



**HAL**  
open science

# Synthèse et études de cuprates de basse dimensionnalité à propriétés thermiques fortement anisotropes

Dalila Bounoua

► **To cite this version:**

Dalila Bounoua. Synthèse et études de cuprates de basse dimensionnalité à propriétés thermiques fortement anisotropes. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS502 . tel-01865818

**HAL Id: tel-01865818**

**<https://theses.hal.science/tel-01865818>**

Submitted on 2 Sep 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.

# Synthèse et études de cuprates de basse dimensionnalité à propriétés thermiques fortement anisotropes

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à Université Paris-Sud

École doctorale n°571 : Molécules, Matériaux,  
Instrumentation et Biosystèmes

Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 12 décembre 2017, par :

**Dalila Bounoua**

Composition du Jury :

Pr. Philippe Mendels Professeur, Laboratoire de Physique du Solide Université Paris-Sud, Orsay	Président
Dr. Etienne Janod Directeur de Recherche, Institut des Matériaux Jean Rouxel Université de Nantes, Nantes	Rapporteur
Dr. Matteo D'Astuto Chargé de Recherche, Institut Néel Grenoble	Rapporteur
Dr. Christian Heß Chargé de Recherche, Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresde	Examineur
Dr. Romuald Saint-Martin Ingénieur d'Etudes, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud, Orsay	Examineur
Pr. Loreynne Pinsard-Gaudart, Professeur, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud, Orsay	Directrice de thèse
Dr. Sylvain Petit Ingénieur Chercheur, Laboratoire Léon Brillouin Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives Saclay	Invité
Dr. Eric Eliot Ingénieur Chercheur, Laboratoire Léon Brillouin Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives Saclay	Invité





# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>5</b>
1.1 Systèmes magnétiques de basse dimensionnalité à chaînes de spins . . . . .	6
1.1.1 Hamiltoniens décrivant les systèmes à chaînes et à échelles de spins . . .	7
1.1.2 Systèmes à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ . . . . .	10
1.1.3 Systèmes à chaînes de Haldane et à échelles de spins . . . . .	12
1.2 Cuprates . . . . .	13
1.3 Isolants de Mott . . . . .	17
1.4 Transport de chaleur par les excitations magnétiques dans les systèmes magné- tiques de basse dimensionnalité . . . . .	19
1.4.1 Autres exemples de composés où les excitations de spins sont impliquées dans le processus de transport de la chaleur . . . . .	26
1.5 Interactions gouvernant la conduction thermique dans les systèmes 1D à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ . . . . .	27
1.5.1 Conduction thermique par les phonons . . . . .	27
1.5.2 Conduction thermique par les excitations magnétiques . . . . .	34
1.6 Cuprates 1D à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ . . . . .	37
1.6.1 Propriétés structurales . . . . .	37
1.6.2 $SrCuO_2$ . . . . .	37
1.6.3 $Sr_2CuO_3$ . . . . .	39
1.6.4 Propriétés magnétiques . . . . .	39
1.6.5 Spectre d'excitations magnétiques et pseudogap de spin . . . . .	43

1.6.6	Vibrations de réseau . . . . .	46
1.6.7	Effet de la substitution sur les propriétés de conduction thermique . . . . .	49
1.6.8	Propriétés électroniques (séparation spin-charge) . . . . .	55
1.7	Objectifs du projet . . . . .	57
<b>2</b>	<b>Élaboration des monocristaux de <math>SrCuO_2</math> et <math>Sr_2CuO_3</math> purs et dopés</b>	<b>59</b>
2.1	Synthèse des poudres des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés . . . . .	60
2.2	Croissance cristalline au four à image par la méthode de fusion de la zone flottante	63
2.2.1	Fusion congruente et fusion non-congruente . . . . .	63
2.2.2	Dispositif de croissance utilisé pour l'élaboration des monocristaux $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés . . . . .	64
2.2.3	Processus de croissance cristalline par la méthode de fusion de la zone solvante verticale . . . . .	65
2.2.4	Diagramme de phase du binaire $SrO - CuO$ . . . . .	66
2.2.5	Particularités du processus de croissance cristalline des composés à fusions non congruentes $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ . . . . .	69
2.2.6	Paramètres influençant la croissance cristalline . . . . .	72
2.3	Qualité cristalline et chimique des matériaux synthétisés . . . . .	77
2.3.1	Diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	77
2.3.2	Microscopie optique à lumière polarisée . . . . .	80
2.3.3	Mosaïcité des monocristaux synthétisés . . . . .	81
2.3.4	Caractérisations chimiques des monocristaux synthétisés . . . . .	81
2.3.5	Diffraction LAUE . . . . .	94
2.3.6	Analyse thermogravimétrique (ATG) . . . . .	95
2.4	Conclusion . . . . .	98
<b>3</b>	<b>Caractérisations Structurales des Composés <math>SrCuO_2</math> et <math>Sr_2CuO_3</math> purs et dopés</b>	<b>101</b>
3.1	Principe de l'affinement par la méthode de Rietveld . . . . .	102
3.2	Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X . . . . .	105
3.2.1	Composés $SrCuO_2$ pur et dopés . . . . .	107
3.2.2	Composés $Sr_2CuO_3$ pur et dopés . . . . .	117

3.3	Étude de la structure cristalline et magnétique par diffraction de neutrons . . .	118
3.3.1	Diffraction de neutrons sur poudres . . . . .	118
3.3.2	Diffraction de neutrons sur monocristal . . . . .	131
3.4	Conclusion . . . . .	136
<b>4</b>	<b>Caractérisations magnétiques et thermiques des composés <math>SrCuO_2</math> et <math>Sr_2CuO_3</math> purs et dopés</b>	<b>139</b>
4.1	Caractérisations magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés	140
4.1.1	Susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés . . . . .	140
4.1.2	Résonance magnétique nucléaire des matériaux $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ et $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ . . . . .	160
4.2	Caractérisations thermiques des composés $SrCuO_2$ purs et dopés . . . . .	167
4.2.1	Théorie de la conduction thermique par les phonons et excitations de spins dans les systèmes isolants 1D . . . . .	167
4.2.2	Propriétés de conduction thermique des composés $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ . . . . .	172
4.2.3	Conduction thermique du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . .	174
4.2.4	Conduction thermique du composé $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ . . . . .	175
4.3	Mesures de chaleur spécifique dans les matériaux $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec ( $M = Mg^{2+}$ ou $Zn^{2+}$ ) et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . .	181
4.3.1	Principe de la mesure et conditions expérimentales . . . . .	181
4.3.2	Chaleur spécifique du composé $SrCuO_2$ . . . . .	183
4.3.3	Étude du dopage par une impureté de spin $S=0$ . . . . .	197
4.4	Conclusion . . . . .	199
<b>5</b>	<b>Étude de la dynamique de spin et de réseau du composé <math>SrCuO_2</math> pur et dopés par des éléments non-magnétiques par diffusion inélastique de neutrons</b>	<b>201</b>
5.1	Production de neutrons . . . . .	202
5.2	Aspects théoriques de la diffusion inélastique de neutrons . . . . .	203
5.2.1	Diffusion nucléaire cohérente . . . . .	207
5.2.2	Diffusion magnétique cohérente . . . . .	209
5.3	Diffusion inélastique de neutrons sur spectromètre trois axes . . . . .	211

5.4	Dynamique de spin des composés $SrCuO_2$ pur et dopé . . . . .	214
5.4.1	Conditions expérimentales . . . . .	214
5.4.2	Spectre d'excitations magnétiques du composé $SrCuO_2$ pur . . . . .	216
5.4.3	Effet de taille finie et pseudogap de spins dans les composés $SrCuO_2$ dopés par une impureté de spin $S=0$ . . . . .	218
5.4.4	Loi d'échelle universelle dans les liquides de spins critiques quantiques .	225
5.4.5	Pseudogap de spin et conduction thermique magnétique . . . . .	227
5.5	Dynamique de réseau dans les composés $SrCuO_2$ pur et dopés . . . . .	228
5.5.1	Conditions expérimentales . . . . .	229
5.5.2	Spectre des phonons longitudinaux $Q(0\ 0\ L)$ . . . . .	229
5.5.3	Spectre de phonons transverses $Q(2\ 0\ L)$ . . . . .	234
5.5.4	Spectre de phonons transverses $Q(H\ 0\ 2)$ . . . . .	237
5.6	Interactions spinon-phonon et spinon (phonon)-défaut et conceptions ther- miques des composés $SrCuO_2$ purs et dopés . . . . .	240
5.7	Conclusion . . . . .	242
<b>6</b>	<b>Étude de la séparation spin-charge dans les composés <math>SrCuO_2</math> et <math>Sr_2CuO_3</math> purs et dopés par ARPES</b> . . . . .	<b>245</b>
6.1	Principe de la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) . . . .	246
6.2	L'ARPES en pratique . . . . .	252
6.2.1	Rayonnement synchrotron . . . . .	253
6.2.2	Chambre d'analyse . . . . .	254
6.2.3	Analyseur de photoélectrons . . . . .	256
6.2.4	Déroulement d'une mesure ARPES . . . . .	257
6.3	$SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ : Structure de bandes au niveau de Fermi . . . . .	259
6.3.1	Description de la structure de bandes au niveau de Fermi des deux cu- prates 1D $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ . . . . .	259
6.3.2	Extraction des paramètres $J_{AF}$ et $t$ à partir des bandes de spinons et de holons . . . . .	264
6.4	Mesures sur les composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ dopés, sur le site du $Cu^{2+}$ , par un élément non-magnétique . . . . .	265
6.5	Conclusion et perspectives . . . . .	271



Conclusion générale et perspectives	275
Annexe 1 Contamination de la surface des monocristaux $SrCuO_2$ sondée par XPS	1-i
Annexe 2 Mesures de conductivité optique des composés $SrCuO_2$ pur et dopé par du $La^{3+}$	2-i
Annexe 3 Détermination du taux de substitution par du $K^+$ par ICP-AES	3-i
Annexe 4 Mesures d'aimantation des composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	4-i
Annexe 5 Spectre RMN du $^{63}Cu$ et $^{65}Cu$	5-i
Annexe 6 Mesures de chaleur spécifique des échantillons $SrCuO_2$ avant recuit	6-i
Annexe 7 Facteur de forme magnétique anisotrope du $Cu^{2+}$	7-i
Annexe 8 Spectres d'excitations magnétiques des composés $SrCuO_2$ pur et dopés mesurés pour différentes valeurs du vecteur de diffusion $Q$	8-i
Annexe 9 Structure électronique des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ dopés mesurées par ARPES	9-i
Table des figures	1
Liste des tableaux	23
Bibliographie	I



# Introduction générale

La transmission du savoir acquis à travers les âges, de la préhistoire jusqu'aux temps modernes, a toujours constitué une des préoccupations fondamentales de l'humanité. Pour ce faire, l'Homme a eu recours à divers supports permettant de perpétuer ses connaissances, en passant par la gravure sur tablettes et l'écriture jusqu'aux supports matériels beaucoup plus avancés et répandus de nos jours, tels que les disques durs et mémoires flashs. Aujourd'hui, il est devenu nécessaire voir primordial de développer de nouveaux supports pérennes possédant de grandes capacités de stockage. C'est ainsi que l'univers de la spintronique voit le jour. L'objectif majeur étant de réussir à concevoir des systèmes permettant d'atteindre de grandes densités de stockage en réduisant au maximum les dimensions des supports de demain. Une des idées principales consisterait alors à avoir recours à des nanoparticules ou des molécules aimant comme pistes (qubit) magnétiques, ou encore comme portes logiques, ou transistors. Un second challenge de la spintronique est alors de concevoir des supports de transmission de l'information magnétique, en assurant la communication entre les différents composants, sur des distances importantes, et sans que l'information ne soit altérée sur son parcours. Il est également important de pouvoir contrôler la direction de ce courant d'information. Pour ce faire, il est essentiel que les entités contribuant au transport (électrons ou excitations de spins) puissent se propager sur de longues distances et de manière unidimensionnelle.

Plus que le simple stockage de l'information, les unités de contrôle permettant de diriger le flux d'information (courant électronique) transmis au sein des systèmes électroniques, les transistors, jouent un rôle primordial dans la conception de tout dispositif. En effet, l'amélioration des performances et des vitesses de traitement de données exige l'augmentation du nombre de transistors par unité de surface tout en conservant, ou mieux, en réduisant les dimensions des appareils électroniques. Il est d'ailleurs souvent fait appel à la conjecture de Moore pour décrire l'évolution explosive du nombre de transistors par unité de surface, au fil des dernières décades. Cependant, l'accroissement du nombre de composants électroniques, de manière générale, par unité de surface provoque des échauffements locaux de ces derniers au cours de leur fonctionnement. Cette accumulation de chaleur constitue un facteur limitant les rendements et nuisant à leur bon fonctionnement. Le développement de telles technologies se heurte donc à une problématique de grande ampleur et, avant de pouvoir aller plus loin dans

le design de dispositifs miniaturisés, il est devenu indispensable de trouver des matériaux, en guise de supports, capables d'évacuer la chaleur ainsi générée de manière unidirectionnelle et efficace.

Pour repousser ces deux limitations, un certain nombre de systèmes magnétiques de basse dimension se trouvent être des candidats prometteurs pour une application en spintronique. En effet, depuis plusieurs décennies, le magnétisme de basse dimension est une thématique en plein essor. Les systèmes possédant des structures 1D intriguent et fascinent la communauté scientifique par leur physique atypique où de nouvelles propriétés exotiques émergent dues à aux arrangements particuliers des ions magnétiques. La basse dimensionnalité conduit alors à des effets drastiques sur les propriétés fondamentales de ces matériaux, nous citerons par exemple : la supraconductivité non-conventionnelle et les états liquides de spins.

La basse dimensionnalité est donc l'ingrédient idéal et plusieurs composés présentant des structures magnétiques 1D ou quasi-1D possèdent des excitations de spins se propageant de manière unidirectionnelle, de site en site, avec des libres parcours moyens micrométriques et permettent, en même temps, des conceptions thermiques anisotropes qui pourraient satisfaire au cahier de charge d'une potentielle mise en œuvre dans la conception de dispositifs basés sur les concepts de la spintronique. Les cuprates à chaînes ou à échelles de spins, respectivement,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  ou  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  répondent aux critères précédents. De plus, ce sont des isolants électroniques, condition sinéquanone en vue de leur intégration dans des dispositifs électroniques afin d'éviter d'éventuels courts-circuits.

Plus précisément, le composé à échelles de spins  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  présente des propriétés de conduction thermique anisotrope où les excitations magnétiques, les magnons, présentent une contribution à haute température (150 K) à la conduction thermique, avec à 300K une valeur de  $30WK^{-1}m^{-1}$ . La conduction thermique magnétique n'a lieu que dans la direction de propagation des excitations de spins, lui conférant un caractère 1D particulièrement intéressant. La substitution totale sur le site du  $Sr^{2+}$  par du  $La^{3+}$  et du  $Ca^{2+}$  donnant le composé  $La_5Ca_9Cu_{24}O_{41}$  a permis d'améliorer les propriétés de ce cuprate de manière impressionnante, d'une part en décalant le pic de conduction thermique vers les hautes températures et, d'autre part, en améliorant la conduction thermique à  $T = 300K$  avec une valeur de  $95WK^{-1}m^{-1}$ . Cette valeur est similaire à la conduction thermique du fer et du même ordre de grandeur que celle du cuivre métallique ( $300WK^{-1}m^{-1}$ ), bien que cet oxyde ne présente pas de contribution électronique à la conduction thermique. Dans le cas des systèmes à chaînes de spins, le même phénomène a été mis en évidence, à savoir l'émergence d'une conduction thermique par les excitations de spins constituées d'excitations demi-entières, dans ce cas appelées spinons. Les spinons se propagent de manière 1D dans la direction des chaînes de spins formées par

les ions Cu-O-Cu. Le pic associé à la conduction thermique par les spinons est localisé à plus basse température que dans le composé à échelles de spins :  $37\text{ K}$  pour  $SrCuO_2$  et  $50\text{ K}$  pour  $Sr_2CuO_3$ . Ces deux composés présentent néanmoins des conductions thermiques très importantes de  $180\text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  et  $660\text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour respectivement  $Sr_2CuO_3$  et  $SrCuO_2$ . Le déplacement du pic de conduction thermique vers les hautes température pourrait s'avérer une solution radicale au problème d'évacuation de la chaleur en électronique de puissance classique ou en spintronique, du fait du caractère unidimensionnel de la conduction thermique des deux composés. L'existence de courants magnétiques a également été démontrée dans ces deux systèmes en faisant de bons candidats en tant que conducteurs de l'information magnétique en vue d'une application en spintronique.

Les deux cuprates de compositions  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  sont au cœur de ce travail de thèse. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude des mécanismes intervenant lors de la propagation de la chaleur. De par leurs structures plus simples que celles des composés à échelle de spins, ces matériaux permettent une compréhension plus aisée de leurs propriétés fondamentales qui pourraient ensuite être transposées aux systèmes à échelles de spins. En effet, la compréhension des mécanismes d'interactions gouvernant les propriétés de conduction thermique, dans ces deux composés, via l'étude des interactions entre les excitations de spin et des phonons mais aussi les défauts permettra, par la suite, l'optimisation de leurs performances. Au cours de ce travail de thèse, les interactions entre les quasi-particules de spin et de réseau seront sondées par l'introduction intentionnelle de taux contrôlés de dopants (impuretés) sur le site du cuivre ou du strontium.

D'autre part, les propriétés physiques anisotropes des systèmes à chaînes de spins en exigent la synthèse sous leur forme monocristalline. Pour cela, l'ensemble des monocristaux de composés purs ou substitués a été élaboré par la méthode de fusion de la zone solvante dans un four à image. L'ensemble des composés a, dans un premier temps, été caractérisé structuralement, chimiquement et magnétiquement avant d'en déterminer les spectres d'excitations des quasi-particules de spinons et de phonons, qui prodiguent les éléments clés à la compréhension des propriétés de conduction thermique résultantes dans les composés purs et dopés.

Pour présenter nos études, ce manuscrit s'articule autour de six chapitres :

Le **chapitre 1** est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à la description des systèmes magnétiques de basse dimensionnalité, leurs propriétés magnétiques et leurs propriétés de conduction thermique. Les mécanismes d'interactions entre les entités mises en jeu lors du transport de la chaleur y seront présentés et illustrés par quelques exemples. La seconde partie est plus particulièrement dédiée à la description des propriétés structurales, magnétiques et thermiques des systèmes à chaînes de spins qui font l'objet de notre étude, en l'occurrence,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ .

Le **chapitre 2** détaille le processus de croissance cristalline par la méthode de fusion de zone verticale, employé pour la synthèse des monocristaux  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et substitués par une impureté de spin  $S = 0$ , tant d'un point de vue théorique que pratique. Les résultats issus des techniques mises en œuvre pour les caractérisations de la qualité chimique et cristalline de nos composés seront présentés et discutés.

Le **chapitre 3** reprend l'ensemble des résultats obtenus lors des études structurales menées sur l'ensemble de nos composés. Après une brève description des techniques de diffraction des rayons X sur poudre, de diffraction de neutrons sur poudre, et sur monocristal. Les résultats obtenus à partir des affinements de structure seront exposés et discutés.

Le **chapitre 4** se subdivise en deux parties. La première partie présente et discute les résultats des caractérisations magnétiques de nos matériaux, réalisées via des mesures de susceptibilité magnétique et de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. La seconde partie s'intéresse à la description et l'interprétation des résultats obtenus à l'occasion des mesures de conduction thermique et de chaleur spécifique de nos composés.

Le **chapitre 5** est dédié à la description de la dynamique de spin et de réseau des composés purs et dopés, sondée par diffusion inélastique de neutrons. Après une brève description de la technique et de quelques notions théoriques, l'impact de la présence d'une impureté non-magnétique sur les spectres d'excitations de spinons et de phonons sera discuté. De même, les mécanismes d'interactions entre les différentes entités mises en jeu lors du transport de la chaleur, et mises en évidence lors de nos mesures seront présentés et corrélés aux propriétés de conduction thermique des composés étudiés.

Le **chapitre 6** présente une étude exploratoire de l'impact du dopant de spin  $S = 0$  sur la séparation spin-charge dans  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Les résultats extraits à partir de l'étude de la dynamique des excitations du spin et de la charge par spectroscopie de photoémission résolue en angle  $\gamma$  seront présentés et discutés.

# Chapitre 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Systèmes magnétiques de basse dimensionnalité à chaînes de spins</b>	<b>6</b>
1.1.1	Hamiltoniens décrivant les systèmes à chaînes et à échelles de spins . .	7
1.1.2	Systèmes à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ . . . . .	10
1.1.3	Systèmes à chaînes de Haldane et à échelles de spins . . . . .	12
<b>1.2</b>	<b>Cuprates</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>1.3</b>	<b>Isolants de Mott</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>1.4</b>	<b>Transport de chaleur par les excitations magnétiques dans les systèmes magnétiques de basse dimensionnalité</b> . . . . .	<b>19</b>
1.4.1	Autres exemples de composés où les excitations de spins sont impliquées dans le processus de transport de la chaleur . . . . .	26
<b>1.5</b>	<b>Interactions gouvernant la conduction thermique dans les systèmes 1D à chaînes de spins <math>\frac{1}{2}</math></b> . . . . .	<b>27</b>
1.5.1	Conduction thermique par les phonons . . . . .	27
1.5.2	Conduction thermique par les excitations magnétiques . . . . .	34
<b>1.6</b>	<b>Cuprates 1D à chaînes de spins <math>\frac{1}{2}</math> <i>SrCuO<sub>2</sub></i> et <i>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub></i></b> . . . . .	<b>37</b>
1.6.1	Propriétés structurales . . . . .	37
1.6.2	<i>SrCuO<sub>2</sub></i> . . . . .	37
1.6.3	<i>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub></i> . . . . .	39
1.6.4	Propriétés magnétiques . . . . .	39
1.6.5	Spectre d'excitations magnétiques et pseudogap de spin . . . . .	43
1.6.6	Vibrations de réseau . . . . .	46
1.6.7	Effet de la substitution sur les propriétés de conduction thermique . .	49
1.6.8	Propriétés électroniques (séparation spin-charge) . . . . .	55
<b>1.7</b>	<b>Objectifs du projet</b> . . . . .	<b>57</b>

---

Ce chapitre introductif a pour objectif de fournir les notions nécessaires à la compréhension de ce travail de thèse. La première partie est consacrée à la description des propriétés des systèmes magnétiques à chaînes et échelles de spins de manière générale, et des propriétés d'une classe particulière de matériaux, dits à électrons fortement corrélés, appartenant à la classe des isolants de Mott. Nous nous intéresserons, par la suite, aux cuprates de basse dimensionnalité à chaînes et échelles de spins  $\frac{1}{2}$  présentant des propriétés de conduction thermique magnétique anisotropes, et qui appartiennent aux deux familles de systèmes précédentes. Nous décrirons, de manière plus détaillée, les propriétés structurales, magnétiques, thermiques et électroniques des composés à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  qui font l'objet de ce travail de thèse. Enfin, nous présenterons un récapitulatif des études rapportées, dans la littérature, sur les propriétés résultantes de la substitution et du confinement, dans ces deux cuprates.

