques

I. Introduction	122
II. Résistivité.....	124
II.1. Etude sur polycristaux.....	124
II.1.1. Allure générale	124
II.1.2. Résistivité obtenue dans le domaine $70 \leq T(K) \leq 300$ en fonction de δ - Relation avec le diagramme de phase	126
II.1.3. Evolution thermique de la résistivité en fonction de delta	128
II.1.4. Effet du dopage en zinc pour $\delta = 0$	130
II.1.5. Evolution de la résistivité en fonction du pourcentage de zinc réel.....	131
II.2. Etude sur monocristal	133
III. Réflectivité infrarouge	138
III.1. Etude d'un monocristal avec $\delta = 0.11$.....	138
III.2. Modèle polaronique.....	144
IV. Conclusion	144

Conclusion

Le but de ce travail était la compréhension de l'état normal des oxydes conducteurs noirs, au-dessus de T_c quand ils sont supraconducteurs. Nous avons focalisé notre étude sur les liens possibles entre magnétisme et transport dans un cas particulier du nickelate de lanthane, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

La maîtrise de l'élaboration des poudres et des cristaux ainsi que le contrôle de la stoechiométrie se sont avérés être des paramètres essentiels pour l'étude du nickelate de lanthane.

Le dopage en oxygène est un ingrédient capital. Or dans un système électronique fortement corrélé comme le nickelate, des séparations de phases électroniques sont attendues et le dopage risque d'être non homogène.

Il était donc essentiel de reconsidérer le diagramme de phase sur poudre et d'établir un lien avec les propriétés physiques. Ceci a été fait et nous avons pu ainsi délimiter la limite haute température des lignes de séparation de phase autour de 650 K. Il est remarquable d'observer dans ce composé des phénomènes de séparations de phases macroscopiques qui semblent reproduire les structures microscopiques induites par la mise en ordre de charges et de spins.

Nous avons mis en évidence pour la première fois, des signaux de résonance qui sont intrinsèques au nickelate et liés à la présence d'un ferromagnétisme faible dans le matériau. Nous avons étudiés systématiquement leur évolution avec le dopage. Nous avons pu ainsi établir un diagramme magnétique qui est lié directement avec le diagramme structural. Par ailleurs, nous avons étudié la résistivité du nickelate en fonction du dopage sur céramiques. Curieusement, le diagramme résistivité en fonction de δ dégage les mêmes domaines que pour le diagramme de phase structural. Il est établi donc un lien très fort entre la structure, le magnétisme et les propriétés de transport. Il a été observé que les composés ayant des résonances magnétiques intenses sont les plus résistifs et se situent dans des domaines de séparation de phase. Il ressort donc que les fluctuations magnétiques s'opposent donc au transport de charges.

A partir des différents diagrammes, nous avons pu établir qu'il existait deux origines différentes à cette composante ferromagnétique suivant la concentration en trous, l'une structurale, l'autre dynamique. La première résulte d'interactions de superéchanges antisymétriques de Dzyaloshinski-Morya. Elle est observée dans les composés ayant des dopages en oxygène compris entre $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0.035 \leq \delta < 0.06$, $0.08 < \delta \leq 0.10$. La seconde découle d'interactions de superéchanges ferromagnétiques entre spins Ni via un trou situé dans la bande O_{2p} de l'oxygène, et forme alors des polarons magnétiques. Ce type d'interaction

sera observé pour des dopages en oxygènes compris entre $0.06 \leq \delta \leq 0.08$ et pour $\delta > 0.10$ en liaison avec une structure moyenne quadratique (I4/mmm).

Nous avons pu confirmer les données obtenus par neutrons par différents auteurs concernant la présence d'ordre de charges et de spins pour $\delta > 0.10$, par des mesures macroscopiques (résistivité et susceptibilité) et microscopiques (utilisation de deux spectroscopies : résonance magnétique et réflectivité infrarouge).

La disparition du signal de résonance et la chute de la susceptibilité à la même température ($T = 650$ K) quelque soit la concentration en trous, ainsi qu'un effet thermique et une transition structurale ont permis de comprendre que ces anomalies résultent de la disparition de la composante ferromagnétique. Par mesure de résistivité à haute température ($T > 900$ K) sur un monocristal avec $\delta = 0.11$, un comportement de type métallique a été mis en évidence comparable à celui des cuprates supraconducteurs à haut T_c . La résistivité est proportionnelle à la température de 900 à 1600 K et s'extrapole à 0 à $T = 0$ K. Ce comportement de type métallique est associée à la disparition de la composante ferromagnétique, et est partiellement masqué sur céramique.

Il apparaît donc qu'à basse température, le système est principalement constitué de polarons magnétiques, tandis qu'à haute température ($T > 650$ K), le système présente probablement des polarons mais non magnétiques. Le degré d'ordre de ces polarons reste sans réponse pour le moment mais leurs propriétés doivent être en mesure d'expliquer la linéarité de la résistivité avec la température dans un domaine de température extrêmement vaste.

Dans l'avenir, il serait fort intéressant de réaliser des mesures de résistivité sous champ sur monocristaux à basse température pour $\delta > 0.10$. Ceci permettrait de sonder les propriétés du domaine stripes et notamment d'observer l'influence du mouvement des murs de domaines sur les propriétés de transport. On pourrait alors peut être avoir une idée de l'extension des polarons. Une autre suggestion serait de réaliser des mesures de conductivité à haute température sur cristal selon la direction c afin de les comparer aux données présentées pour le plan (a,b) dans le quatrième chapitre. Selon nos résultats un comportement isolant devrait être observé.

Au niveau magnétique, des expériences de résonance sur film serait fort utile, car la maîtrise de la géométrie permettrait de calculer correctement l'influence du champ démagnétisant. De plus, les perturbations du signal liées au facteur Q de la cavité seraient limitées du fait de l'épaisseur des films : on aurait alors un signal de résonance plus facilement observable. Mais un des problèmes majeurs à ce type d'étude, sera le choix du support pour déposer les films. De la résonance nucléaire quadripolaire (RQN) du lanthane permettrait une étude de la structure locale du composé qui serait fort utile, vue l'influence de la structure sur les propriétés physiques. La RMN de O^{17} à basse et haute température permettrait peut être d'appréhender également les propriétés polaroniques de ces composés.