---

## 1.1 Systèmes magnétiques de basse dimensionnalité à chaînes de spins

Le magnétisme de basse dimension suscite, depuis de nombreuses années, l'intérêt de la communauté scientifique, par sa physique riche et exotique, résultant du caractère anisotrope des propriétés physiques de ces systèmes. De nombreux composés à chaînes de spins 1D, quasi-1D ou encore à échelles de spins, présentent une réalisation parfaite de tels systèmes. La synthèse expérimentale d'un nombre important de ces matériaux en a permis une large investigation durant les dernières années, au moyen de différentes techniques expérimentales [1]. Nous citerons, par exemple, le cas des  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  [2],  $Sr_2Cu_3O_5$ ,  $Sr_2CuO_3$ ,  $SrCuO_2$  [3],  $SrCu_2O_3$  [4],  $BaCo_2V_2O_8$  [5] ...etc., où les chaînes sont formées par l'alignement des ions magnétiques (métaux de transition  $3d$ , dans les exemples précédents) suivant une direction cristallographique donnée.

Nous pouvons classer ces composés, selon le nombre et la valeur des interactions d'échange ou de superéchange magnétique qu'ils comportent, en trois systèmes principaux [6], illustrés par la figure 1.1 :

- Les systèmes à chaînes de spins, avec une seule interaction  $J$  uniforme et dominante.
- Les systèmes à chaînes de spins  $J_1 - J'_1$ , où : Dans la limite  $J'_1 \ll J_1$ , le système peut être assimilé à une chaîne de spins quasi-1D. Pour  $J'_1$  non négligeable devant  $J_1$ , le système forme une chaîne zigzag de spins.
- Les systèmes à échelles de spins comportant deux interaction  $J_{\parallel} - J_{\perp}$ , avec  $J_{\perp}$ , l'interaction magnétique sur un barreau de l'échelle, suffisamment importante pour coupler deux chaînes adjacentes ; les chaînes représentant alors les montants des échelles de spins. Ces matériaux se trouvent à la frontière entre 1D et 2D.

Dans le cas des échelles de spins  $\frac{1}{2}$  : Lorsque le nombre de montants est pair, les chaînes sont couplées ; c'est, par exemple, le cas dans  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  où le nombre de montants est de deux.

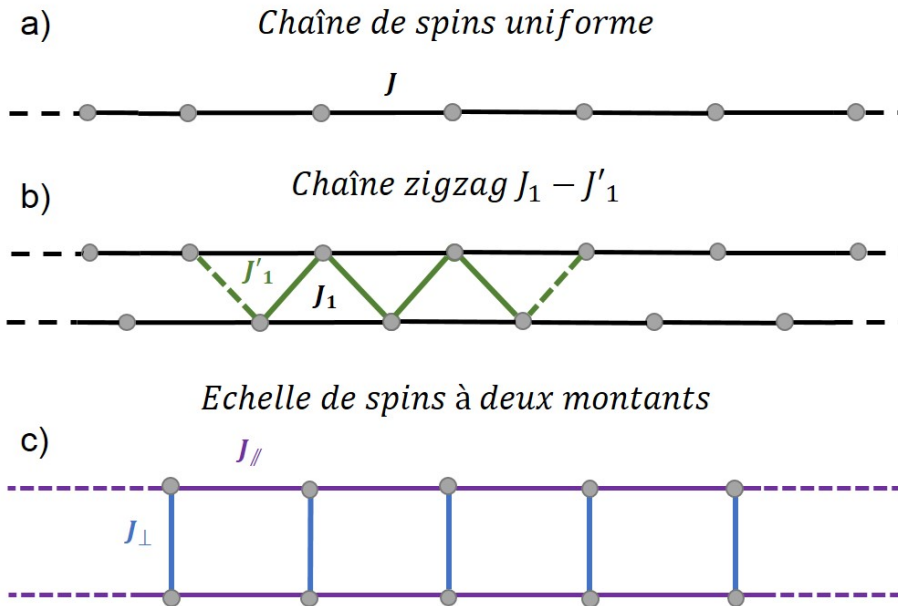


Pour un nombre de montants impairs, chaque montant se comporte comme une chaîne de spin  $\frac{1}{2}$  indépendante; c'est le cas dans le cuprate  $Sr_2Cu_3O_5$  qui possède des échelles à trois montants.

Au sein de la famille des systèmes à simples chaînes de spins, nous retrouvons, selon la nature des ions magnétiques impliqués, des chaînes de spins :

- Demi entiers :  $S = \frac{1}{2}$  :  $KCuF_3$  [7],  $Sr_2CuO_3$ ;  $S = \frac{3}{2}$  :  $CaCr_2O_4$  [8];  $S = \frac{5}{2}$  :  $(CH_3)_4NMnCl_3$ [1].

- Entiers : plus connues sous le nom de chaînes de *Haldane* [9] :  $S = 1$ , majoritairement à base de nickel ( $Ni(C_2H_8N_2)NO_2ClO_4$ ,  $Y_2BaNiO_5$ ,...),  $S = 2$  ( $C_{10}H_8N_2$ ) $MnCl_3$ [10].



**Figure 1.1** Représentation des : (a) Chaînes de spins à  $J$  uniforme, portant des spins demi-entiers ou entiers, (b) chaîne de spins zig-zag  $J_1 - J_2$  et (c) échelle de spin à nombre de montants pairs.

### 1.1.1 Hamiltoniens décrivant les systèmes à chaînes et à échelles de spins

De manière générale, l'Hamiltonien d'*Heisenberg* utilisé pour décrire une chaîne de spins avec une interaction  $J$  isotrope dominante s'écrit :

$$\mathcal{H} = J \sum_i \vec{S}_i \vec{S}_{i+1} \quad (1.1)$$

où :  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_{i+1}$  sont les vecteurs correspondants aux moments de spins portés sur les sites  $i$  et  $i + 1$ . L'Hamiltonien d'Heisenberg se limite à l'interaction entre plus proches voisins.

Nous parlerons, par convention, d'une interaction antiferromagnétique si  $J > 0$  et ferromagnétique si  $J < 0$ .

Dans le cas de l'existence d'un terme de couplage inter-chaîne supplémentaire  $J_{\perp}$ , l'Hamiltonien précédent se réécrit en y sommant un terme équivalent  $J_{\perp} \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_{i+1}$ .

Dans le cas d'une interaction d'échange non-isotrope, le terme d'interaction  $J$  se décompose en ses trois projections  $J_x, J_y$  et  $J_z$ .

$$\mathcal{H} = J^x \sum_i \vec{S}_i^x \vec{S}_{i+1}^x + J^y \sum_i \vec{S}_i^y \vec{S}_{i+1}^y + J^z \sum_i \vec{S}_i^z \vec{S}_{i+1}^z \quad (1.2)$$

Selon les valeurs de  $J_x, J_y$  et  $J_z$ , nous pouvons classifier les chaînes en plusieurs types :  $XXX$  dans le cas isotrope  $J_x = J_y = J_z$ ,  $XYZ$  dans la limite opposée  $J_x \neq J_y \neq J_z$ ,  $XY$  dans le cas où les moments de spins sont confinés dans le plan (précession dans le plan) avec  $J_x \neq J_y$  et  $J_z = 0$ ,  $XXZ$  dans le cas  $J_x = J_y \neq J_z$ .

Dans la suite de ce travail de thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des *chaînes de spin  $\frac{1}{2}$  de type  $XXZ$* . L'Hamiltonien  $XXZ$  s'écrit [6, 11, 12] :

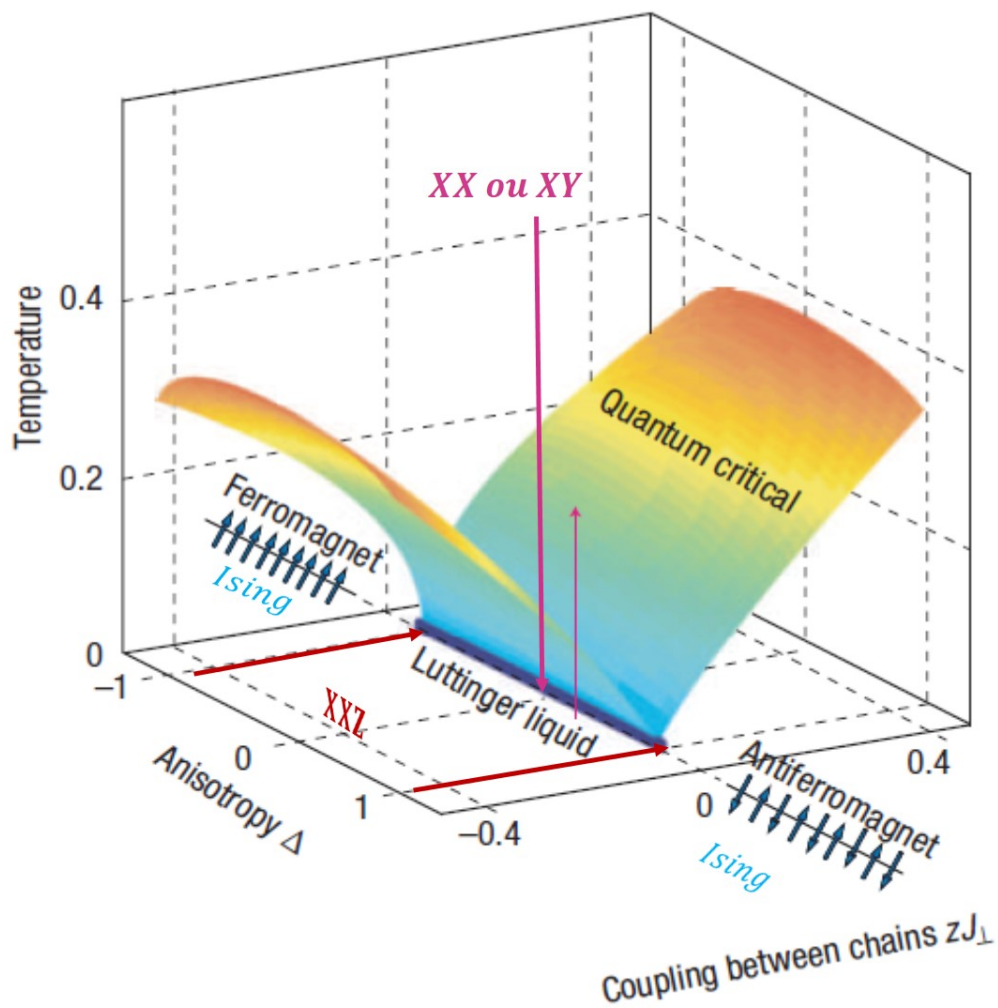
$$\mathcal{H} = J \sum_{i,j} \left( \vec{S}_i^x \vec{S}_j^x + \vec{S}_i^y \vec{S}_j^y + \Delta \sum_{i,j} \vec{S}_i^z \vec{S}_j^z \right) \quad (1.3)$$

où  $\Delta$  est un facteur d'anisotropie. Ce facteur délimite plusieurs cas :

- $\Delta \gg 1$  ou  $\ll -1$  : Chaîne de type Ising respectivement antiferromagnétique ou ferromagnétique,
- $\Delta = 1$  : Chaîne d'Heisenberg  $XXZ$ ,
- $\Delta = 0$  : Chaîne  $XX$  ou  $XY$ .

Le diagramme de phase présenté sur la figure 1.2 récapitule l'ensemble de ces phases en fonction de  $\Delta$ , de la température et du couplage inter-chaînes  $J_{\perp}$  pour des chaînes de spin  $\frac{1}{2}$ .

Si nous nous intéressons de plus près à ce diagramme de phase, nous constatons qu'en l'absence de couplage inter-chaîne  $J_{\perp} = 0$ , les *liquides de Luttinger* sont situés au point dit critique quantique. Les systèmes critiques quantiques ont suscité beaucoup d'attention et ont fait l'objet de nombreuses études du fait qu'on prédit un comportement universel de plusieurs grandeurs, et plus particulièrement des excitations collectives (telles que les spinons) en fonction de la température. Ce comportement universel est insensible aux propriétés microscopiques du système tels que les défauts et est dominé par les fluctuations quantiques. L'évolution des corrélations magnétiques dynamiques en fonction de la température a notamment été étudiée dans [7, 13, 14], où les auteurs montrent que la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique magnétique, qui sera plus amplement décrite au chapitre V, satisfait à une loi logarithmique universelle de la température, dans les trois composés à chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  antiferromagnétiques  $KCuF_3$ ,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ .



**Figure 1.2** Diagramme de phase des chaînes de spins montrant les phases  $XXZ$ ,  $XY$  et  $Ising$  en fonction du paramètre d'anisotropie  $\Delta$  et du couplage inter-chaîne  $J_{\perp}$  pour une chaîne de spins  $\frac{1}{2}$ . La phase des liquides de Luttinger est indiquée à  $T = 0$ , pour  $-1 \leq \Delta \leq 1$  et en l'absence de couplage inter-chaîne, ainsi que son évolution en fonction de la température et du couplage inter-chaîne. Figure inspirée de [15].

### 1.1.2 Systèmes à chaînes de spins $\frac{1}{2}$

Le cas des chaînes  $XXZ$  est particulièrement intéressant puisque le modèle d'Heisenberg à une dimension est totalement soluble pour une chaîne de spins  $\frac{1}{2}$   $XXZ$  antiferromagnétique. La solution calculée par *H.Bethe* [16] prédit un spectre d'excitations magnétiques continu jusqu'à basse énergie, dans l'intervalle  $-1 \leq \Delta \leq 1$ , qui définit la phase dites des liquides de Tomonaga-Luttinger [17, 18]. On prédit, par ailleurs, l'absence d'ordre magnétique à longue portée dans les liquides de Luttinger jusqu'à  $T=0K$ , du fait que les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins. Nous parlons alors de quasi-ordre à longue portée. La fonction de corrélation spin-spin décroît selon la loi de puissance :  $\langle S_0 S_r \rangle \simeq (-1)^r |r|^{-1}$  [6]. Néanmoins, dans les systèmes réels, la présence d'une interaction de couplage supplémentaire, entre les chaînes, même très faible, induit forcément l'établissement d'un ordre magnétique, en-dessous d'une certaine température.

Dans le cas d'une chaîne de spins  $\frac{1}{2}$  antiferromagnétique  $XXZ$ , les excitations élémentaires sont des excitations de spin  $\frac{1}{2}$  appelées **spinons**. En effet, lorsque le système est soumis à un *stimulus* externe, interaction avec un neutron dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons, par exemple, cela provoque le retournement d'un spin au sein de la chaîne. Une première excitation de spin total  $\Delta S = 1$  est alors créée. Celle-ci est générée par la rupture de l'interaction antiferromagnétique entre le spin renversé et ses deux plus proches voisins. Elle se fractionne alors en deux excitations de spin  $\frac{1}{2}$  appelées spinons, qui vont se propager, sans coût d'énergie pour le système, sous la forme de deux parois de domaines, tout le long de la chaîne induisant, de site en site, le retournement des spins voisins. Le mécanisme que nous venons de décrire est schématisé sur la figure 1.3.a.

#### Spectre d'excitations magnétiques mesuré par diffusion inélastique de neutrons

Le spectre d'excitations magnétiques correspondant, mesuré par diffusion inélastique de neutrons, consiste en un **continuum à deux spinons** comprenant la superposition d'états de paires des spinons. Il est délimité par les relations de dispersion suivantes, calculées par Des Cloiseaux et Pearson [20] (*cf.* Fig. 1.3.b) :

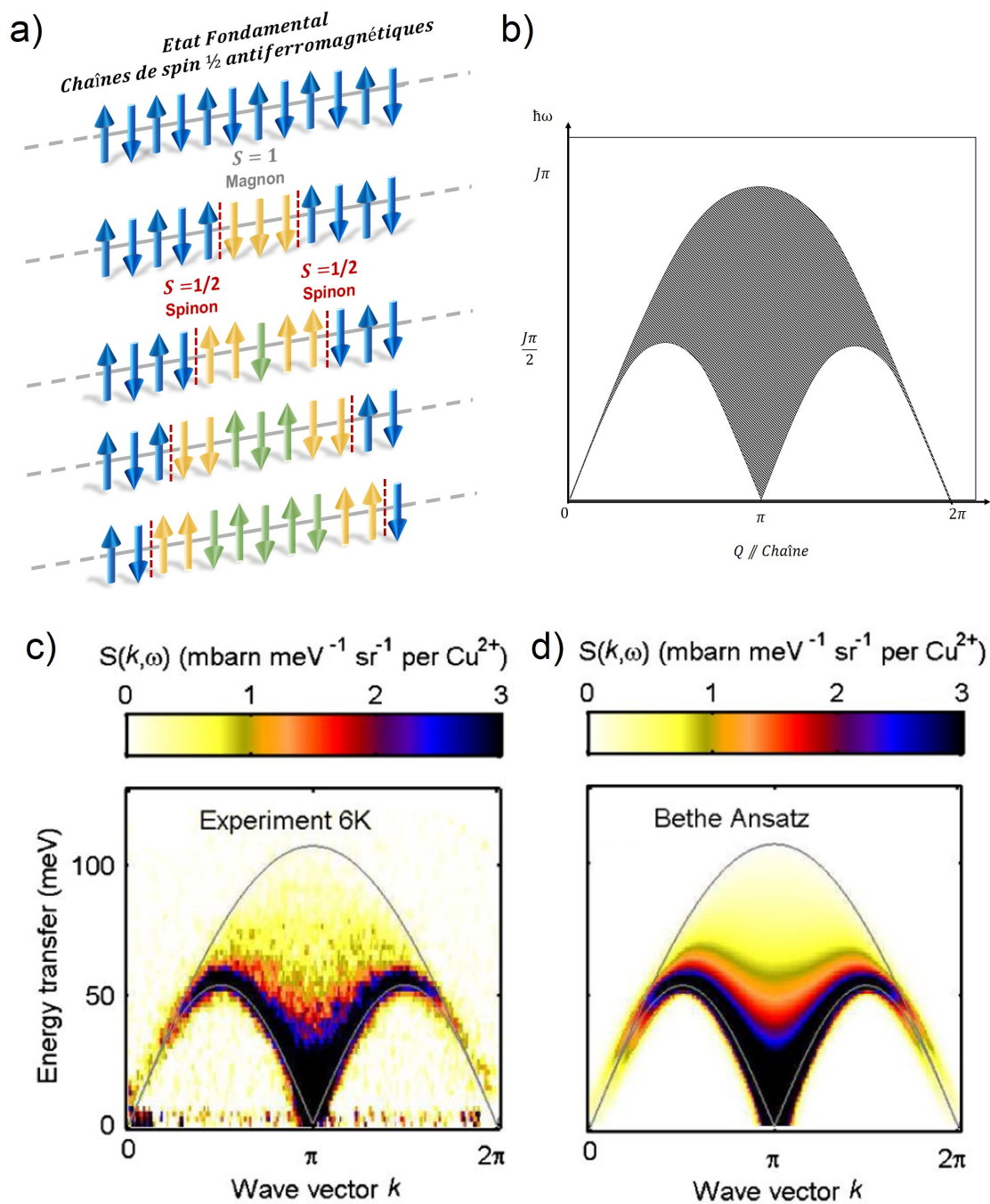
- Pour la limite inférieure :

$$\hbar\omega_{inf}(q) = J \frac{\pi}{2} |\sin(q)| \quad (1.4)$$

- Pour la limite supérieure :

$$\hbar\omega_{sup}(q) = J \pi \left| \sin\left(\frac{q}{2}\right) \right| \quad (1.5)$$

Lors d'une expérience de diffusion inélastique de neutrons, l'intensité diffusée par les spinons est proportionnelle au facteur de structure dynamique magnétique  $S(q, \omega)$ , qui traduit les corrélations spin-spin spatiales et dynamiques du système. Cette grandeur sera plus longuement discutée au chapitre V. La fonction de diffusion  $S(q, \omega)$  a été précisément calculée par *Müller*



**Figure 1.3** (a) Représentation schématique de la création et de la propagation d'excitations de spins  $\frac{1}{2}$  dans une chaînes antiferromagnétique 1D de spins  $\frac{1}{2}$ , sous forme de parois de domaines. (b) Calcul théorique de la relation de dispersion associée à la propagation des spinons, montrant les bornes inférieure et supérieure du continuum à deux-spinons centré à  $q = \pi$ , inspiré de [6] (c) Spectre d'excitations magnétiques mesuré dans  $\text{KCuF}_3$  par diffusion inélastique de neutrons [19].

dans [21], pour les systèmes 1D antiferromagnétiques. A haute énergie, il est nécessaire de tenir compte de contributions supplémentaires provenant d'états à quatre spinons [22]. A basse énergie, l'Ansatz de Müller suffit à rendre compte de l'intensité diffusée, en introduisant une constante  $A = 1.34$ .  $S(q, \omega)$  s'écrit alors [23][21] :

$$S(q, \omega) = \frac{A}{\sqrt{\omega^2 - \omega_{inf}^2(q)}} \Theta(\omega - \omega_{inf}(q)) \Theta(\omega_{sup}(q) - \omega) \quad (1.6)$$

où :  $\Theta(x)$  est une fonction échelon de Heaviside, nulle pour  $x < 0$  et égale à 1 pour  $x \geq 0$ .

$A$  : Constante de l'Ansatz de Müller  $A = 1.34$ .

Discutons à présent l'intensité du continuum à deux spinons. La contribution à la densité d'états du continuum provient majoritairement des excitations à deux spinons.  $S(q, \omega)$  peut s'écrire :

$$S(q, \omega) = D(q, \omega) M(q, \omega) \quad (1.7)$$

où :  $D(q, \omega)$  représente la densité d'états des excitations à deux spinons et  $M(q, \omega)$  le taux de transition d'un état de spin à l'autre dans la chaînes avec :

$$M(q, \omega) = \sqrt{\frac{\omega_{sup}^2(q) - \omega^2}{\omega^2 - \omega_{inf}^2(q)}} \quad (1.8)$$

A partir de l'équation 1.8, nous pouvons constater que  $M(q, \omega)$  diverge pour  $\omega = \omega_{inf}$  et tend vers 0 lorsque  $\omega = \omega_{sup}$ . Par analogie, l'intensité du continuum à deux spinons est donc essentiellement localisée près de la borne inférieure  $\omega_{inf}$  et décroît jusqu'à s'annuler sur la borne supérieure  $\omega_{sup}$ . Celle-ci est en fait concentrée au point  $q = \pi$ , centre du continuum correspondant au centre de zone antiferromagnétique et, au voisinage de  $\omega = \omega_{inf}$ .

L'existence du continuum à deux spinons a été rapportée dans un nombre important de systèmes 1D, tels que :  $KCuF_3$  (cf. Fig. 1.3.c),  $CuSO_4 \cdot 5D_2O$ ,  $SrCuO_2$ ,  $Sr_2CuO_3$ ,  $BaCu_2Si_2O_7$ ,  $CuPzN$ ,  $Cu(C_4H_4N_2)(NO_3)_2$  [22, 24, 25, 26, 27, 28, 29]

### 1.1.3 Systèmes à chaînes de Haldane et à échelles de spins

Rappelons que le continuum à deux spinons de la chaîne de spins  $\frac{1}{2} XXZ$  antiferromagnétique d'Heisenberg ne présente pas de gap d'énergie. C'est à dire que le passage entre l'état fondamental, singulet de spin total  $S = 0$  et le premier état excité  $\Delta S = 1$  se fait sans coût d'énergie. En effet, le théorème de Mermin et Wagner stipule que si l'état fondamental possède un ordre à longue portée « *des excitations possédant grandes longueurs d'ondes pourront être créées avec des énergies très faibles [30]* ». C'est le cas des systèmes à chaînes de spins

possédant des longueurs de corrélations spin-spin décroissant en loi de puissance et donc le spectre d'excitation magnétique est continu.

Pour les systèmes à chaînes de spins de Haldane ou systèmes à échelles de spins, la situation est différente :

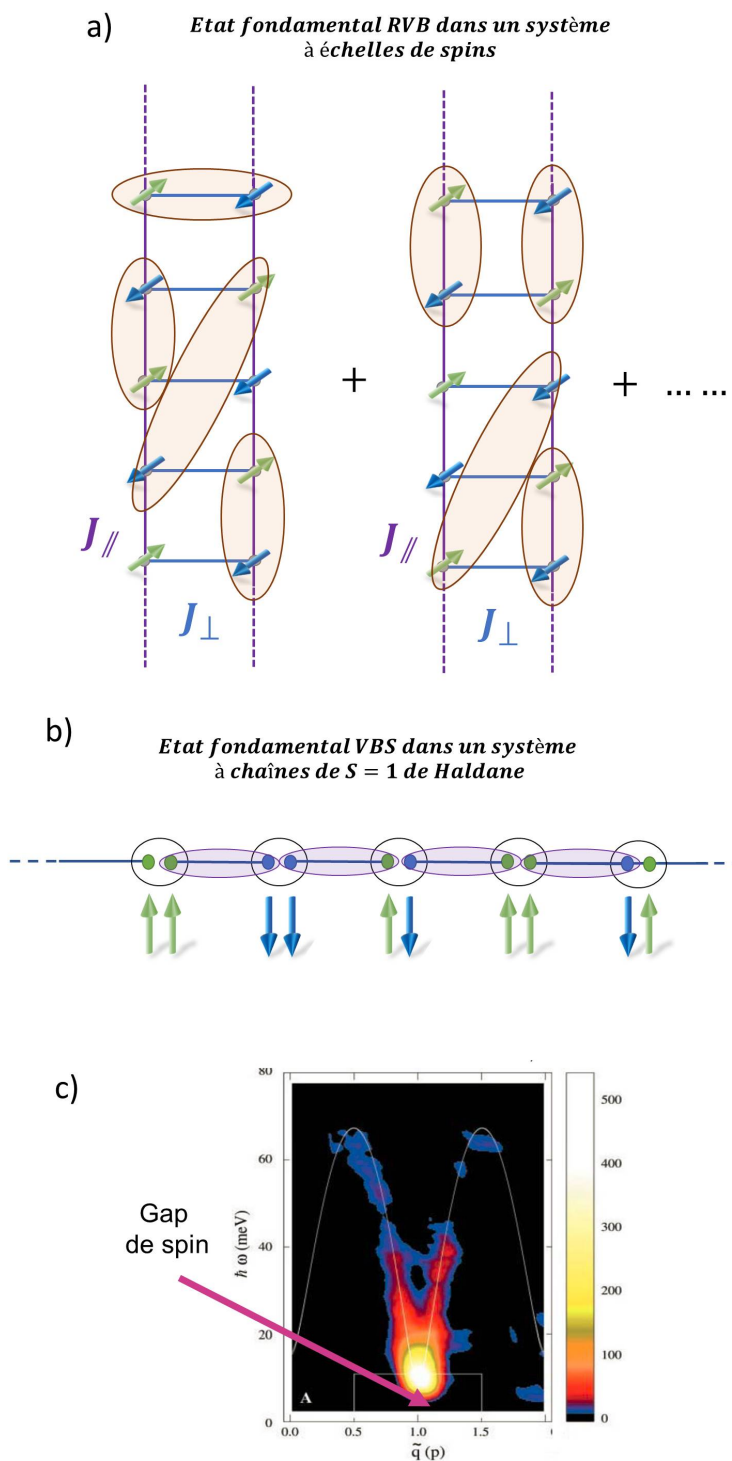
- Dans le cas des chaînes de Haldane, l'état fondamental est décrit comme une superposition d'états dimérisés singulets  $S = 0$ , où le spin entier, par exemple 1, porté sur un site est fractionné en deux spins  $\frac{1}{2}$ , qui forment, avec les spins demi entiers du site voisin, un singulet  $S = 0$ . Les moments de spin portés sur un même site peuvent alors adopter différentes configurations, à condition de satisfaire à l'interaction antiferromagnétique du singulet. Cet état fondamental est appelé Valence Bond Solid [32], du fait qu'il présente un ordre à courte portée (voir Fig. 1.4.b). La création d'une excitation (état triplet de  $S = 1$ ) requiert de fournir une énergie  $\Delta = J.S e^{-\pi S}$ , soit  $\Delta = 0.41J$  pour une chaîne de spin  $S = 1$  [33], appelée gap de *Haldane*. Le spectre d'excitations magnétiques de la chaîne de *Haldane* présente alors un gap pour  $q = \pi$ , comme cela est montré sur la figure 1.4.c pour le composé  $Y_2BaNiO_5$ . La fonction de corrélation magnétique décroît suivant une loi exponentielle  $\langle S_0 S_r \rangle \simeq (-1)^r |r|^{-\frac{1}{2}} \exp(-|r|/\xi_0)$  [6].

- Dans le cas des échelles de spin  $\frac{1}{2}$  à nombres de montants pairs, l'état fondamental consiste en la superposition d'états singulets  $S=0$ , plus connu sous le nom de Resonating Valence Bond [34], illustré par la figure 1.4.a. Cet état fondamental est appelé liquide de spin du fait qu'il ne présente pas d'ordre à longue portée. Il est séparé du premier état triplet excité par un gap de spin, avec  $\Delta \approx J_{\parallel} - J_{\perp}$  [35]. Ce gap peut être comblé par l'application d'un champ magnétique externe  $H_c \sim \frac{\Delta}{g\mu_B}$ . La fonction de corrélation spin-spin décroît selon une loi exponentielle [6]. La présence d'un gap dans le spectre d'excitations magnétique d'un système est intimement lié à son état fondamental. Dans le cas des systèmes à chaînes de *Haldane* ou des systèmes à échelles de spins à nombre de montants pairs, l'état fondamental consiste en un ensemble de sous-systèmes possédant des longueurs de corrélation spin-spin finies (décroissance exponentielle). Les niveaux d'énergie du système sont alors quantifiés et l'état fondamental singulet est séparé du premier état triplet excité par un gap d'énergie  $\Delta$ . Ceci est démontré théoriquement par le théorème généralisé de *Lieb-Schultz-Mattis* [6, 36].

Nous nous intéressons, dans le cadre de ce travail, à deux familles de matériaux appartenant aux systèmes à chaînes de spins uniforme  $J$  et à chaînes  $J_1 - J'_1$ . Ces matériaux sont des cuprates 1D  $Sr_2CuO_3$  et quasi-1D  $SrCuO_2$ . Nous les décrirons dans la suite de ce chapitre.

## 1.2 Cuprates

Depuis la découverte de la supraconductivité non-conventionnelle, dans l'oxyde de cuivre  $LaBaCuO_4$ , par Berndöz et Müller, en 1986 [37], les cuprates suscitent un vif engouement de la communauté scientifique. La découverte de phases supraconductrices à hautes températures critiques dans de nombreux cuprates, les plus connus étant :  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (90 K)



**Figure 1.4** (a) État fondamental liquide de spins RVB d'une échelle de spins  $\frac{1}{2}$  à deux montants montrant la superposition d'états singulets dégénérés. (b) État fondamental VBS d'une chaîne de *Haldane* avec  $S = 1$ , montrant les dimères, singulets formés par les moments de spins portés par deux sites adjacents et les configurations possibles ( $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow$  et  $\uparrow\downarrow$ ) des moments de spins sur un même site. (c) Spectre d'excitations magnétiques du composés à chaînes de *Haldane*  $Y_2BaNiO_5$  [31]. La flèche indique l'ouverture d'un gap de spin à basse énergie séparant l'état fondamental *VBS* du premier état triplet excité.

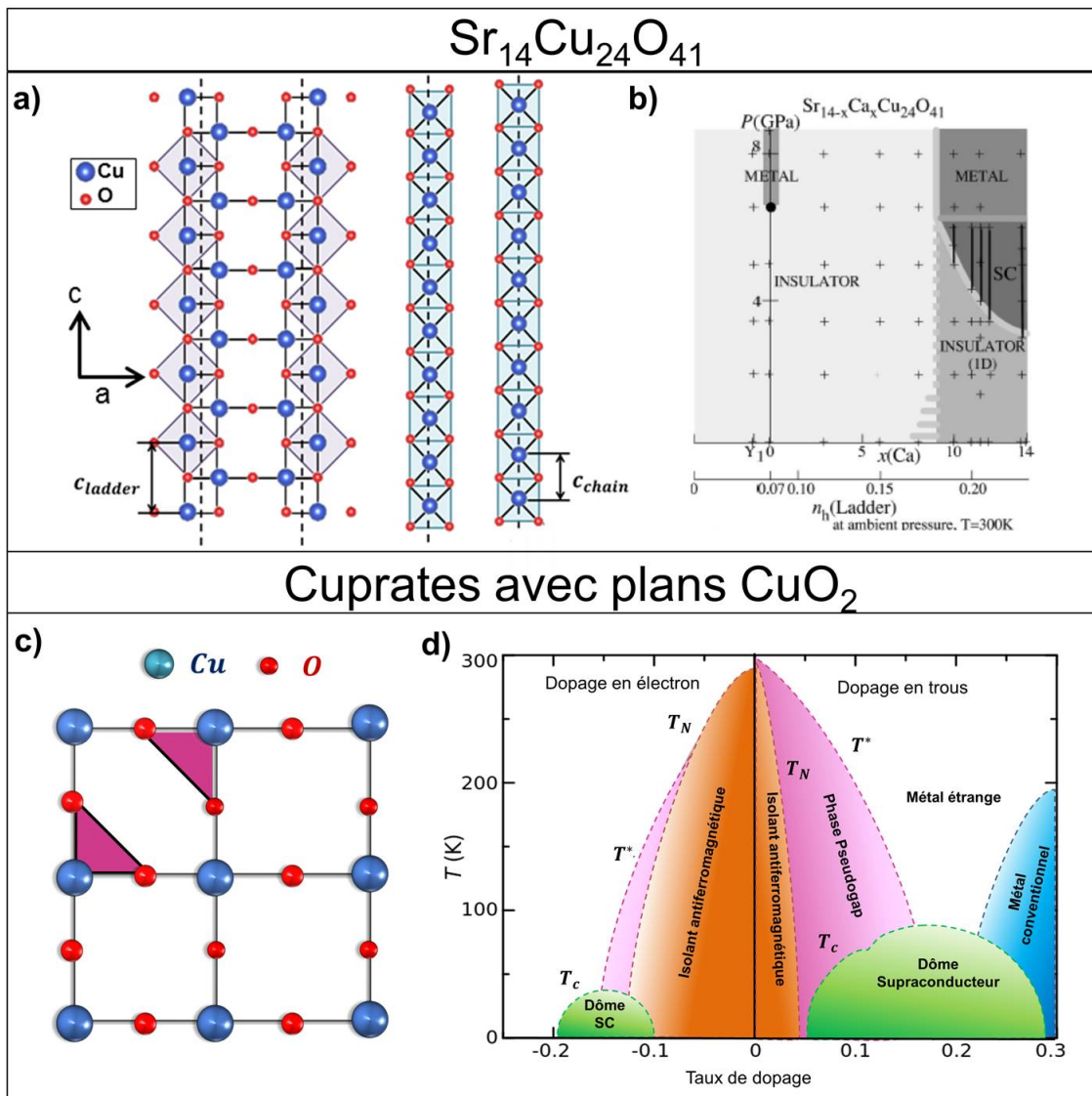


[38],  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (37.5K) [39],  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (127 K) [40],  $BiSr_2CaCu_2O_8$ (95 K) [41],  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ (133K) [42], en a rapidement fait une classe de matériaux phares de la physique du solide, en vue de l'élucidation des mécanismes à l'origine de l'émergence de la supraconductivité.

Ces composés présentent un diagramme de phase riche (*cf.* Fig. 1.5), allant des isolants de Mott antiferromagnétiques aux supraconducteurs, en passant par la phase pseudogap, jusqu'aux métaux conventionnels. Il est alors, en principe, possible d'explorer le dôme supraconducteur en ajustant le dopage en porteurs ou en trous, ou en jouant sur des paramètres externes tels que la pression, afin de faire apparaître les propriétés supraconductrice. Ces matériaux ont pour point commun la présence de plans  $CuO_2$  dans leur structure, représentés sur la figure 1.5.c. Ainsi, de nombreux cuprates de basse dimensionnalité présentent une transition vers une phase supraconductrice pour un taux de dopage optimum. C'est également le cas dans le cuprate quasi-1D à chaînes et à échelles de spins  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  dopé par du  $Ca^{2+}$ , où en 1996, la supraconductivité de  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$  (avec  $T_c = 9K$  sous une pression de  $3GPa$ ) a été mise en évidence[44]. Contrairement aux cuprates à hautes températures critiques cités précédemment,  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  ne comporte pas de plans  $CuO_2$ ; il présente une structure en couches alternant des chaînes de spins formées par des unités  $CuO_2$  et des échelles de spins à deux montants  $Cu_2O_3$ , représentées sur la figure 1.5.a. Ce composé est intrinsèquement dopé en trous, avec chaque ion  $Cu$  portant une valence 2.25. Les trous ( $Cu^{3+}$ ) sont localisés dans le sous-système chaînes. La substitution par du  $Ca^{2+}$  sur le site du  $Sr^{2+}$  agit comme une pression chimique et a pour conséquence de déplacer les trous du sous-système chaînes vers le sous-système échelles de spins. Bien que les ions natifs et de substituant possèdent le même degré d'oxydation, ce type de substitution a un effet drastique sur les propriétés électronique des systèmes  $Sr_{(14-x)}Ca_xCu_{24}O_{41}$  résultants.

Le diagramme de phase des composés  $Sr_{(14-x)}Ca_xCu_{24}O_{41}$  est donné par la figure 1.5.b. en fonction de la concentration en  $Ca$ ,  $x$  et de la pression  $P$ . Ce diagramme délimite une phase supraconductrice pour  $10 \leq x \leq 13.6$ , dans le domaine  $3 \leq P \leq 5.5 GPa$ . Pour  $x \leq 8$ , les composés demeurent isolants, exception faite du cas  $x = 0$  où  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  subit une transition isolant à métal pour  $P = 6 GPa$ . Pour  $x \geq 9$ , la résistivité intra-échelles, mesurée suivant l'axe  $c$  (*cf.* Fig. 1.5.c) révèle un comportement métallique des échelles alors que la résistivité inter-échelles, mesurée suivant l'axe  $a$  révèle un comportement isolant. Ceci est attribué à l'ouverture du pseudogap électronique entre les échelles, de manière analogue aux cuprates à hautes  $T_c$  tels que  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ou  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , dans le régime sous-dopé, où la résistivité dans les plans  $CuO_2$  est métallique et la résistivité mesurée perpendiculairement aux plans est isolante due à l'ouverture du pseudogap. Cependant, contrairement à ces deux derniers cuprates,  $Sr_{(14-x)}Ca_xCu_{24}O_{41}$  ne présente pas d'évolution continue de  $T_c$  en fonction de la substitution avant le taux de dopage optimal; le régime sous-dopé des cuprates à hautes  $T_c$  est donc absent pour cette famille de matériaux.

Quelques années après la découverte de la supraconductivité dans la famille



**Figure 1.5** a) Projection sur le plan  $[a,c]$  de la structure des chaînes de spins formées par l'agencement d'unités  $CuO_2$  (droite) et échelles de spins à deux montants  $Cu_2O_3$  (gauche) du cuprate  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . b) Diagramme de phase du composé  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  en fonction de la pression et de la concentration en  $Ca$ . Pour  $x = 0$  :  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  subit une transition isolant à métal sous une pression  $P = 6 GPa$ . Pour  $0 < x \leq 8$  : le composé est isolant quelle que soit la valeur de  $x$  ou  $P$ . Pour  $x \geq 10$  : le composé passe de l'état isolant à un état isolant 1D et, lorsque  $P$  augmente, une phase supraconductrice apparaît. Quand  $P > 5.5 GPa$ , le composé devient métallique [43]. c) Plans  $Cu - O$ , formés par l'agencement d'unités  $CuO_2$ , indiquées par le triangle rose, brique élémentaire commune à toute la famille des cuprates supraconducteurs 2D. d) Diagramme de phase généralisé des cuprates supraconducteurs indiquant les phases formées en fonction du taux de dopage en électron ou en trous et en fonction de la température. Le diagramme présente les phases : Isolant antiferromagnétique ( $x$  proche de 0), Pseudogap, Métal étrange, Dôme supraconducteur et Métal normal.  $T_N$  représente la température de transition de Néel,  $T_C$  correspond à la température critique de passage vers la phase supraconductrice, et  $T^*$  la température de transition de la phase pseudogap vers la phase métal étrange.

$Sr_{(14-x)}Ca_xCu_{24}O_{41}$ , en 2000, la conduction thermique magnétique par des magnons a été mise en évidence dans cette même famille de composés  $(Sr, Ca, La)_{14}Cu_{24}O_{41}$  [45, 46, 47]. Depuis lors, un nombre important de cuprates de basse dimensionnalité (à chaînes et/ou à échelles de spins) ont apporté des preuves expérimentales supplémentaires de l'existence d'un tel mécanisme de la conduction de la chaleur. C'est le cas des cuprates 1D  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  [48, 49, 50] qui font l'objet de ce travail de thèse. Ces deux matériaux sont des isolants de Mott et présentent également une contribution magnétique à la conduction thermique provenant du transport de la chaleur par les spinons.

### 1.3 Isolants de Mott

Les isolants électriques de Mott sont définis comme des systèmes où les répulsions électroniques sur un même site empêchent le saut d'électron de site en site. Ils portent alors le nom de systèmes à électrons fortement corrélés, du fait que chaque électron est localisé sur le site qui le porte. Plusieurs cuprates satisfont à cette description. En effet, le cuivre possède une configuration électronique  $[Ar]3d^9$  et il est en coordinence 4 plan carré au sein des unités  $CuO_4$ . La levée de dégénérescence des orbitales  $3d$  due au champ cristallin donne alors des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  à moitié remplies. Cette configuration donne lieu à de fortes répulsions électroniques inter-sites, conduisant à la localisation des électrons sur les sites du  $Cu^{2+}$ . Ces matériaux sont décrits par le modèle d'Hubbard, soluble à une dimension, qui tient compte des répulsions électroniques sur un même site [51, 52] :

$$\hat{\mathcal{H}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}) + U \sum_{i=1}^N \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (1.9)$$

où :

$\langle i, j \rangle$  : Somme sur les sites  $i, j$  des plus proches voisins,

$t$  : Constante de saut des électrons entre les sites,

$U$  : Répulsion Coulombienne sur un site.

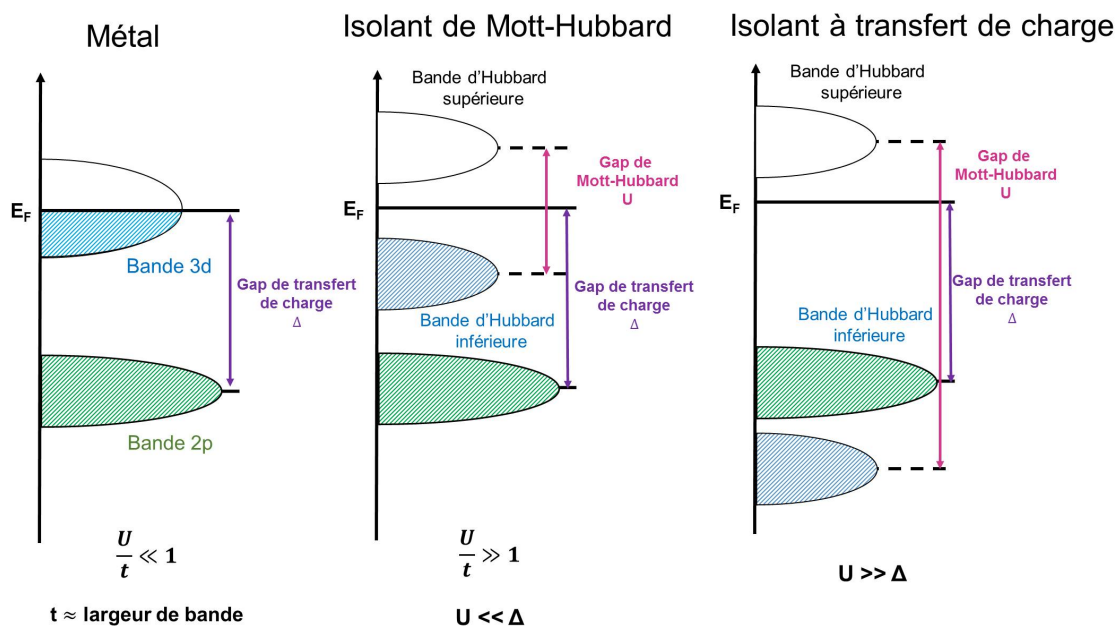
$\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger, \hat{c}_{j,\sigma}$  : Opérateurs de création, respectivement, d'annihilation d'un fermion de spin  $\sigma$  sur un site  $i, j$ ,

$\hat{n}_{i\uparrow}, \hat{n}_{i\downarrow}$  : Opérateurs de la densité d'occupation d'un même site  $i$  par deux électrons portant un spin  $\sigma = \downarrow$  ou  $\uparrow$ , avec  $\hat{n}_{i\downarrow} = \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}$ .

Le premier terme  $t$ , traduit les sauts d'électrons entre sites voisins, via l'annihilation d'un électron sur un site  $j$ , et en le recréant sur le site  $i$ , et *vice versa*, avec un nombre total d'électrons demeurant inchangé à la fin du processus. Le second terme  $U$ , traduit, quant à lui, les répulsions électroniques sur un même site.

Selon la valeur du rapport  $U/t$ , nous définissons : Pour  $U \ll t$  les métaux,  $U \gg t$  les isolants de Mott, avec  $t$  et  $U \neq 0$ .

Dans la limite  $U \gg t$  : la bande  $3d$ , dans le cas des cuprates, se divise en deux bandes comme schématisé sur la figure 1.6 situées de part et d'autre du niveau de Fermi, appelées bandes de Hubbard supérieure vide et inférieure remplie, et séparées par le gap d'énergie de Mott-Hubbard  $U$ . Dans le cas des isolants de Mott, le gap électronique correspond à la différence d'énergie entre deux bandes de même nature ( $3d$ , dans le cas des cuprates), à la différence des isolants à transfert de charge, où le gap  $\Delta$  est issu de la différence en énergie entre les bandes de natures différentes : bandes de cations  $3d$  et anions  $2p$ , pour les cuprates, comme cela est expliqué par la figure 1.6.



**Figure 1.6** Représentation de la structure de bande électronique d'un composé possédant des bandes  $3d$  à moitié remplies. (a) Cas d'un métal la bande  $3d$  se situe au niveau de *Fermi* avec  $\frac{U}{t} \ll 1$ .  $\Delta$  correspond au gap de transfert de charge du site  $3d$  vers le site  $2p$  ( $Cu^{2+}$  vers  $O^{2-}$ , dans le cas des cuprates) (b) Isolant de Mott-Hubbard lorsque  $U \gg t$ , la bande  $3d$  se divise en deux bandes l'une remplie et l'autre vide positionnées de part et d'autre du niveau de *Fermi* et séparées d'un gap d'énergie correspondant à  $U$  gap de Mott-Hubbard. Dans ce cas de figure  $U \ll \Delta$ . (c) Isolant à transfert de charge. Lorsque  $U$  devient très grand et la bande inférieure de *Hubbard* passe en dessous de la bande  $2p$ , le gap de transfert de charge devient le paramètre déterminant la nature du système  $\Delta \ll U$ .

Dans le cas des isolants de Mott, nous nous trouvons dans la limite  $U \gg t$ , c'est à dire que la répulsion sur un site doublement occupé est telle que le saut de charge d'un site à l'autre n'est pas permis  $U = 3$  eV et  $t = 0.7$  eV dans  $SrCuO_2$  [53] et  $U = 3.15$  eV et  $t = 0.55$  eV dans  $Sr_2CuO_3$  [54].

De même, pour des orbitales à moitié remplies, comme cela est la cas des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du  $Cu^{2+}$ , dans les deux composés isolants 1D antiferromagnétiques étudiés, chaque site porte un seul électron auquel est associé un état de spin, en favorisant, par respect du principe

d'exclusion de Pauli, une interaction antiferromagnétique entre sites voisins. Le Hamiltonien précédent peut alors s'écrire sous la forme de l'Hamiltonien de Heisenberg [55] pour une chaîne de spins  $\frac{1}{2}$  avec  $J = \frac{4t^2}{U}$ .

#### 1.4 Transport de chaleur par les excitations magnétiques dans les systèmes magnétiques de basse dimensionnalité

La conduction thermique dans les solides a lieu par le biais de différentes particules et quasi-particules, selon la nature du solide considéré. Dans les métaux, la chaleur est usuellement, et majoritairement, véhiculée par les électrons, alors que dans les isolants les vibrations de réseau (*phonons*) deviennent la contribution dominante au transport de la chaleur. Pour un composé présentant une phase supraconductrice, par exemple, la phase supraconductrice présentera des contributions électroniques et phononiques différentes d'une phase non-supraconductrice du même composé. Ainsi, selon la nature des entités mises en jeu lors du processus de conduction thermique, les mécanismes de diffusion impliqués seront propres à chaque système; ces mécanismes constituant le facteur limitant la propagation de la chaleur. Dans les matériaux isolants, possédant des structures magnétiques particulières, une voie supplémentaire de propagation de la chaleur a été mise en évidence : la conduction thermique par les excitations de spins (spinons ou magnons).

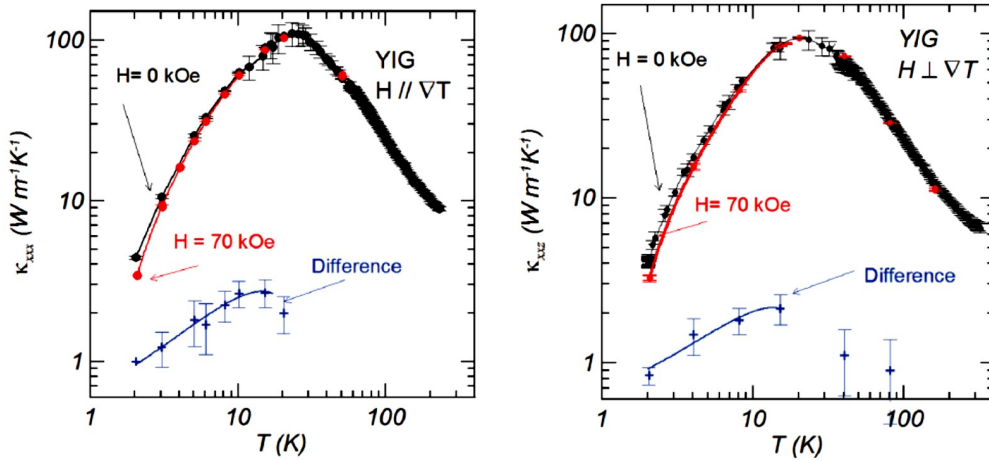
Le transport de la chaleur par les excitations magnétiques a été démontré dans un grand nombre de composés et plus particulièrement des systèmes magnétiques isolants 1D, quasi-1D, 2D ou 3D. Ce mode de conduction de la chaleur a été prédit théoriquement en 1936 [56], mais ce n'est que trente ans plus tard qu'il est expérimentalement mis en évidence dans le Grenat d'Yttrium et de Fer  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) [57]. L'évolution de la conduction thermique de ce composé en fonction de la température est donnée sur la figure 1.7. Ce système ferrimagnétique est, dès lors le premier, composé apportant la preuve de l'existence du transport de la chaleur par les magnons ( $\Delta S = 1$ ). La conduction thermique magnétique fût ensuite découverte dans une succession de classes de matériaux. Nous allons brièvement les énumérer et les décrire ci-dessous, en nous focalisant sur les cas des composés isolants 1D ou quasi 1D. Gardons toutefois à l'esprit que les excitations de spin peuvent agir comme porteurs de la chaleur ou intervenir dans le processus de transport comme diffuseur de phonons.

De manière globale, dans ces familles de matériaux, la conduction thermique totale s'écrit :

$$\kappa_{Tot} = \kappa_{mag} + \kappa_{ph} \tag{1.10}$$

où :  $\kappa_{mag}$  correspond à la conduction thermique par les excitations de spin et  $\kappa_{ph}$  correspond à la conduction thermique par les phonons.

##### — Composés à échelles de spins $\frac{1}{2}$



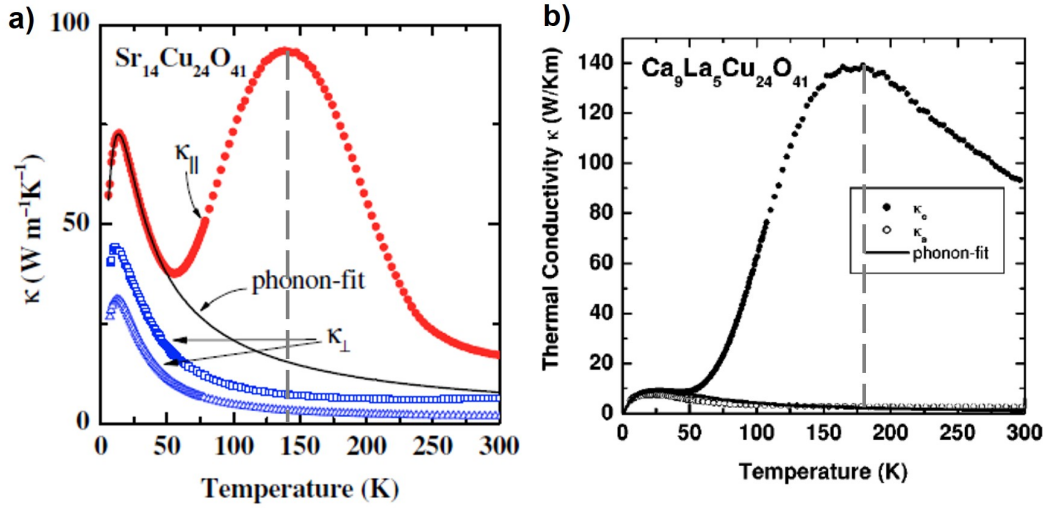
**Figure 1.7** Mesures de conduction thermique réalisées sur un monocristal de YIG [58] (a) Sans et avec un champ magnétique de  $70 kOe$  appliqué dans la direction du gradient de température (flux thermique). La différence entre les deux mesures correspond à la conduction thermique  $\kappa_{mag}$  par les magnons (b) Sans et avec un champ magnétique de  $70 kOe$  appliqué dans la direction transverse au gradient de température (flux thermique). La différence entre les deux mesures correspond à la conduction thermique  $\kappa_{mag}$  par les magnons.

La littérature fait état de nombreux travaux concernant la conduction thermique magnétique dans la famille de cuprates à échelles de spins  $\frac{1}{2}$  à deux montants ( $Sr, Ca, La$ ) $Cu_{24}O_{41}$ , où les échelles de spins sont portées suivant l'axe  $c$ . La figure 1.8.a montre les résultats obtenus lorsque  $\kappa$  est mesurée, parallèlement et perpendiculairement à la direction des échelles dans  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . Les mesures indiquent clairement l'existence d'un mode de transport anisotrope, dans la direction des échelles de spins, qui se traduit par l'apparition d'une contribution supplémentaire à  $150 K$ , absente pour  $\kappa_{a,b}$  [45, 46]. Le composé étant un isolant de Mott, il est donc exclu que cette contribution ait une origine électronique. Le premier pic, à basse température  $20 K$  est alors associé au transport de la chaleur par les phonons et le second au transport de la chaleur par les excitations de spins  $\kappa_{mag}$ , ce dernier n'apparaissant que dans la direction possédant un arrangement de spins particuliers. Les excitations participant à la conduction thermique magnétique sont appelées magnons,  $\Delta S = 1$ . Rappelons que pour un nombre de montants pairs dans une échelle de spins, un gap d'énergie s'ouvre entre l'état singulet et le premier état triplet excité  $S = 1$  [59]. D'autre part, l'existence de trous au sein des échelles de spins, entraînant des interactions limitant la propagation des magnons, a encouragé l'étude de l'impact de la substitution hors des échelles de spins, par un élément de valence différente, le  $La^{3+}$ . Les mesures de  $\kappa$  obtenues pour le composé  $La_5Ca_9Cu_{24}O_{41}$  sont données sur la figure 1.8.b. Nous noterons que le maximum de  $\kappa_{mag}$  est déplacé à  $T \approx 180 K$ , de même que sa valeur est améliorée, notamment à température ambiante, où elle vaut  $\sim 90 W m^{-1} K^{-1}$  [60]. Le mécanisme proposé pour expliquer l'origine de l'amélioration de  $\kappa_{mag}$  est le déplacement des trous des échelles vers les chaînes de spins, montrant que le siège principal de la conduction thermique par les magnons sont les plans  $Cu_2O_3$  des échelles magnétiques. De plus la contribution phononique  $\kappa_{ph}$  diminue suite à la substitution par du

$La^{3+}$  et  $Ca^{2+}$  sur les sites du  $Sr^{2+}$ . Cela est attribué à la perturbation de la propagation des phonons par les éléments étrangers via la création de désordre structural dû aux différents rayons ioniques du  $La^{3+}$  et du  $Ca^{2+}$  et, à la distribution aléatoire de ces atomes sur les sites du  $Sr^{2+}$ .

Par ailleurs, la série de composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  avec  $x = 1, 2$  ou  $12$  a montré une réduction graduelle de  $\kappa_{mag}$  à mesure que le taux de substitution en  $Ca^{2+}$  augmente en raison du transfert de trous des chaînes de spins vers les échelles, entravant la propagation des excitations de magnons [45].

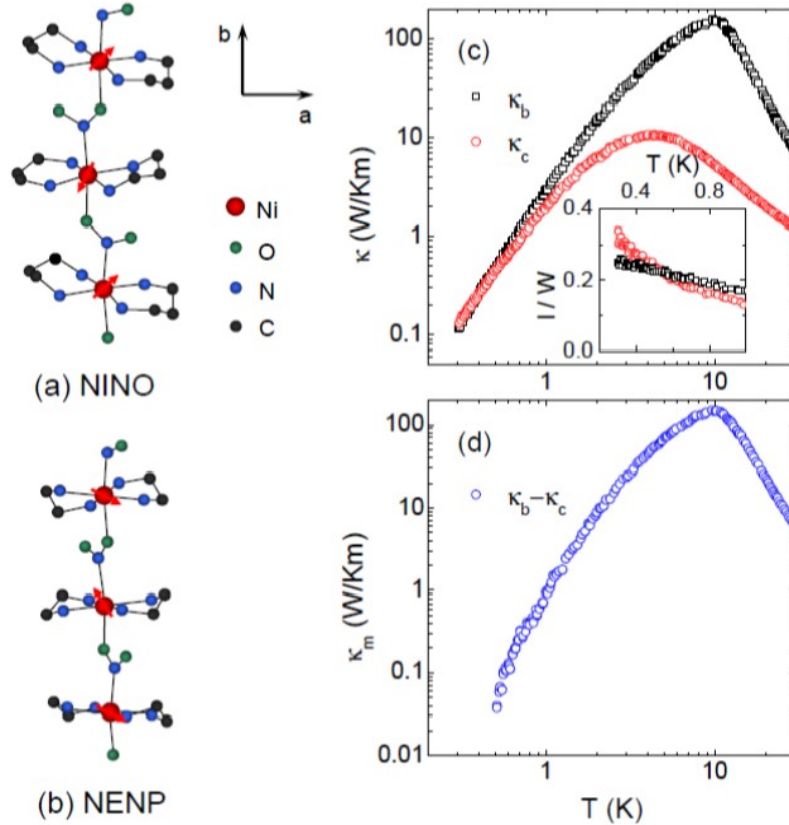
La nature du transport de la chaleur dans ces systèmes est balistique, c'est à dire qu'en l'absence de défauts, et de processus *Umklapp* d'interactions entre les spinons et les phonons, et pour un échantillon de dimensions infinies,  $\kappa_{mag}$  serait infinie. Ceci signifie, en d'autres termes, que le libre parcours moyen des spinons ne serait limité que par les dimensions de l'échantillon mesuré. Ce mode de transport des excitations de spins a également été confirmé par des études théoriques.



**Figure 1.8** Conduction thermiques mesurées dans les composés à chaînes et à échelles de spins  $\frac{1}{2}$  (a)  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  : La courbe en rouge correspond à la mesure réalisée dans la direction des échelles de spins. Elle présente une contribution phononique à  $\sim 20K$  et une très forte contribution magnétique, possédant un maximum vers  $T \sim 150K$ , indiquée par la ligne en tirets gris, qui est absente sur les courbes, en bleu, correspondant aux mesures réalisées perpendiculairement à la direction des échelles de spins. [47] (b)  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$  : Mesures réalisées parallèlement et perpendiculairement à la direction des échelles de spins.  $\kappa_{||}$  présente une contribution phononique à  $\sim 25K$  et une très forte contribution magnétique, possédant un maximum vers  $T \sim 180K$ , indiquée par la ligne en tirets gris, qui est absente sur les courbes  $\kappa_{\perp}$  correspondant aux mesures réalisées perpendiculairement à la direction des échelles de spins. La conduction thermique de  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$ , vaut  $\sim 90 WK^{-1}m^{-1}$ . [60]

## — Composés à chaînes de spins 1 ou chaîne de Haldane

De nombreux exemples de chaînes de *Haldane* de spin  $S = 1$  ont montré l'existence d'une contribution magnétique au transport de la chaleur. C'est le cas du composé  $AgVP_2S_6$  où lorsque la mesure de  $\kappa$  est réalisée dans la direction des chaînes de spins  $a$ , une conduction thermique magnétique de l'ordre de  $\kappa \sim 1Wm^{-1}K^{-1}$  est mise en évidence à  $150K$ . C'est également le cas de  $Y_2BaNiO_5$  [61, 10] où  $\kappa_{mag}$  est du même ordre de grandeur au maximum apparaissant à  $T \sim 170K$ . Il a été suggéré que, dans ces deux matériaux, le caractère de  $\kappa_{mag}$  est diffusif.



**Figure 1.9** (a) Structure cristalline du composé à chaînes de *Haldane* *NINO*, les moments de spins portés par les ions  $Ni^{2+}$  sont indiqués par les flèches rouges. (b) Structure cristalline du composé à chaînes de *Haldane* *NENP*, les moments de spins portés par les ions  $Ni^{2+}$  sont indiqués par les flèches rouges. (c) Conduction thermique mesurée parallèlement, suivant  $b$ , et perpendiculairement, suivant  $c$ , à la direction des chaînes de spins dans *NINO*. L'insert de la figure présente le libre parcours moyen des phonons extraits des deux mesures. (d) Conduction thermique magnétique de *NINO* résultante de la soustraction  $\kappa_b - \kappa_c$ . [62]

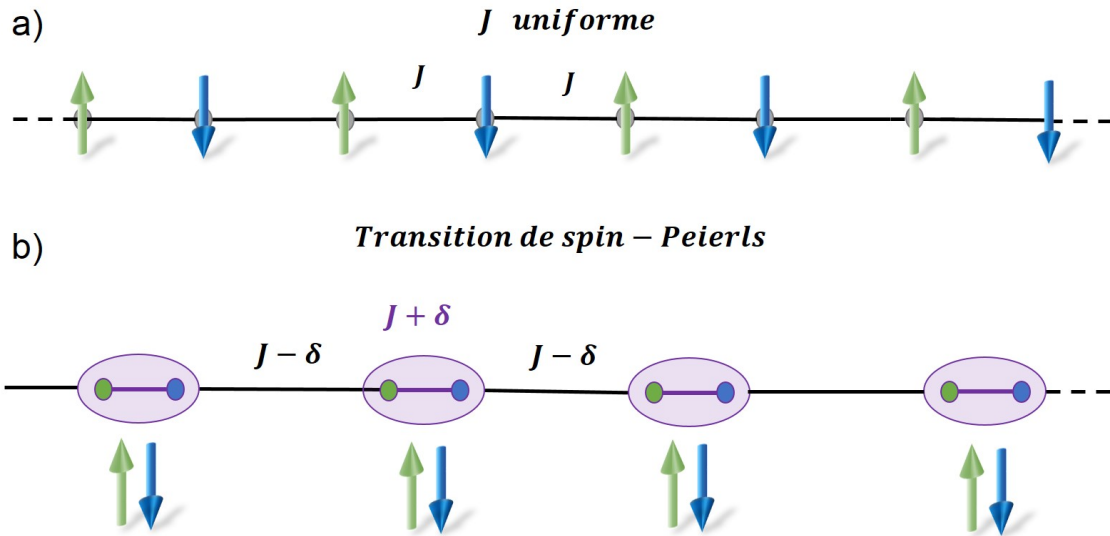
Par ailleurs, des composés organiques possédant des chaînes de Haldane ont également été étudiés tels que :  $Ni(C_2H_8N_2)NO_2ClO_4$  (*NENP*) [10], où le transport par les excitations de spin n'apparaît que lors de l'application d'un champ magnétique externe, dans la direction des chaînes, lorsque le gap de spin  $\Delta \approx 12K$  est comblé. Ce composé présente la particularité de présenter un libre parcours moyen magnétique très important  $l \sim 0.75\mu m$ , avec



$\kappa_{mag} = 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  au maximum, vers  $T = 2 \text{ K}$ . L'existence de  $\kappa_{mag}$  dans un second composé organique  $Ni(C_3H_{10}N_2)NO_2ClO_4$  (*NINO*) [62], a également été rapportée. Les mesures de conduction thermique réalisées sur ce composé sont présentées sur la figure 1.9. Ce dernier présente un gap d'énergie plus faible  $\Delta = 8.3 \text{ K}$  et une conduction thermique magnétique très grande  $\kappa_{mag} \approx 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à  $T = 10 \text{ K}$ . La comparaison des propriétés des deux derniers composés suggère que  $\kappa_{mag}$  est améliorée lorsque de la valeur du gap  $\Delta$  diminue. Enfin, plusieurs études théoriques visant à déterminer la nature balistique ou diffusive du transport dans les chaînes de Haldane ont été menées, mais aucune conclusion claire n'a pu être formulée, du fait de leurs résultats contradictoires.

#### — Composés à transition de spin Peierls

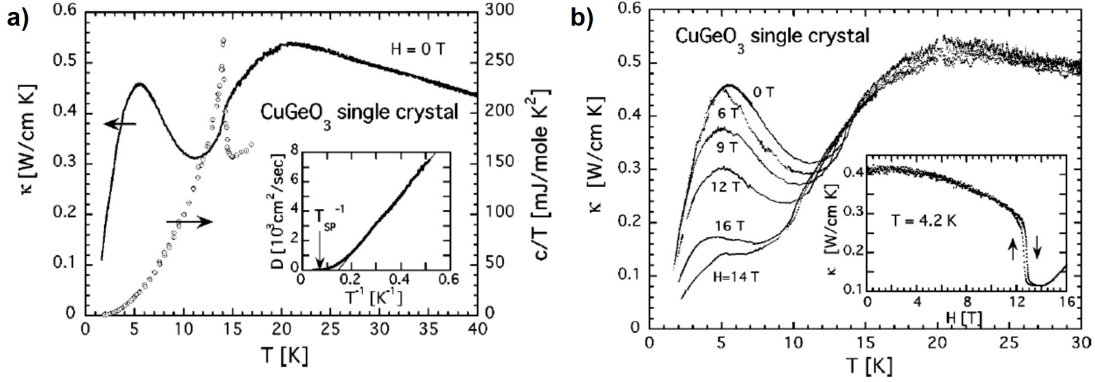
Le système type de cette classe de matériaux est sans nul doute le cuprate  $CuGeO_3$  [63]. Il porte suivant l'axe  $c$  des chaînes de spins demi-entiers antiferromagnétiques de type Heisenberg. En-dessous de la température de transition de spin-Peierls  $T_{SP} = 14 \text{ K}$ , les moments de spin adjacents se dimérisent et forment des singulets  $S = 0$ , en faisant apparaître un gap d'énergie  $\Delta \sim 2 \text{ meV}$ . La dimérisation des spins s'accompagne d'une distorsion structurale. Cette transition est connue sous le nom de spin Peierls, et est illustrée sur la figure 1.10. Pour  $T > T_{SP}$ , les excitations magnétiques se propageant le long des chaînes sont des spinons. A  $T < T_{SP}$ , de nouvelles excitations apparaissent, les magnons. La transition de spin Peierls est caractérisée par l'établissement d'un fort couplage phonon-magnon à  $T < T_{SP}$ .



**Figure 1.10** (a) Chaîne de spins  $\frac{1}{2}$  antiferromagnétique avec une interaction de superéchange  $J$  uniforme. (b) Dimérisation de la chaîne en singulets suite à la transition de spin-Peierls, créant une distorsion structurale du fait du raccourcissement des distances inter-sites au sein d'un singulet et l'augmentation des distances séparant deux singulets, donnant lieu à une chaîne de spins  $J_1 - J_2$ , avec  $J_1 = J + \delta$ , correspond à l'interaction entre les moments magnétiques d'un même singulet.  $J_2 = J - \delta$  correspond à l'interaction d'échange entre les singulets.

La conduction thermique, mesurée dans  $CuGeO_3$ , présente un premier pic associé au transport de la chaleur par les phonons à  $T = 5.5 \text{ K}$ , puis un second pic à  $T = 20 \text{ K}$  comportant

les contributions des spinons et des phonons (*cf.* Fig. 1.11.a). L'application d'un champ magnétique a montré une réduction de l'amplitude du pic de conduction thermique phononique. Cette réduction est attribuée à la diffusion des phonons par les magnons, excités, suite à la fermeture du gap d'énergie sous l'influence du champ magnétique, comme cela est montré sur la figure 1.11.b. Il a par ailleurs été démontré que le transport de la chaleur par les magnons était balistique, dans ces systèmes.

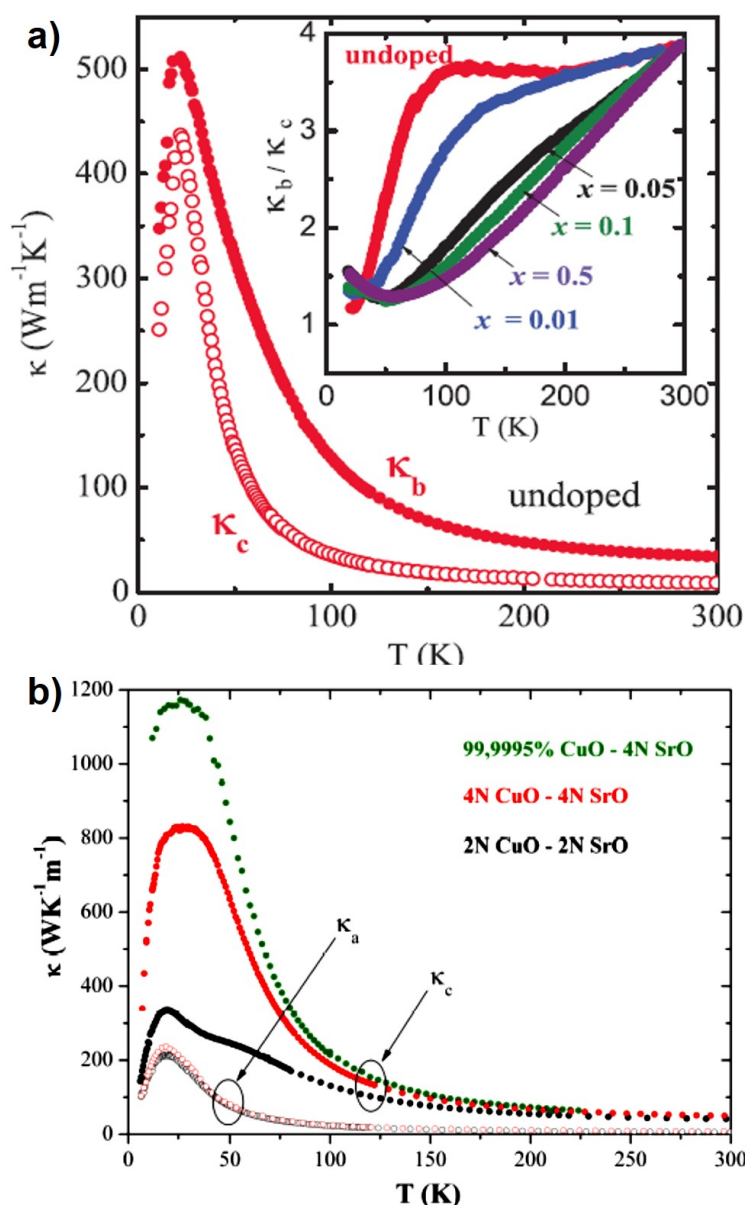


**Figure 1.11** (a) Mesures de conduction thermique et de chaleur spécifique d'un cristal de  $CuGeO_3$ . Sur la mesure de  $\kappa$ , le pic à basse température  $T = 5.5K$  correspond à la conduction thermique par les phonons. Le pic à  $T = 20K$  englobe les conductions thermiques des spinons et des phonons. La mesure de  $Cp/T$  fait apparaître l'anomalie associée à la transition de spin-Peierls à  $T = 14K$ . (b) Évolution de  $\kappa$  sous l'influence d'un champ magnétique externe montrant la diminution progressive de l'intensité du pic phononique à mesure que l'intensité du champ appliqué augmente jusqu'au champ seuil  $H = 14T$ . [63]

### — Composés à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ antiferromagnétique de type Heisenberg

Il existe un certain nombre de composés à chaînes antiferromagnétiques de spins  $\frac{1}{2}$ , où les mesures de transport mettent en évidence la contribution des excitations de spinons à la conduction thermique. C'est le cas du composé  $KCuF_3$ , où des excitations de type spinons se développent, au-dessus de la température de transition de Néel  $T_N = 39.8K$  [64]. Les mesures de  $\kappa$  dans ce système montrent une contribution supplémentaire à  $\kappa_{ph}$ , dans la direction des chaînes de spins, avec  $\kappa_{mag} \approx 4Wm^{-1}K^{-1}$  à  $T = 100K$ . Les deux cuprates à simple et double chaîne de spins  $\frac{1}{2}$ ,  $Sr_2CuO_3$  et  $SrCuO_2$ , décrits plus en détails, dans la suite de ce travail, présentent les mêmes propriétés. Dans ces composés, les chaînes de spins sont portées, respectivement, suivant les axes  $b$  et  $c$ .  $Sr_2CuO_3$  et  $SrCuO_2$  représentent les meilleures réalisations expérimentales des chaînes des spins  $\frac{1}{2}$  de type Heisenberg. Les conductions thermiques mesurées dans les deux cuprates montrent une contribution  $\kappa_{mag}$  du transport de la chaleur par les spinons, dans la direction des chaînes de spins (*cf.* Fig. 1.12).

Les valeurs de  $\kappa_{mag}$  ont été extraites en soustrayant  $\kappa_{ph}$  mesurée perpendiculairement aux chaînes de spins à la mesure réalisée suivant  $b$  ( $c$ ), dans  $SrCuO_2$  ( $Sr_2CuO_3$ ). En effet, dans les deux composés, l'anisotropie de  $\kappa_{ph}$  est faible lorsque l'on compare les mesures réalisées suivant les deux axes cristallographiques perpendiculaires aux chaînes de spins ; ceci permet *a priori* de supposer que la conduction thermique  $\kappa_{ph}$  dans la direction des chaînes de spins n'est



**Figure 1.12** Conduction thermiques mesurées dans les composés à chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  (a)  $Sr_2CuO_3$  :  $\kappa_c$  correspond à la mesure réalisée perpendiculairement à la direction des chaînes de spins. Elle consiste en une conduction thermique purement phononique présentant un maximum à  $T \sim 18K$ . La conduction thermique  $\kappa_b$  est mesurée dans direction des chaînes de spins. Elle présente une contribution supplémentaire à  $\kappa_c$ , d'origine magnétique, due au transport de la chaleur par les spinons [65] (b)  $SrCuO_2$  :  $\kappa_a$  correspond à la mesure réalisée perpendiculairement à la direction des chaînes de spins. Elle consiste en une conduction thermique purement phononique présentant un maximum à  $T \sim 20K$ . La conduction thermique  $\kappa_c$  est mesurée dans direction des chaînes de spins. Elle présente une contribution supplémentaire à  $\kappa_a$ , d'origine magnétique, due au transport de la chaleur par les spinons.  $\kappa_c$  augmente à mesure que la pureté des précurseurs utilisés pour la synthèse des cristaux mesurés augmente [66].

pas très différente.  $\kappa_{mag}$  est estimée à  $180 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $T = 50 \text{ K}$  et  $660 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à  $T = 37 \text{ K}$ , respectivement pour  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{SrCuO}_2$ . Ces valeurs de  $\kappa_{mag}$  sont remarquablement importantes pour les deux matériaux, et croissent en fonction de la pureté des précurseurs employés lors de la synthèse, comme cela sera discuté à la section 1.6.7. Les valeurs données ici sont rapportées pour des monocristaux de puretés (4N), et donnent des libres parcours moyens magnétiques très importants, respectivement, de  $l = 0.54 \mu\text{m}$  et  $1.6 \mu\text{m}$  pour  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{SrCuO}_2$ . Le mode de transport de la chaleur par les excitations de spins dans ces systèmes est balistique.

On trouve, dans la littérature, d'autres exemples de composés, appartenant à cette classe de matériaux, et présentant un mode de transport de la chaleur par les spinons, c'est le cas de  $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ou encore  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  [1, 10].

#### 1.4.1 Autres exemples de composés où les excitations de spins sont impliquées dans le processus de transport de la chaleur

Dans tous les cas présentés jusqu'ici, les excitations magnétiques agissent comme « transmetteurs » du flux thermique. Comme mentionné en introduction de cette section, ces excitations peuvent également jouer un rôle différent, celui de diffuser les phonons. C'est le cas dans  $\text{CuGeO}_3$ , par exemple, en-dessous de la température de transition de spin-Peierls, où le déconfinement des magnons par l'application d'un champ magnétique entraîne un accroissement des interactions magnon-phonon. Ces interactions ont pour conséquence de réduire la conduction thermique phononique à basse température. C'est aussi le cas des composés :

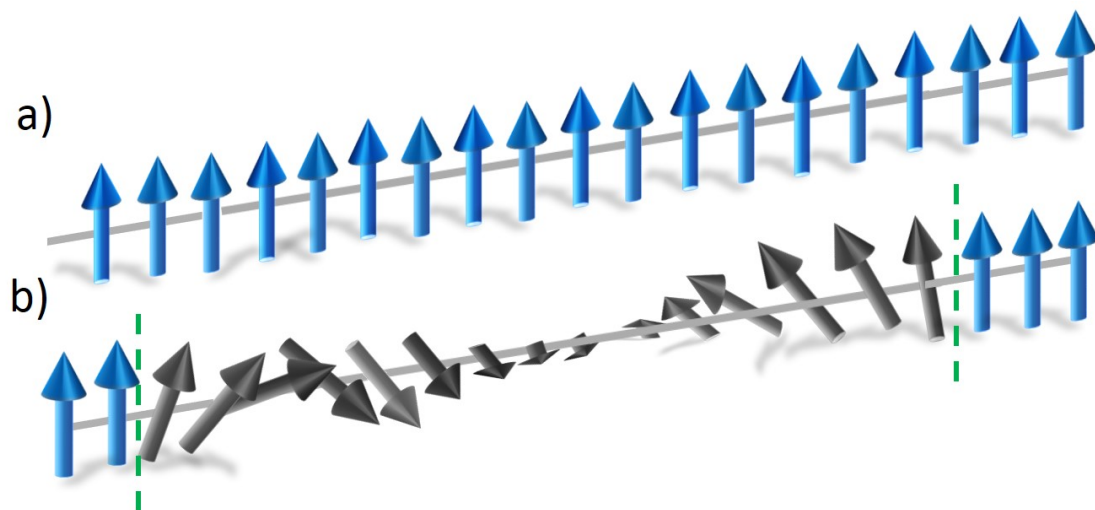
- Dimères de spins, tels que  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [67]. Ce composé présente un arrangement particulier de dimères de  $\text{Cu}^{2+}$ , avec des dimères  $\text{Cu} - \text{Cu}$  orientés à  $90^\circ$  les uns des autres. Les excitations de spins, dans ces systèmes sont localisées mais peuvent contribuer à diffuser les phonons du fait du fort couplage spin-phonon.

- Composés à chaînes de spins de type  $\text{AMX}_3$  [1] :

- a) A chaînes antiferromagnétiques de spin  $\frac{5}{2}$  de  $\text{Mn}^{2+}$  :  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ . Ce dernier étant décrit par le modèle de Heisenberg, de type  $\text{XY}$  avec une anisotropie dans le plan de facile aimantation.

- b) A chaînes ferromagnétiques de spin 1, tel que  $\text{CsNiF}_3$ . Ce système est décrit par le modèle d'Heisenberg ferromagnétique avec une anisotropie dans le plan  $\text{XY}$ .

Dans ces deux derniers cas, l'application d'un champ magnétique, dans la direction du plan de facile aimantation entraîne la création de solitons magnétique, qui peuvent être visualisés comme la propagation de parois de domaines magnétiques avec une rotation graduelle des moments spins autour de l'axe des chaînes à l'intérieur de chaque domaine, représentés sur la figure 1.13. Ces solitons se propagent sans se déformer et agissent comme diffuseurs de phonons.



**Figure 1.13** Représentation d'un soliton magnétique dans une chaîne de spins ferromagnétique.

Dans tous les systèmes que nous avons abordés, nous avons pu constater que les interactions entre les excitations magnétiques, les phonons et les défauts jouaient un rôle fondamental pour la détermination des propriétés de conduction thermique résultantes dans les divers systèmes étudiés. Dans ce qui suit, nous décrirons ces processus d'interaction et leurs impact sur l'allure de  $\kappa_{ph}$  et  $\kappa_{mag}$ .

## 1.5 Interactions gouvernant la conduction thermique dans les systèmes 1D à chaînes de spins $\frac{1}{2}$

Dans cette section, nous nous intéresserons plus spécifiquement à la description du transport de la chaleur dans les cuprates de basse dimensionnalité (1D ou quasi-1D) à chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  antiferromagnétiques. Nous commencerons par une description des mécanismes d'interactions entre les spinons, les phonons et les défauts et leurs impacts sur les propriétés de conduction thermique résultantes. Nous illustrerons, au fur et à mesure, ces mécanismes de quelques exemples.

### 1.5.1 Conduction thermique par les phonons

#### 1.5.1.1 Phonons dans un solide

Dans un solide réel, les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Si nous considérons chaque atome comme un oscillateur harmonique connecté à son voisin par un ressort, les vibrations collectives des atomes génèrent des ondes élastiques propagatives au sein du réseau cristallin portant un *quantum* d'énergie appelé « phonons ». Les phonons possèdent une pulsation  $\omega$  et un vecteur d'ondes  $\vec{k}$ , avec :  $\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A}{m}}$  pour une chaîne monoatomique, où  $A$  est la constante de raideur du ressort, et  $m$  la masse de l'atome impliqué dans la vibration.

Les phonons sont traités comme des bosons, thermiquement activés satisfaisant à la distribution de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.11)$$

Le nombre de modes de phonons dans un solide à  $N$  atomes est de  $(3N)$  : dont 3 modes de phonons acoustiques et  $(3N - 3)$  modes optiques.

Les **modes acoustiques** correspondent à la vibration, en phase, de tous les atomes de la maille cristalline et peuvent véhiculer la chaleur. Les modes de **phonons optiques** sont issus d'une vibration déphasée des atomes de la maille ; ils sont appelés optiques car ils peuvent être excités au moyen d'une impulsion électromagnétique (*cf.* Fig. 1.14.b). Les modes de phonons acoustiques et optiques peuvent être longitudinaux ou transverses, selon la direction de propagation et la polarisation du mode phonon considéré. Un mode est dit longitudinal si la direction de propagation du phonon est la même que sa polarisation (sens de la vibration), et transverse si le mode est polarisé perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde (*cf.* Fig. 1.14.a).

- Les modes de phonons acoustiques, principalement impliqués dans le transport de la chaleur, présentent une relation de dispersion périodique de  $\omega$  en fonction de  $k$ . A une énergie  $\hbar\omega$  suffisamment faible, la dispersion peut être supposée linéaire ; on en déduit la vitesse de groupe du mode de phonon acoustique  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ , constante à basse température.  $v_g$  correspond à la vitesse de propagation du son, pour le cas des phonons longitudinaux. A la limite de la première zone de Brillouin, la dispersion des modes acoustiques s'aplatit et le phonon atteint son énergie maximale pour  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  (pour une chaîne linéaire monoatomique). La dispersion de ces modes est représentée sur la figure 1.15.

- Les modes de phonons optiques sont excités, à haute énergie, et ne présentent généralement pas ou alors une très faible dispersion de  $\omega = f(k)$ . C'est pourquoi, ils ne contribuent au transport de la chaleur que dans de rares cas. Comme le montre la relation de Debye pour la conduction thermique phononique  $\kappa_{ph}$  [68] :

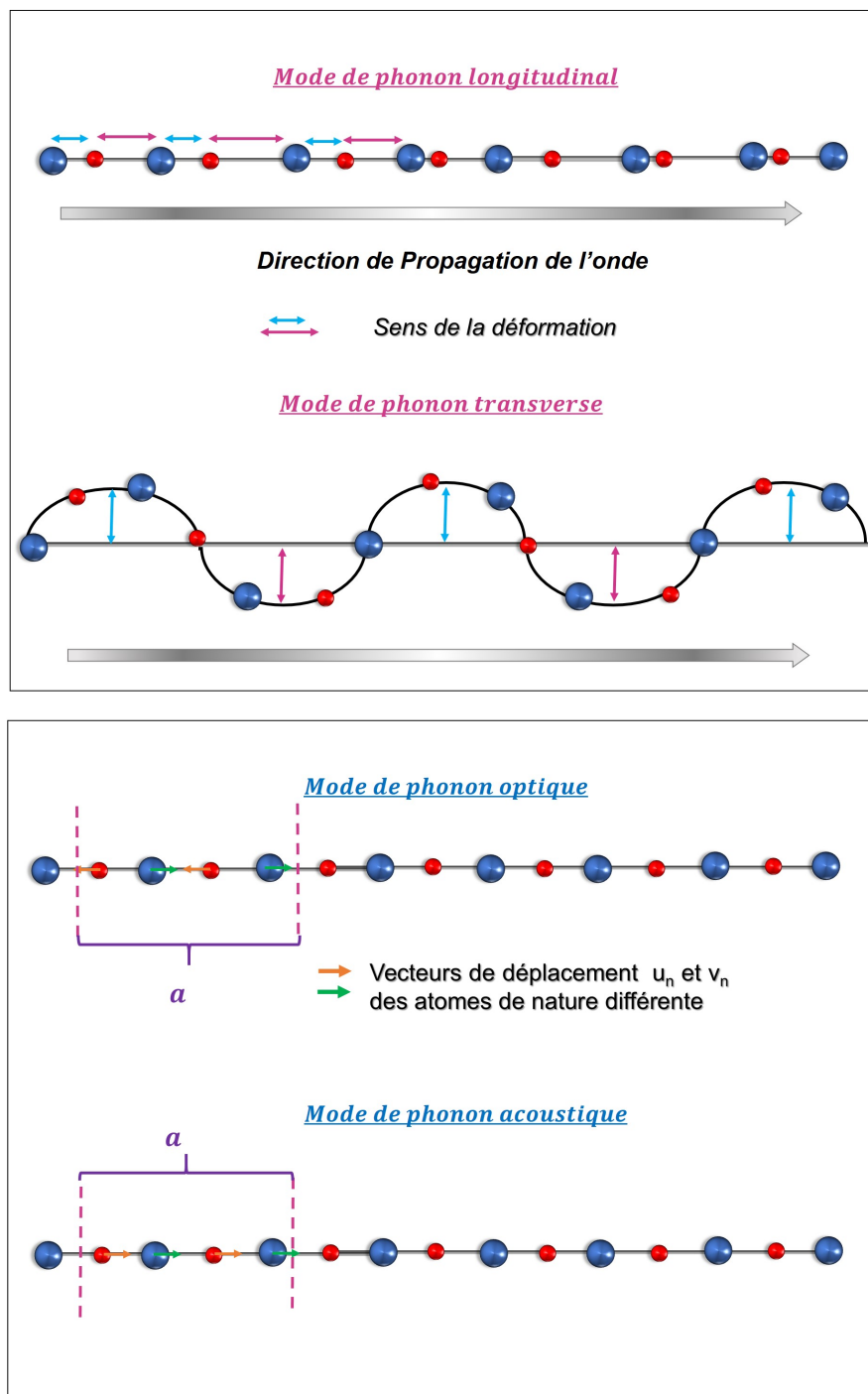
$$\kappa_{ph} = C_{ph} v_{ph} l_{ph} \quad (1.12)$$

où :  $C_{ph}$  correspond à la chaleur spécifique phononique,  $v_{ph} = v_g$ , et  $l_{ph}$  est le libre parcours moyen des phonons.

Avec, la vitesse de groupe des phonons donnée par le modèle de Debye pour un solide monoatomique [68] :

$$v_{ph} = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar(6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}} \quad (1.13)$$

où :  $n$  correspond à la densité d'atomes par unité de volume.



**Figure 1.14** Schéma illustrant les différents modes de phonons se propageant dans une chaîne diatomique. (a) : Représentation des modes de phonons longitudinaux et transverse selon la direction de propagation du phonon, représentée par la flèche grise, et la direction de vibration (déformation) des atomes de la chaîne, représentées par les flèches roses et bleues. (b) Représentation des modes de phonons acoustiques et optiques de la chaîne, selon la direction du déplacement de chacune des deux familles d'atomes, représentées par les flèches oranges et vertes, sur la longueur d'une maille cristalline  $a$ . Les vibrations en phase ou en opposition de phase déterminent la nature du mode de phonon.

Les solutions harmoniques des équations de mouvement des atomes, dans le solide, sont généralement traitées comme indépendantes les unes des autres, sans tenir compte de possibles termes d'interactions entre ces solutions. Dans ce cas de figure, ceci signifie que le libre parcours moyen des phonons est uniquement limité par les dimensions de l'échantillon mesuré. Cependant, dans un solide réel, des termes anharmoniques dus aux interactions ou couplages entre les phonons, les défauts (cristallins ou chimiques), les excitations de spins et les bords de l'échantillon doivent être considérés. Le régime de conduction thermique par les phonons est alors dit diffusif du fait que le phonon échange de l'énergie avec son environnement par le biais de ces divers processus d'interaction.

Dans les paragraphes 1.5.1.2 et 1.5.1.3 suivants, nous traiterons les interactions entre les phonons et les défauts et leurs incidences sur la conduction thermique d'origine phononique résultante. De manière générale, l'allure des courbes de conduction thermique mesurées expérimentalement, en fonction de la température, consiste en l'augmentation de  $\kappa_{ph}$  en fonction de la température jusqu'à atteindre un pic puis une diminution jusqu'à un plateau. Les équations régissant la conduction thermique phononique et tenant compte de l'ensemble de ces interactions seront présentées et discutées au chapitre IV, en introduction à l'étude des conductions thermiques de nos matériaux.

### 1.5.1.2 Interaction phonon-phonon

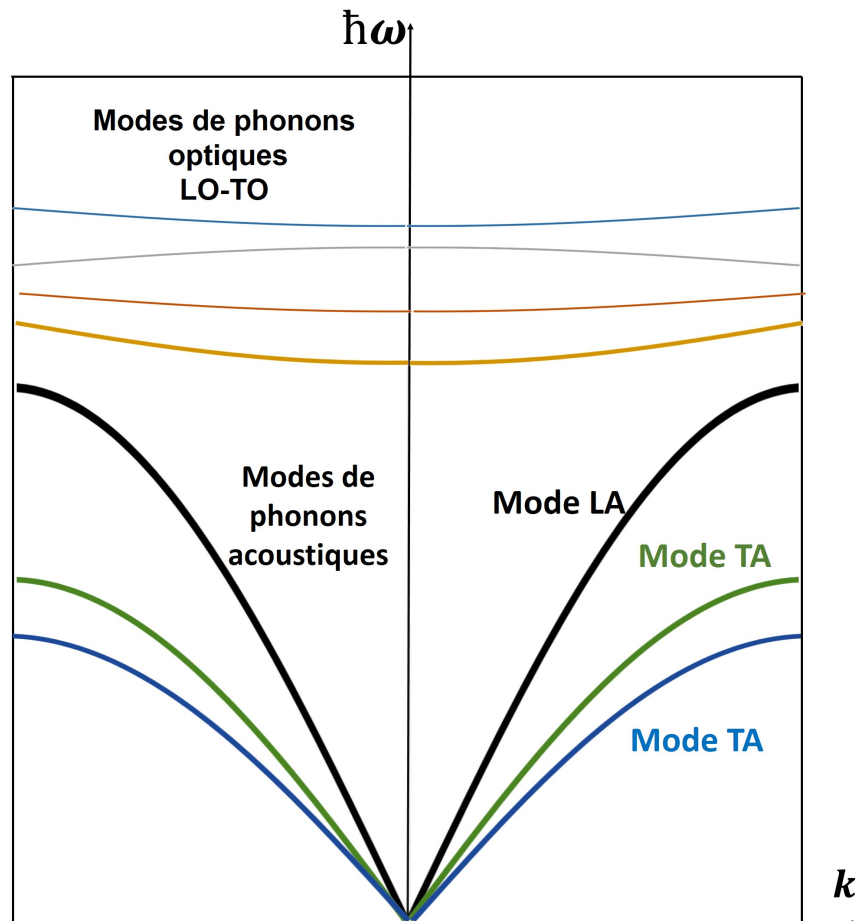
Les interactions phonon-phonon ou interactions à trois phonons sont de deux types : Soit deux phonons interagissent pour créer un troisième phonon, soit un phonon cède son énergie pour la création de deux nouveaux phonons. Nous ne considérerons ici que les processus d'interaction à trois phonons, la contribution processus plus complexes faisant intervenir quatre phonons et plus est négligeable dans les gammes de températures de notre étude (jusqu'à 300K) [68]. Les phonons sont thermiquement activés, ce qui signifie que lorsque un matériau est soumis à un gradient de température, le point chaud possèdera une densité d'états de phonons plus importante que le point froid donnant lieu à une distribution du nombre de phonons suivant le gradient de température.

Les interactions impliquant la collision entre un premier phonon  $(k_1, \omega_1)$  et un second phonon  $(k_2, \omega_2)$  donnant naissance à un troisième phonon  $(k_3, \omega_3)$ , où l'énergie du phonon créé équivaut à la somme des énergies des deux premiers phonons, satisfont aux lois de conservation de l'énergie et du moment :

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \tag{1.14}$$

$$\vec{k}_3 + \vec{G} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \tag{1.15}$$



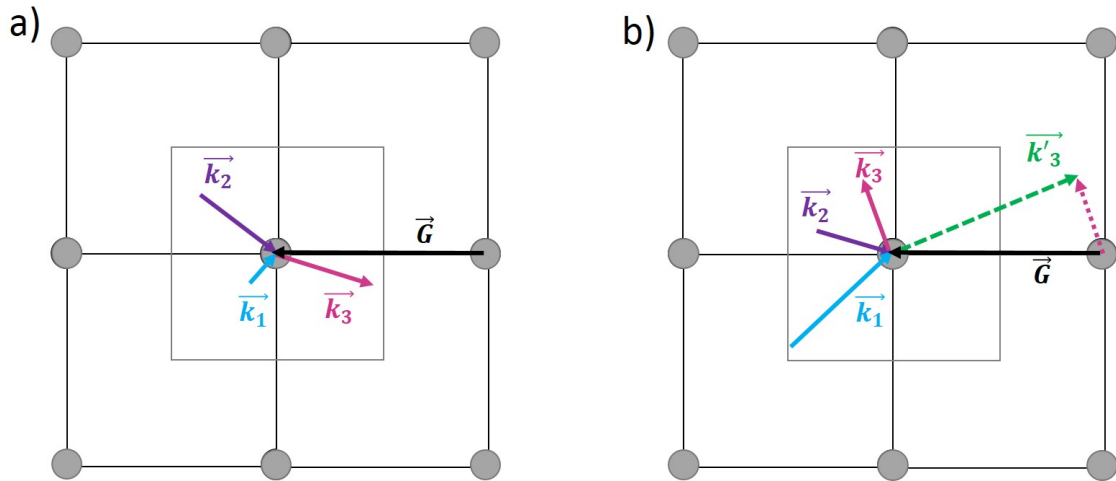


**Figure 1.15** Représentation du spectre des modes de phonons acoustiques dispersif et optiques localisés, longitudinaux ou transverses, en fonction du vecteur d'onde  $k$ . Spectre typiquement obtenu lors de mesures de diffusion inélastique de neutrons. Reproduite à partir de [69].

où :  $\vec{G}$  est un vecteur reliant deux nœuds du réseau réciproque choisi de telle sorte à ce que le vecteur  $\vec{k}_3$  résultant se trouve toujours dans la première zone de Brillouin.

Les interactions à trois phonons peuvent se produire suivant deux processus :

- Les **processus normaux** où  $\vec{k}_3$  est la simple somme de  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$ , avec  $\vec{G} = 0$ . Dans ce cas la direction de propagation du nouveau phonon est inchangée par rapport à celles des phonons initiaux, comme cela est montré sur la figure 1.16.a . Le flux thermique transporté par les vibrations de réseau n'est donc pas perturbé par ce type d'interaction.



**Figure 1.16** Schéma représentant les processus d'interaction à trois phonons (a) Processus normal et (b) Processus *Umklapp* tels que décrits dans le texte. Le carré correspond à la première zone de Brillouin.

- Les **processus Umklapp** où  $\vec{G} \neq 0$ . Dans ce cas, la direction  $\vec{k}_3$  de propagation du nouveau mode de phonon est opposée à celle des deux phonons initiaux [70]. Ceci crée un flux thermique opposé au gradient de température constituant un processus résistif de la conduction thermique phononique via la limitation du libre parcours moyen des phonons. Afin qu'un tel processus puisse avoir lieu, il est nécessaire que les phonons qui entrent en collision possèdent des vecteurs d'ondes (énergies) qui soient suffisamment grands pour que le vecteur d'onde du phonon résultant  $\vec{k}_3$  sorte de la première zone de Brillouin, comme cela est indiqué sur la figure 1.16.b. C'est pourquoi, les processus *Umklapp* ont lieu à haute température, où la population de phonons énergétiques thermiquement activés est importante, augmentant les probabilités d'interactions suivant ce mécanisme. Il en découle que les processus normaux sont, eux, dominants à basse température. En nous affranchissant de possibles interactions entre les phonons et les défauts, le libre parcours moyen des phonons est donc uniquement limité par les dimensions de l'échantillon à très basse température.

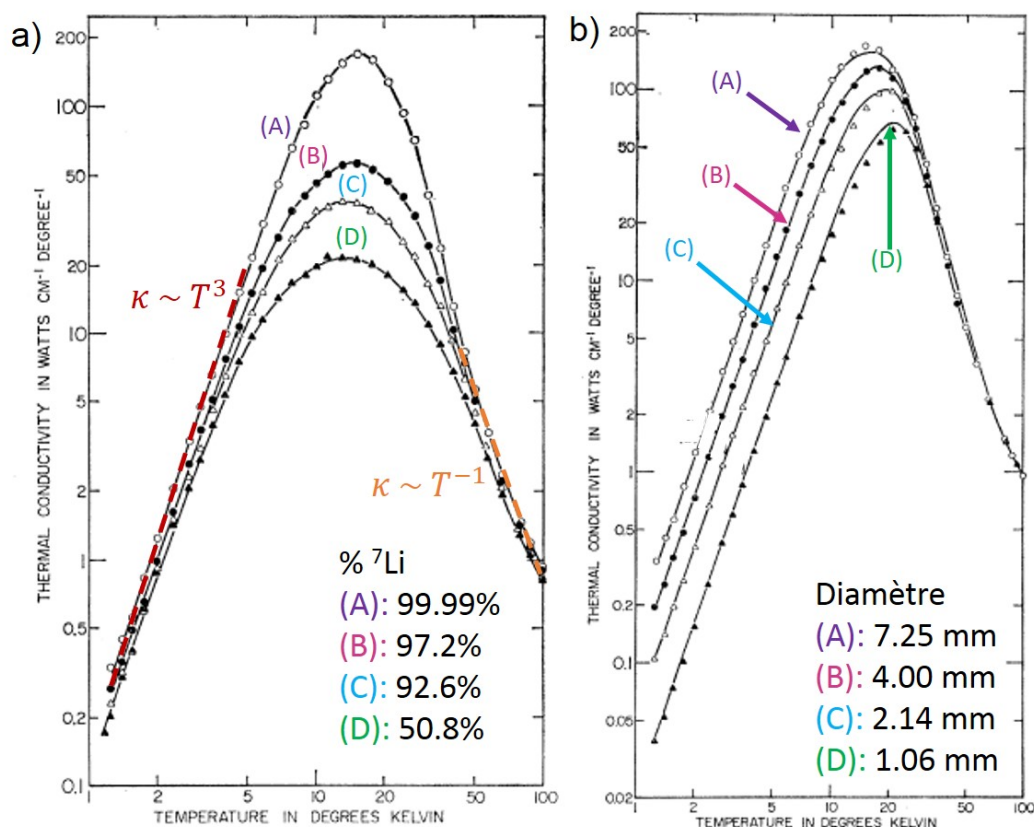
Ainsi, pour  $T$  suffisamment petite,  $v_g$  et  $l$  constant,  $\kappa_{ph}$  adoptera la dépendance en température de la chaleur spécifique, soit  $\kappa_{ph} \propto T^3$  qui est valide jusqu'à  $T < \frac{\theta_D}{40}$  [71]. Où  $\theta_D$  est la température de Debye.

A haute température, où les processus *Umklapp* sont dominants,  $C$  devient indépendante de

la température et tend vers la valeur de Dulong-Petit  $C = 3NR$  [72]. De ce fait,  $\kappa_{ph}$  adopte la dépendance en  $\frac{1}{T}$  du libre parcours moyen [68].

### 1.5.1.3 Interaction phonon-défaut

Dans un cristal parfait et en l'absence de défauts, la conduction thermique phononique est seulement limitée par la diffusion des phonons aux bords de l'échantillon et par les interactions phonon-phonon. A très basse température, suffisamment basse pour que les phonons thermiquement activés possèdent de très faibles énergies, les processus *Umklapp* qui entravent la propagation du flux de chaleur sont prohibés. Ainsi, si toutes ces conditions sont réunies,  $\kappa_{ph}$  est seulement limitée par les dimensions de l'échantillon mesuré. Ce résultat a été élégamment démontré dans un cristal de *LiF* de très grande pureté, où  $\kappa_{ph}$  décroît en fonction de la taille du cristal mesuré [73].



**Figure 1.17** Mesures de conduction thermique réalisées sur différents échantillons du composé *LiF*. (a) Courbes montrant l'évolution de  $\kappa$  en fonction de la pureté des échantillons mesurés. (b) Évolution de  $\kappa$  en fonction du diamètre de l'échantillon dans un échantillon de *LiF* très pur. [73]

Les mesures de conduction thermique réalisées sur des échantillons de *LiF* possédant des diamètres différents sont données sur la figure 1.17.b. Ceci dit, les matériaux étudiés en pratique sont rarement parfaits et peuvent présenter toutes sortes de défauts : impuretés chimiques, inclusions, joints de grains, dislocations... etc. Ces derniers constituent des centres diffuseurs des phonons en limitant le libre parcours moyen. La force de l'interaction dépend de la nature

du défaut, mais la réduction du libre parcours moyens des phonons à pour conséquence, dans tous les cas, une diminution de  $\kappa_{ph}$  autour du pic de conduction thermique. Plusieurs exemples sont disponibles dans la littérature pour illustrer l'effet des défauts dans les conducteurs thermiques phononiques. C'est encore le cas dans le composé  $LiF$  où la diminution du nombre de défauts dans le composé entraîne un accroissement progressif de la conduction thermique phononique. Cela est montré par les mesures de conduction thermique de plusieurs échantillons  $LiF$  contenant des quantités décroissantes de défauts (lacunes  $Li$ ) [73], et présentées sur la figure 1.17.a.

### 1.5.2 Conduction thermique par les excitations magnétiques

Comme nous l'avons vu à la section 1.4, la conduction thermique par les excitations magnétiques (spinons ou magnons) a été révélée dans un grand nombre de systèmes magnétiques de basse dimensionnalité 1D, 2D ou 3D. Celle-ci se manifeste sous la forme d'une contribution supplémentaire à la conduction thermique par les phonons, et n'est retrouvée que lorsque les mesures sont réalisées dans les directions présentant un arrangement de spins particuliers, comme c'est le cas dans de nombreux systèmes à chaînes de spins présentés à la section 1.4.

Par ailleurs, la conduction thermique magnétique dans les systèmes à chaînes antiferromagnétiques de spin  $\frac{1}{2}$  a été prédite comme étant *ballistique* [74] à basse température. Dans un cristal réel, le transport balistique de la chaleur n'est évidemment pas possible en raison des interactions entre les excitations de spins, les défauts et les phonons. Nous basculons alors, comme dans le cas de la conduction thermique par les phonons, dans un régime diffusif du transport de la chaleur. Par analogie à  $\kappa_{ph}$ ,  $\kappa_{mag}$  peut s'écrire :

$$\kappa_{mag} = C_{mag} v_{sp} l_{mag} \quad (1.16)$$

où :  $C_{mag}$  correspond à la chaleur spécifique magnétique,  $v_{sp}$  la vitesse de groupe des spinons et  $l_{mag}$  le libre parcours moyen des spinons.

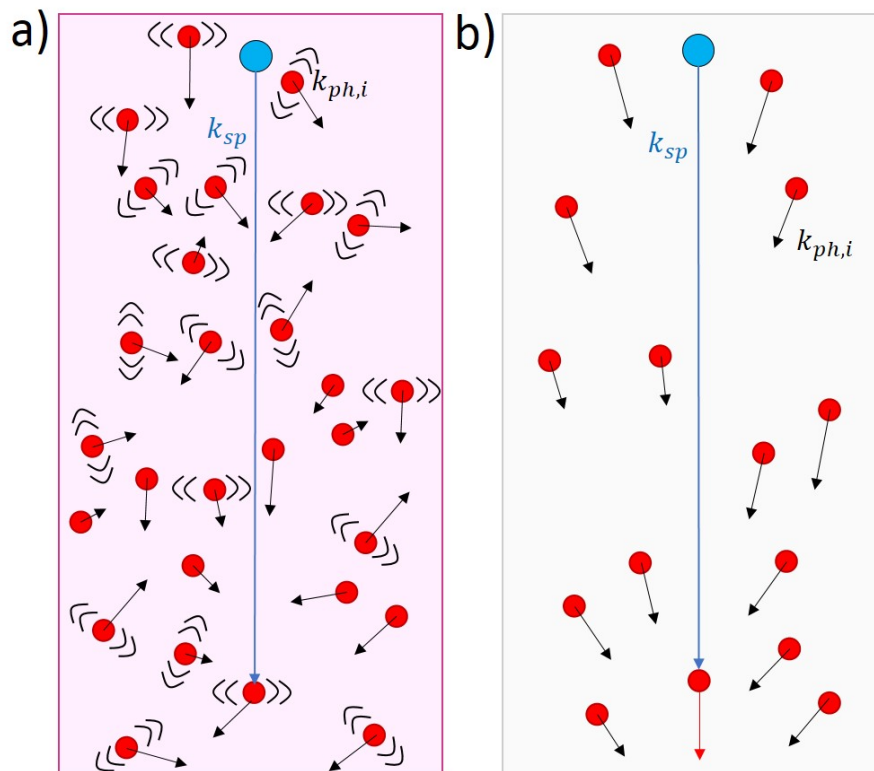
avec [20] :

$$v_{sp} = \frac{\pi J a}{2\hbar} \quad (1.17)$$

L'impact des interactions de type spinon-phonon et spinon-défaut sur  $\kappa_{mag}$  sera discuté, dans ce qui suit. Nous négligerons les interactions de type spinon-spinon du fait que celles-ci ne se produisent que pour des températures  $T > 0.6J$  [75]. En effet, nous nous intéressons à des systèmes où les couplages  $J$  sont de l'ordre de  $2000K$  et les mesures de conduction thermique, présentées dans le chapitre IV, sont restreintes à la gamme de température [7-300K].

### 1.5.2.1 Interaction spinon-phonon

Les interactions entre les spinons et les phonons dépendent du couplage entre ces deux types de quasi-particules et sont dominantes à haute température. Dans les cuprates à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , le couplage spinon-phonon est faible [76]. Il est alors prédit que ce type d'interactions ne joue qu'un faible rôle dans la détermination des propriétés thermiques de nos systèmes.



**Figure 1.18** Interaction entre un spinon (cercle bleu) et un phonon (cercle rouge)  
 (a) Dans le cas où le nombre de phonons excités important : Le phonon conserve sa direction de propagation (b) Dans le cas où le nombre de phonons excités est faible : Suite à de multiples interactions spinon-phonon, les phonons sont entraînés « entraîné » par les spinons, ce qui oriente la direction de propagation du flux de chaleur par les deux quasi-particules. Figure reproduite à partir de [77].

De manière générale, les interactions spinon-phonon ont pour conséquence de diffuser les spinons. Mis à part la diffusion des spinons par les phonons, un autre mécanisme d'interaction connu sous le nom de « spinon phonon drag » est proposé où le phonon « entraîne » le spinon ou *vice versa*. Pour le décrire considérons les deux situations suivantes :

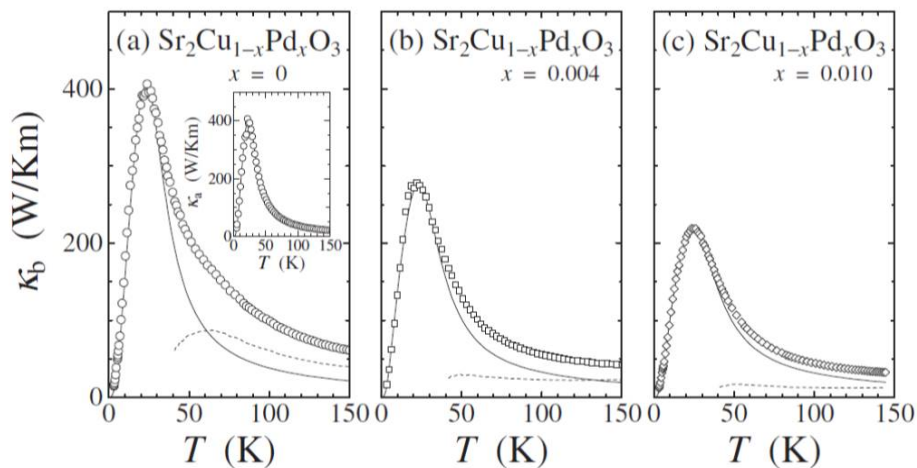
- Dans le premier cas : Si le nombre de phonons excités est très important de telle sorte à ce que l'on puisse considérer le sous-système phononique comme un bain thermique pour les spinons, les spinons sont dissipés de manière efficace par les phonons sans perturbation du flux de chaleur véhiculé par les phonons. Les phonons dissipent ensuite le moment supplémentaire qu'ils acquièrent de par leur interaction avec les spinons, via des processus de type *Umklapp*.
- Dans le second cas : Si le nombre de phonons excités est faible, les multiples interactions

entre les spinons et les phonons tendent à orienter la direction de propagation des phonons qui sont « entraînés » vers la direction de propagation de l'excitation de spin (*cf.* Fig. 1.18.b). Ce dernier mécanisme suggère un mode de conduction mixte (spinon-phonon) de la chaleur, où il n'est plus possible de discriminer entre  $\kappa_{ph}$  et  $\kappa_{mag}$ . Il se produit lorsque les interactions de type spinon-phonon sont dominantes devant les interactions spinon (phonon)-défaut. Cependant, cette description suppose que le sous-système des spinons n'est pas affecté par la présence d'impuretés.

Ce dernier processus a été proposé afin de mieux décrire les courbes de conduction thermiques mesurées expérimentalement [78, 79]. L'allure résultante de  $\kappa_{mag}$  pour la partie, à haute température, du pic de conduction thermique est décrite comme  $\kappa_{mag} \sim \exp(T^*/T)$  où  $T^* \sim \frac{\Theta_D}{2}$ .

### 1.5.2.2 Interaction spinon-défaut

L'interaction entre les spinons et les défauts se produit à basse température. Elle a pour conséquence de réduire le libre parcours moyen des spinons en les confinant entre deux sites diffuseurs. L'étude menée par les auteurs dans [80] montre que l'insertion d'impureté ( $Pd^{2+}$ ), à des taux contrôlés, dans le cuprate 1D  $Sr_2CuO_3$  entraîne une diminution progressive de  $\kappa_{mag}$  à mesure que le taux d'impuretés augmente (*cf.* Fig. 1.19). Plus intéressant, les auteurs démontrent que le libre parcours moyen des spinons est très proche de la distance moyenne entre deux sites d'impuretés, en supposant une répartition homogène de dopant. Ce dernier résultat révèle la nature balistique du transport de la chaleur dans ce cuprate, du fait de la très grande sensibilité de  $l_{mag}$  à la présence d'impuretés. Par conséquent, les seuls facteurs limitant la propagation des spinons sont des facteurs extrinsèques tels que les interactions entre les spinons et les défauts, alors que le transport au sein de la chaîne est de nature balistique.



**Figure 1.19** Conductions thermiques mesurées dans les composés  $Sr_2Cu_{(1-x)}Pd_xO_3$  avec  $x = 0, 0.004, 0.01$ . Les mesure ont été réalisées dans la direction des chaînes de spins  $b$ . Les courbes en traits pleins représentent le *fit* correspondant à  $\kappa_{ph}$ , et les courbes en tirets désignent les *fits* de  $\kappa_{mag}$  [80].

A basse température, les seuls mécanismes d'interaction pouvant altérer la propagation des spinons sont les interactions *Umklapp* de type spinon-défaut, les interactions spinon-phonon ne se produisent qu'à plus haute température. Ainsi, l'interaction entre un spinon et un défaut provoque la création d'un flux magnétique circulant en direction opposée au flux de chaleur initial qui a pour conséquence la réduction de la conduction thermique magnétique.  $\kappa_{mag}$  adoptera à basse température un comportement en loi de puissance [81, 77].

Il existe d'autres mécanismes de diffusion des excitations magnétiques, non traités dans le cadre de cette étude; par exemple, par les trous, via des interactions magnon-trou rapportés dans les systèmes à chaînes et à échelles de spins  $(Sr, Ca, La)_{14}Cu_{24}O_{41}$ . Comme nous l'avons vu à la section 1.4, il a été montré que la substitution non-isovalente, dans le cas de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  aboutissait à l'amélioration des propriétés de conduction thermique magnétique, dans le composé résultant  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$  du fait de la délocalisation des trous des échelles vers les chaînes de spins. [60].

## 1.6 Cuprates 1D à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$

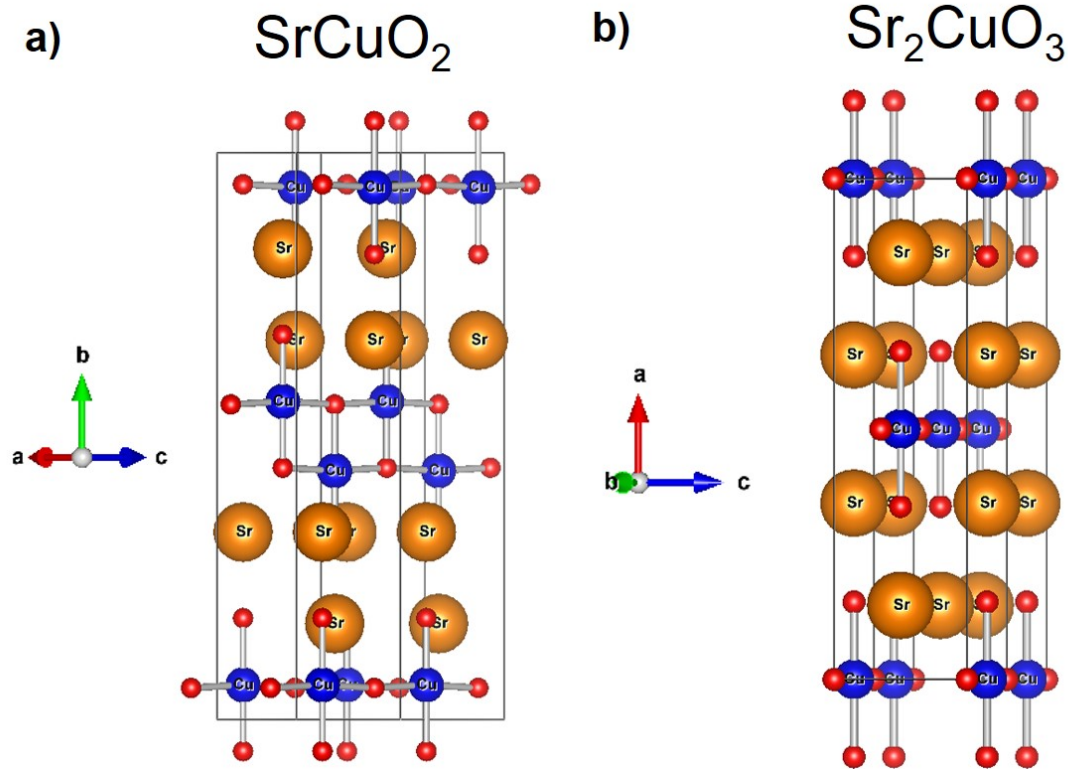
Le présent travail de thèse concerne les cuprates 1D  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Ces deux systèmes possèdent des chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  antiferromagnétiques, de type *XXZ* et appartiennent à la fois à la famille des liquides de spins critiques quantiques de Tomonaga Luttinger, et des isolants de Mott, décrits précédemment. Dans cette section, nous décrirons les propriétés structurales et magnétiques de ces composés, telles que rapportées dans la littérature. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés de conduction thermique ainsi qu'aux propriétés dynamiques de ces composés : excitations collectives de phonons, spinons et holons. Ce dernier type de quasi-particule est engendré par la séparation spin-charge qui se produit, sous certaines conditions, dans ces systèmes. Enfin, nous présenterons les résultats rapportés dans littérature quant à l'effet de la substitution sur les propriétés de conduction thermique.

### 1.6.1 Propriétés structurales

Les deux cuprates  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  cristallisent dans une structure orthorhombique. Les structures cristallines des deux composés sont données sur la figure 1.20, et seront décrites dans la suite.

### 1.6.2 $SrCuO_2$

A pression ambiante, le cuprate  $SrCuO_2$  cristallise avec le groupe d'espace *Cmcm*. Les ions de  $Cu^{2+}$  sont intercalés par les ions  $O^{2-}$ , et s'organisent en chaînes suivant la direction cristallographique *c*, en formant des angles Cu-O1-Cu de  $\sim 175^\circ$ . Au sein des chaînes, les ions  $Cu^{2+}$  sont en coordinence 4 dans les plans carrés d'oxygènes et forment des unités  $CuO_4$



**Figure 1.20** Structure cristalline des composés (a) à double chaînes de spins  $SrCuO_2$ (b) à simple chaînes de spins  $Sr_2CuO_3$ . La structure est représentée sur deux mailles cristallines délimitées par les bords en noir.

connectées, entre elles, par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. On trouve, dans la direction  $b$  deux chaînes Cu-O-Cu adjacentes. Ces chaînes sont décalées d'une longueur de liaison Cu-O, dans la direction  $c$ . Cet arrangement des chaînes Cu-O produit un motif zigzag des ions de cuivre au sein des doubles chaînes.

Dans la direction cristallographique  $b$ , la structure cristalline est alors organisée en couches de double chaînes Cu-O séparées par les ions  $Sr^{2+}$ , qui se trouvent en polyèdre de coordination 7 ( $SrO_7$ ).

Les atomes Sr, Cu, O1 et O2 occupent la position (4c) de *Wyckoff*, au sein de la structure représentée sur la figure 1.20.a. Il existe, par ailleurs, deux types d'atomes d'oxygènes O1 et O2, les atomes O2 étant localisés de part et d'autre des double-chaînes. Les paramètres de maille du composé  $SrCuO_2$  ont été rapportés dans de nombreux travaux antérieurs, notamment dans [82, 83, 84, 85]. Les résultats rapportés par les différents auteurs donnent des valeurs proches des paramètres cristallographiques. A titre d'exemple, les paramètres obtenus *Podlesnyak et al.*, [82], par diffraction de neutrons, sont :  $a = 3.577(1)\text{\AA}$ ;  $b = 16.342(1)\text{\AA}$ ;  $c = 3.9182(7)\text{\AA}$

Au-dessus de 6 GPa,  $SrCuO_2$  subit une transition de phase, et cristallise dans une phase tétragonale, avec :  $a = 3.9269\text{\AA}$  et  $c = 3.4346\text{\AA}$  [86].



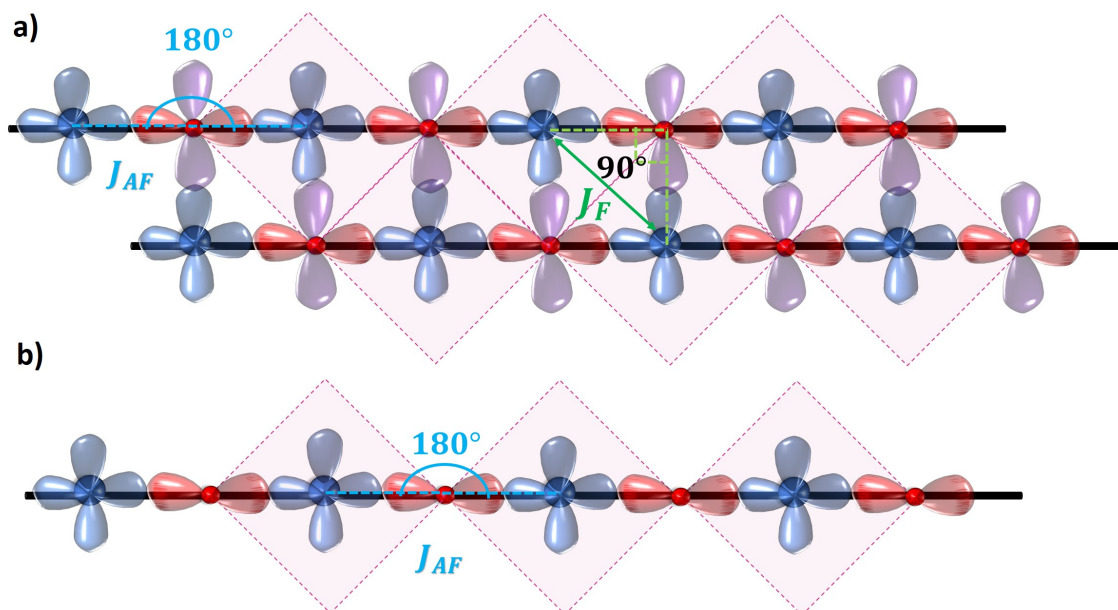
### 1.6.3 $Sr_2CuO_3$

Le cuprate  $Sr_2CuO_3$  cristallise dans le groupe d'espace  $Immm$ . Comme dans le cas de  $SrCuO_2$ , les ions de  $Cu^{2+}$  alternent avec les ions  $O^{2-}$  en formant des chaînes, suivant la direction cristallographique  $b$  avec des angles de liaison Cu-O-Cu de  $180^\circ$ . Les chaînes portées suivant la direction  $b$  sont uniques. Les ions  $Cu^{2+}$  sont en coordination 4 plan carré au sein des plaquettes  $CuO_4$ . Les ions  $Sr^{2+}$  sont en coordination 6 au sein des polyèdres  $SrO_6$ . Les chaînes Cu-O sont séparées par des ions  $Sr^{2+}$  le long de la direction  $a$ . Les atomes occupent les positions de Wyckoff ( $4f$ ) pour Sr et O1, ( $2d$ ) pour Cu, et ( $2a$ ) pour O2. Les atomes O2 reliant les ions de  $Cu^{2+}$  entre eux et les atomes O1 sont localisés de part et d'autre de la chaîne. La structure est représentée sur la figure 1.20.b.

Les paramètres de maille de  $Sr_2CuO_3$  ont été déterminés dans [83, 12, 87]. Les valeurs rapportées par Weller *et al.*, [83] sont :  $a = 12.7163\text{\AA}$  ;  $b = 3.9159\text{\AA}$  ;  $c = 3.5032\text{\AA}$

Au-dessus de 34 GPa,  $Sr_2CuO_3$  subit une transition de son groupe d'espace, de  $Immm$  vers  $Ammm$  [88] avec :  $a = 2.986\text{\AA}$ ,  $b = 3.845\text{\AA}$  et  $c = 11.497\text{\AA}$

### 1.6.4 Propriétés magnétiques



**Figure 1.21** Configurations orbitales des composés (a)  $SrCuO_2$  montrant la double chaîne de spins Cu-O-Cu et les interactions de superéchange antiferromagnétique  $J_{AF}$  à travers le pont oxygène à  $\sim 180^\circ$  sur une même chaîne et l'interaction ferromagnétique  $J_F$  entre les ions  $Cu^{2+}$  portés sur deux chaînes voisines à travers le pont oxygène à  $\sim 90^\circ$ , ainsi que les orbitales impliquées dans les deux types d'interactions (b)  $Sr_2CuO_3$  et l'interaction de superéchange unique antiferromagnétique à travers le pont oxygène à  $180^\circ$ .

Comme nous l'avons vu à la section précédente, les deux cuprates à double et simple chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  présentent des alignements des ions Cu-O-Cu suivant les directions

cristallographiques  $c$  et  $b$ . Cet arrangement des ions magnétiques  $Cu^{2+}$  donne lieu à une structure magnétique particulière pour les deux matériaux, que nous décrirons dans la suite de ce paragraphe.

#### 1.6.4.1 $SrCuO_2$

##### — Régime 1D

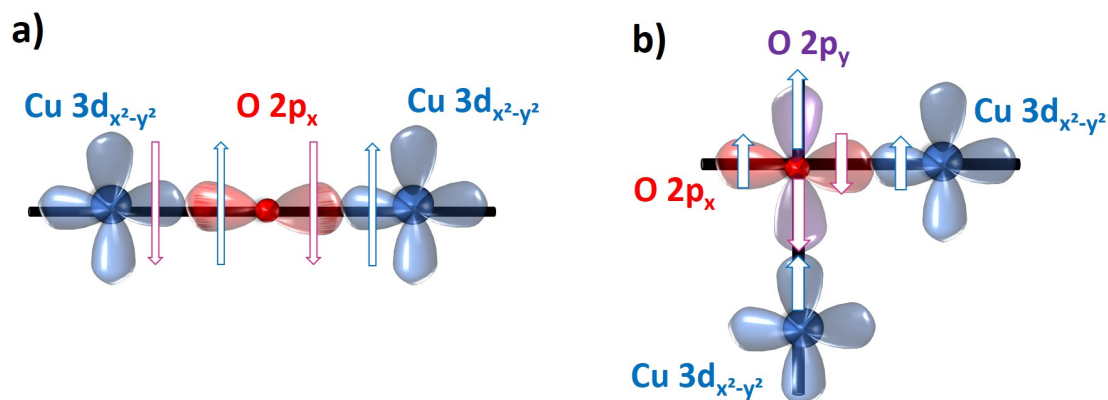
Les ions  $Cu^{2+}$  étant en coordination 4 plan carré, dans les chaînes Cu-O-Cu, ils possèdent un spin  $\frac{1}{2}$  porté par l'électron non apparié de l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  (cf. Fig. 1.22.a). La présence du pont oxygène à  $\sim 180^\circ$  donne lieu à une interaction de superéchange magnétique entre les deux moments de spins portés par les ions de  $Cu^{2+}$  voisins, à travers les orbitales  $2p_x$  des ions  $O^{2-}$ . D'après les règles de Goodenough Kanamori et Anderson, cette interaction est de nature antiferromagnétique [89, 90, 91]. La valeur de la constante de couplage antiferromagnétique dans  $SrCuO_2$  a été déterminée par différentes techniques expérimentales, notamment par diffusion inélastique de neutrons, susceptibilité magnétique, spectroscopie de photoémission résolue en angle ou à partir de mesures de chaleur spécifique [92, 93, 94, 24, 95]. L'ensemble de ces techniques donne des valeurs proches de  $J_{AF} \approx 2000K$ . L'interaction de superéchange est limitée aux proches voisins et décroît en loi de puissance, comme cela a été abordé à la section 1.1.

Une seconde interaction de superéchange est présente dans  $SrCuO_2$  au sein de la double chaîne, à travers le pont oxygène à  $\sim 90^\circ$ , entre les deux ions de  $Cu^{2+}$  portés sur deux chaînes différentes (ou plus proche voisin dans le zigzag de  $Cu^{2+}$ ), à travers les orbitales  $2p_{x,y}$  des ions  $O^{2-}$  (cf. Fig. 1.22.b). Cette interaction est frustrée et elle est de nature ferromagnétique. La constante de couplage ferromagnétique vaut  $\frac{1}{10}J_{AF}$ , avec  $|J_F| \leq 200K$  [96]. Étant donnée la nature ferromagnétique du second couplage, les auteurs dans [97, 98] prédisent l'absence de gap de spins dans le spectre d'excitations magnétiques du composé  $SrCuO_2$  pur, où les deux chaînes couplées ferromagnétiquement se comportent comme deux chaînes de spins indépendantes, représentées sur la figure 1.21.a.

L'interaction d'échange inter-(double) chaînes  $J_\perp$ , dans la direction cristallographique  $a$  est très faible et est estimée proche de l'interaction inter-chaîne dans le composé parent  $Sr_2CuO_3$ , à  $J_\perp = 10^{-4}J_{AF}$  [80, 92, 96].  $SrCuO_2$  est décrit comme un composé à chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  antiferromagnétiques de Heisenberg XXZ quasi-1D; « quasi » en raison de la présence de l'interaction  $J_F$ .

##### — Régime ordonné

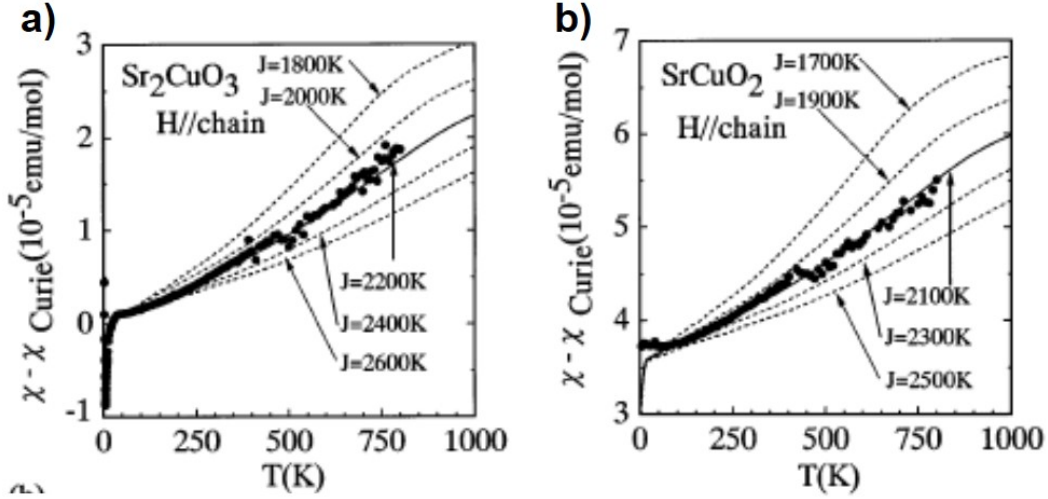
$SrCuO_2$  présente une transition magnétique autour  $T_N \sim 2K$  vers un ordre antiferromagnétique à longue portée. Cette transition a été mise en évidence au moyen de mesures de chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, spectroscopie de muon, ou diffraction de neutrons [95, 92, 99, 96]. La dernière étude rapporte néanmoins un ordre magnétique anisotrope



**Figure 1.22** Nature des orbitales participant aux interactions de superéchange (a) antiferromagnétique et (b) ferromagnétique dans  $SrCuO_2$ .

formant des couches, dans les plans  $[a, c]$  avec des corrélations magnétiques beaucoup plus faibles dans la direction  $b$ . Cet ordre sera étudié plus en détail au chapitre IV, à l'occasion des mesures de chaleur spécifique dans ce composé. D'autre part, les différentes études de l'ordre magnétique dans  $SrCuO_2$  rapportent des valeurs de  $T_N$  assez dissemblables, allant de 1.5 à  $\sim 3.0K$ . Par exemple, Motoyama *et al.*, mettent en évidence la transition de Néel dans  $SrCuO_2$ , via des mesures de susceptibilité magnétique[92] ; ces mesures sont présentées sur la figure 1.23. Par ailleurs, il a été montré que les moments magnétiques portés par les ions de  $Cu^{2+}$  dans la phase magnétique ordonnée étaient fortement réduits ( $\sim 0.03\mu_B$ ) par la présence de l'interaction ferromagnétique frustrée  $J_F$  qui donne lieu à des fluctuations quantiques de spins [96].

L'effet de la présence d'impuretés sur la transition magnétique a été étudié par l'insertion de 1% de dopants non-magnétique  $Ni^{2+}$  ou magnétique  $Co^{2+}$  sur le site du  $Cu^{2+}$  par des mesures de susceptibilité magnétique et  $\mu SR$  [100, 99]. Dans le cas du dopage par du  $Ni^{2+}$ , une réduction graduelle de  $T_N$  est démontrée à mesure que le taux de substitution augmente jusqu'à suppression de la transition magnétique. L'insertion de  $Co^{2+}$  au sein des chaînes de spins a, quant à elle, révélé le développement d'un comportement du type verre de spin avec une transition magnétique se produisant à plus haute température  $T_N = 5.4K$ , et une augmentation de  $T_N$  en augmentant le taux de dopage. Les mesures de susceptibilité magnétique, réalisées sur ce composé, sont données sur la figure 1.24.a. Ce comportement a été attribué à la nature Ising du spin effectif  $\frac{1}{2}$  porté par l'ion magnétique substituant, par analogie avec des composés du type  $BaCo_2V_2O_8$  et  $SrCo_2V_2O_8$ , et dont la nature du couplage (ferro- ou antiferromagnétique) avec les spins  $\frac{1}{2}$  des ions de  $Cu^{2+}$  voisins déterminerait la nature de l'ordre magnétique [100].



**Figure 1.23** Mesures de susceptibilité magnétique montrant la transition magnétique du régime 1D vers le régime ordonné dans les composés (a)  $Sr_2CuO_3$  et (b)  $SrCuO_2$  ainsi que les valeurs de  $J_{AF}$  calculées dans les deux cas [92].

#### 1.6.4.2 $Sr_2CuO_3$

##### — Régime 1D

Les chaînes de  $Cu^{2+}$  comportent comme dans le cas de  $SrCuO_2$  une interaction de nature antiferromagnétique, avec  $J_{AF} \approx 3000K$ , là encore mesurée par diffusion inélastique de neutrons, susceptibilité magnétique, spectroscopie de photoémission résolue en angle ou encore extraite à partir de mesures de chaleur spécifique [11, 92, 101, 102].  $Sr_2CuO_3$  représente une des meilleures réalisations expérimentales de la chaîne de spin  $\frac{1}{2}$  linéaire antiferromagnétique de Heisenberg XXZ 1D, l'interaction d'échange magnétique inter-chaîne, dans la direction  $c$ , étant négligeable devant l'interaction de superéchange  $J_{AF}$  au sein des chaînes (*cf.* Fig. 1.21.b).

##### — Régime ordonné

$Sr_2CuO_3$  s'ordonne à  $T_N \sim 5.4K$ . Comme dans le cas de  $SrCuO_2$ , la transition vers la phase magnétique ordonnée a été mise en évidence par des mesures de susceptibilité magnétique [92] (*cf.* Fig. 1.23.a), chaleur spécifique et  $\mu$ SR [102, 100]. L'ordre antiferromagnétique a été sondé par  $\mu$ SR et montre une forte réduction des moments magnétiques portés par les ions  $Cu^{2+}$  à environ  $\sim 0.06\mu_B$ . Cette réduction est expliquée par la faible valeur de l'interaction d'échange  $J_{\perp}$ . En effet, le composé isostructural  $Ca_2CuO_3$  possédant un paramètre de maille  $c$  plus faible que  $Sr_2CuO_3$ , donnant par conséquent lieu à des valeurs de  $J_{\perp}$  et  $T_N$  plus grandes, les moments magnétiques dans la phase ordonnée de ce matériau ont été estimés à  $\sim 0.09\mu_B$  [102]. L'effet de la substitution par des dopants non-magnétique  $Ni^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  ou magnétique  $Co^{2+}$ , sur la  $T_N$  des composés  $Sr_2CuO_3$  dopés a également été étudié par des mesures de chaleur spécifique. Comme dans le cas de  $SrCuO_2$ , le dopage par du  $Ni^{2+}$  provoque une suppression de  $T_N$ . Les auteurs montrent par ailleurs un impact moins marqué de la substitution par du  $Zn^{2+}$  qui engendre seulement une dérive de  $T_N$  vers  $4K$ , probablement

due à une teneur effective en  $Zn^{2+}$  inférieure à 1% [100, 103]. Le dopage de  $Sr_2CuO_3$  par du  $Co^{2+}$  montre, de manière analogue au composé  $SrCuO_2$ , une augmentation de  $T_N$  jusqu'à 11K, et l'absence d'un comportement de type verre de spin [104]. Les mesures réalisées sur les composés dopés sont récapitulés sur la figure 1.24.

— **Susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$**

La susceptibilité magnétique mesurée dans les deux systèmes consiste en une somme de contributions :

$$\chi = \chi_C + \chi_{spin} + \chi_0 \quad (1.18)$$

où :  $\chi_c$  est une contribution paramagnétique de Curie,  $\chi_{spin}$  contribution des chaînes de spins et  $\chi_0$  une constante indépendante de la température. Le détail de ces différents termes ainsi que leurs évolutions en présence d'impuretés sera plus largement discuté au chapitre IV à l'occasion de l'étude des courbes de susceptibilité magnétique des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et substitués.

### 1.6.5 Spectre d'excitations magnétiques et pseudogap de spin

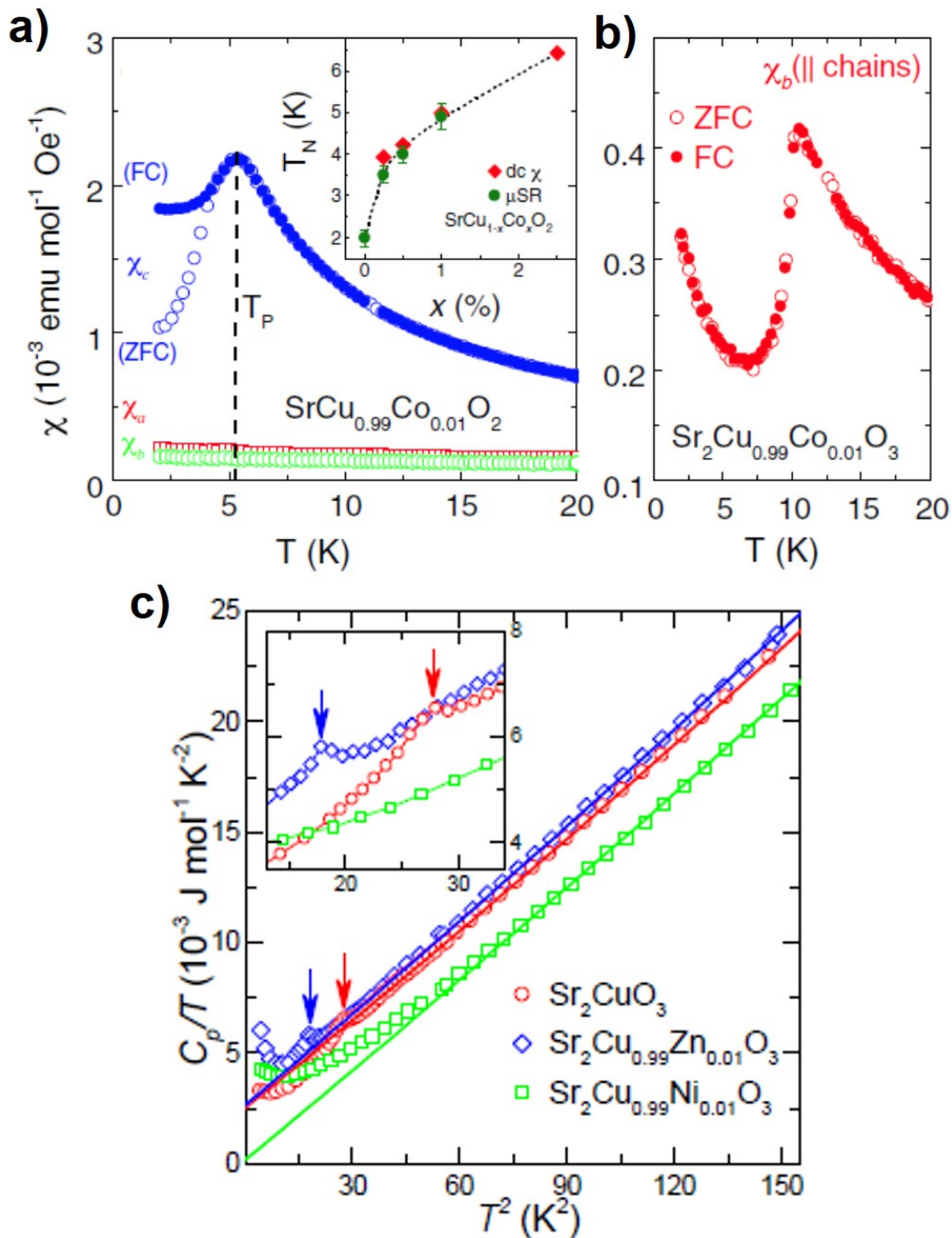
Les cuprates 1D  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  étant des matériaux à chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  XXZ de type Heisenberg, leurs spectres d'excitations magnétiques, dans le régime 1D, au-dessus de la température d'ordre magnétique, consiste en un continuum à deux spinons suivant la relation de Des Cloiseaux et Pearson donné par les relations 1.4 et 1.5.

Les spectres d'excitations magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs ont été mesurés par diffusion inélastique de neutrons, dans [24, 26], dans la direction des chaînes de spins, respectivement (0 0 L) et (0 K 0). Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 1.25 où est reportée l'énergie  $\hbar\omega$  en fonction du vecteur de diffusion  $Q(H K L)$ . Ils révèlent le continuum à deux-spinons centré à  $L=0.5$   $K=0.5$  , respectivement, dans  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ .

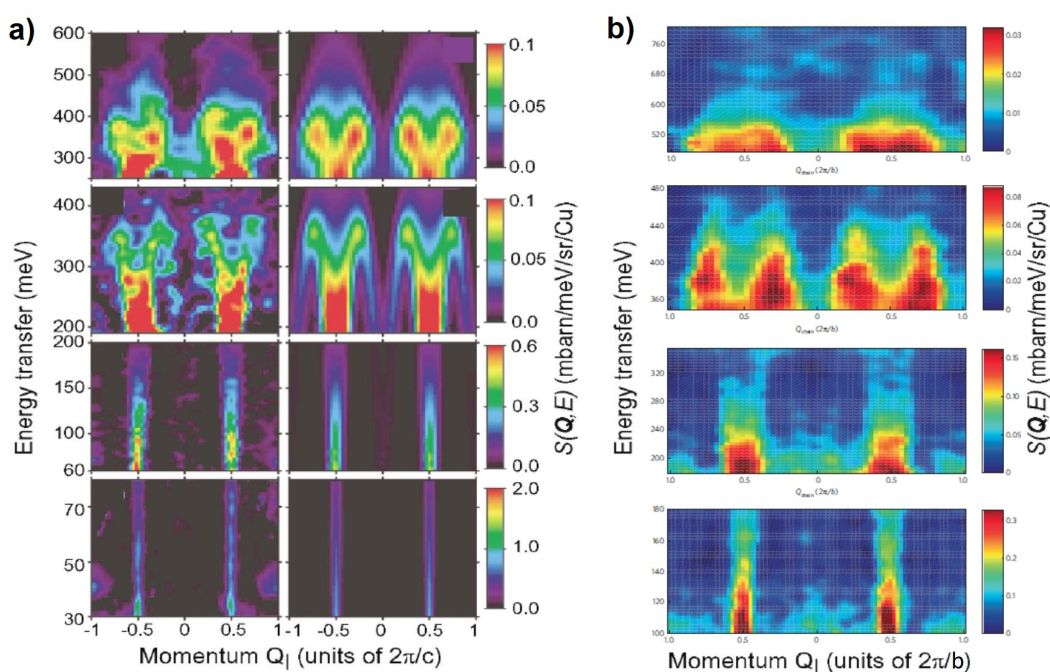
Les deux composés étant 1D, ce spectre ne présente pas de dispersion dans les directions perpendiculaires. La hauteur du continuum correspond à la valeur de l'interaction de superéchange  $J_{AF}$ . Comme nous l'avons vu à la section 1.1, le poids spectral est concentré au centre des spectres près de la limite inférieure du continuum et décroît à mesure que le niveau d'énergie sondé augmente.

— **Effet de la substitution**

L'étude de l'évolution du spectre d'excitations de spins des deux cuprates, en présence de dopants sur les sites du  $Cu^{2+}$  et du  $Sr^{2+}$  , a été réalisée sur de nombreux composés substitués :  $SrCu_{(1-x)}Zn_xO_2$  avec  $x = 0.01, 0.02$  ,  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$ ,  $SrCu_{0.99}Co_{0.01}O_2$  ,  $SrCu_{(1-x)}Ni_xO_2$  avec  $x = 0.01, 0.02$ ,  $Sr_{(1-x)}Ca_xCuO_2$  , avec  $x = 0.05, 0.01$ , et



**Figure 1.24** (a) Mesure de susceptibilité magnétique du composé  $SrCu_{0.99}Co_{0.01}O_2$  montrant un décrochement entre les courbes mesurées en mode ZFC-FC et l'apparition d'une transition magnétique à 5.4K [104] (b) Mesures de susceptibilités magnétiques du composé  $Sr_2Cu_{0.99}Co_{0.01}O_3$  montrant l'apparition d'une transition magnétique à 11K[104] (c) Mesures des chaleurs spécifiques des composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{0.99}M_{0.01}O_3$ , avec  $M = Ni^{2+}, Zn^{2+}$  montrant l'évolution de la transition de l'ordre à longue portée vers le régime 1D, en fonction de la substitution [100].



**Figure 1.25** Continuas à deux spinons mesurés, dans la direction des chaînes de spins, par diffusion inélastique de neutrons dans les composés (a)  $SrCuO_2$  : La figure montre l'évolution du continuum en fonction de la gamme d'énergie sondée [30-600]  $meV$ , en comparaison avec le spectre calculé pour les mêmes intervalles d'énergie [24] (b)  $Sr_2CuO_3$  : La figure montre l'évolution du continuum en fonction de la gamme d'énergie sondée entre [100-800]  $meV$  [24, 26]. Les spectres d'excitations magnétiques des deux composés sont centrés à des valeurs du vecteurs de diffusion  $Q_i$ , respectivement  $Q_k$  de 0.5 dans les cuprates  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ .

$Sr_{1.9}Ca_{0.1}CuO_3$  par diffusion inélastique de neutrons ou spectroscopie de résonance magnétique du solide.

Il a été montré que le dopage par du  $Ni^{2+}$  causait l'ouverture d'un pseudogap de spin dans le continuum à deux spinons, à basse énergie [14]. L'origine de ce pseudogap est la segmentation des chaînes de spins en fragments de chaînes de longueurs finies, conduisant au confinement des spinons entre deux sites d'impuretés, et à la diminution des longueurs de corrélation spin-spin. Cette dernière a pour effet de réduire la contribution des chaînes à la densité d'états de spinons sur le spectre d'excitations magnétiques, ce qui a engendré une déplétion de l'intensité (densité d'états), à basse énergie. En effet, Simutis *et al.*, [14] considèrent, dans leur interprétation de l'origine du pseudogap, une distribution aléatoire des longueurs de segments de chaînes générés par la substitution, créant ainsi une distribution des contributions au poids spectral du continuum à deux spinons. Cette distribution de longueurs de chaînes engendre une distribution de gap de spins, et la somme sur l'ensemble de ces gap de spins donne un « pseudogap ». Sur le spectre d'excitations de spins, le pseudogap induit une décroissance continue de l'intensité diffusée (proportionnelle à la fonction de diffusion spin-spin) jusqu'à totalement s'annuler à basse énergie. Le spectre d'excitations magnétiques mesuré par Simutis *et al.*, [14] est donné sur la figure 1.26.

La substitution par du  $Ca^{2+}$  a montré le même effet, à savoir l'ouverture d'un pseudogap de spin, à basse énergie [105, 106]. L'interprétation donnée, dans ce cas, est que l'introduction d'impuretés à des taux de 5 et 10%, hors des chaînes de spins, permet de créer un désordre important au sein des chaînes de spins se trouvant au voisinage direct des ions  $Ca^{2+}$ . Ceci a alors pour conséquence de modifier voire annuler localement les interactions de superéchange antiferromagnétique au sein des chaînes,  $J_{AF}$  étant fonction de la distance entre les deux sites magnétiques et de l'angle formé par le pont oxygène. Le dopage par du  $Ca^{2+}$  impacte donc les chaînes de spins de manière similaire à la segmentation par une impureté portant un spin  $S = 0$ , en causant l'ouverture d'un pseudogap de spins.

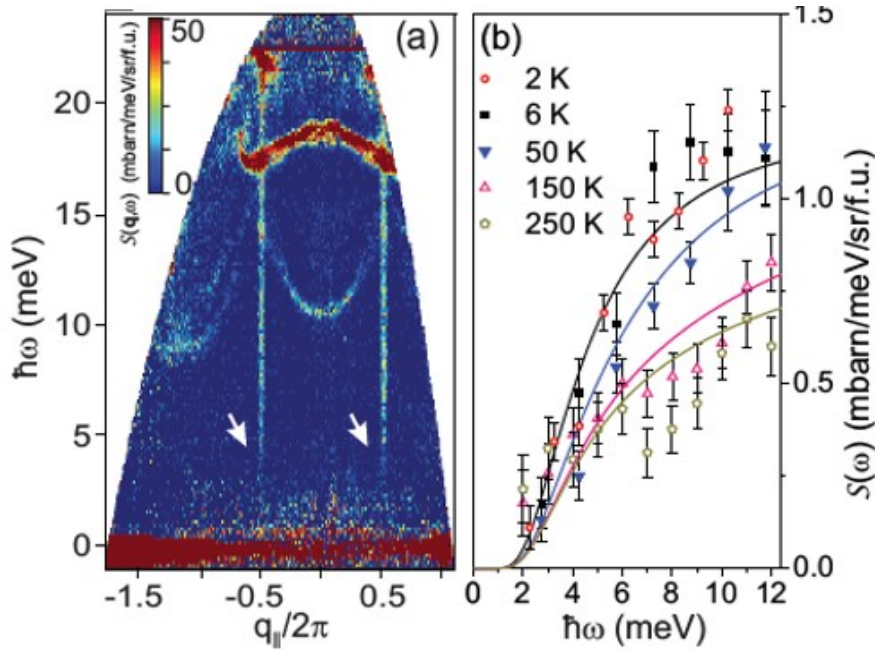
Par ailleurs, Karmakar *et al.*, [100] montrent que les dopages par du  $Zn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  ne perturbent pas la propagation des excitations magnétiques alors que les mesures RMN réalisées dans [107] montrent la présence d'un pseudogap de spins dans  $SrCu_{(1-x)}Zn_xO_2$  avec  $x = 0.01, 0.02$ .

Les spectres d'excitations magnétiques obtenus pour les composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ , ou  $Pd^{2+}$ , et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  [13] seront présentés au chapitre V.

### 1.6.6 Vibrations de réseau

Nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'au composé à doubles chaînes de spin  $SrCuO_2$ , dont les mesures des spectres de phonons réalisées par diffusion inélastique de neutrons, seront discutées au chapitre V ; les spectres de phonons du composé  $Sr_2CuO_3$  n'ayant pas été étudié, lors de ce travail de thèse.





**Figure 1.26** (a) Spectre d'excitations magnétiques du composé  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$  montrant les branches correspondant au continuum à deux spinons à  $Q_l = \pm 0.5$  (indiqué par les flèches), et la perte d'intensité du continuum à basse énergie révélant l'ouverture d'un pseudogap de spin, suite à la substitution. (b) Coupes à  $Q - constant$  montrant l'évolution du pseudogap de spin en fonction de la température. [14]

Des mesures de spectroscopie Raman, Infra-Rouge et Diffusion inélastique de rayons X (IXS) du composé  $SrCuO_2$  ont été rapportées dans la littérature [108, 109, 110, 111]. Les mesures IXS ont notamment permis de déterminer la vitesse moyenne du son dans une céramique de composition  $SrCuO_2$  :  $v_s = 960 \text{ m.s}^{-1}$ , de même que d'estimer la température de Debye à :  $\Theta_D = 246 \text{ K}$  [111] à partir du *fit* de la chaleur spécifique mesurée en utilisant la densité d'états de phonons extraite du spectre IXS. Les mesures IR et Raman, rapportées par Abrashev *et al.*, [108, 109], constituent une étude complète, attribuant les 21 modes optiques longitudinaux et transverses de  $SrCuO_2$ , en couplant spectroscopie IR et Raman polarisé et en comparant les données expérimentales à des calculs théoriques. Les modes résultants ainsi que leurs énergies sont récapitulés dans le tableau 1.1, ci-dessous :

Les modes de phonons optiques à gamma sont définis comme :

$$\Gamma = 4A_g + 3B_{1g} + 3B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} \quad (1.19)$$

- Les 3 modes  $B_{1g}$  et  $B_{3u}$  correspondent à des vibrations suivant l'axe  $a$ .
- Les 3 modes  $B_{3g}$  et  $B_{1u}$  correspondent à des vibrations suivant l'axe  $c$ .
- Les 4 modes  $A_g$  et les 3 modes  $B_{2u}$  correspondent à des vibrations suivant l'axe  $b$ .

Les modes  $A_g$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{3g}$  sont des modes actifs en Raman, alors que les modes  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  et  $B_{3u}$  sont des modes IR.

Phonon optique	Polarisation	Atome/ Combinaison d'atomes	Énergie (meV)	
$B_{1g}$	$axe a$	<i>Vibration librationnelle</i>	9.3	
		$Cu$	18.7	
		$O1, O2$	21.4	
		$O2$	33.0	
$A_g$	$axe b$	$Sr$	22.1	
		$Cu$	32.6	
		$O2$	65.7	
		$O1$	67.8	
$B_{3g}$	$axe c$	$Sr$	14.4	
		$Cu$	27.2	
		$O2$	43.6	
		$O1$	66.8	
Phonon optique	Polarisation	Atome/ Combinaison d'atomes	Mode LO	Mode TO
$B_{3u}$	$axe a$	$+7O_{Sr}^x - 7O_{Cu}^x$ $-6Cu^x + 4Sr^x$	16.1	15.4
		$+12O_{Sr}^x - 4Sr^x$ $+4Cu^x - 3O_{Cu}^x$	26.0	21.3
		$+12O_{Cu}^x + 11O_{Sr}^x$ $-2Cu^x - 2Sr^x$	54.9	36.8
$B_{2u}$	$axe b$	$+6Cu^y - 5Sr^y$ $+5O_{Cu}^y$	25.7	25.0
		$+15O_{Sr}^y + 6O_{Cu}^y$ $-4Cu^y$	66.3	53.2
		$+15O_{Cu}^y - 8O_{Sr}^y$ $-2Cu^y$	70.9	68.0
$B_{1u}$	$axe c$	$+6Cu^z - 5Sr^z$ $+5O_{Cu}^z$	19.6	18.6
		$+16O_{Sr}^z - 3Cu^z$ $+3O_{Cu}^z$	47.6	37.7
		$+16O_{Cu}^z - 5O_{Sr}^z$ $-3Cu^z$	69.8	56.5

**Table 1.1** Tableau récapitulatif des 21 modes de phonons optiques attendus dans  $SrCuO_2$ , leurs attributions et leurs énergies correspondantes, telles que rapportées dans [109], ainsi que les modes de vibrations correspondants.

### 1.6.7 Effet de la substitution sur les propriétés de conduction thermique

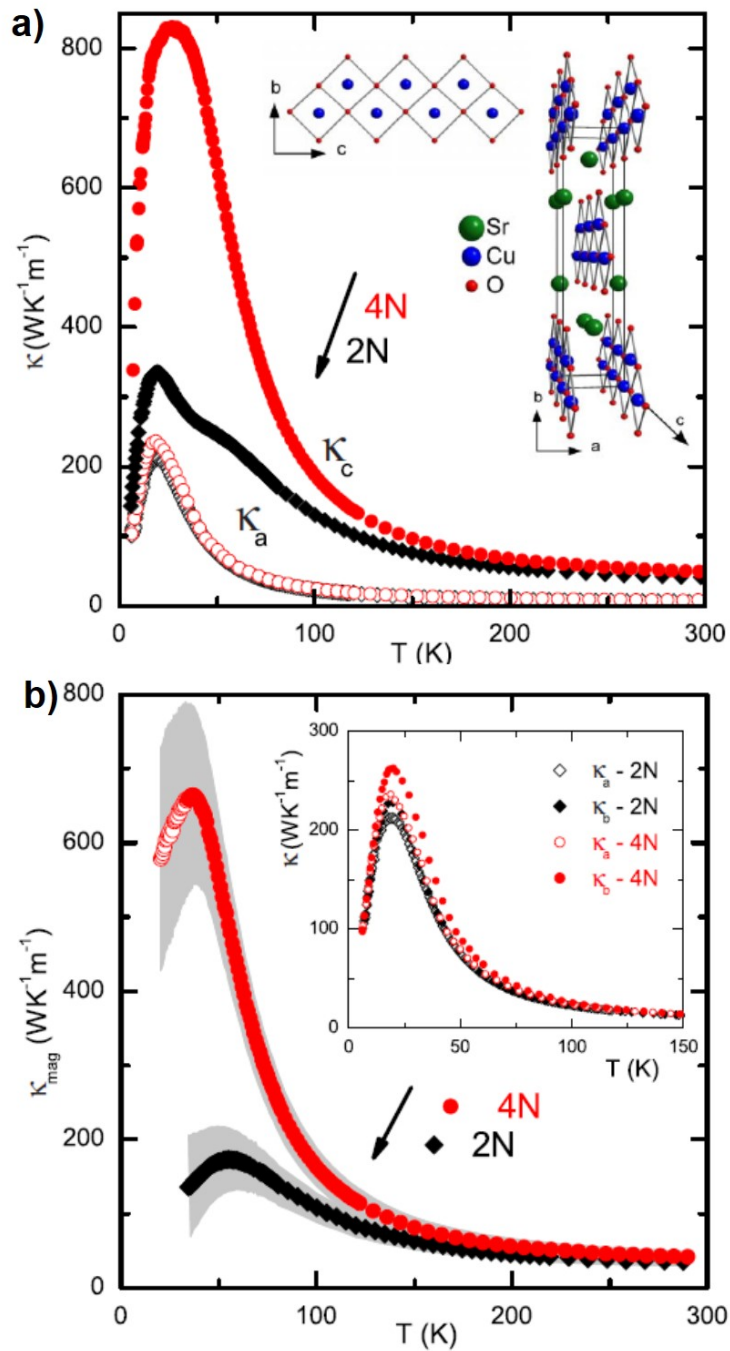
Comme nous l'avons mentionné à la section 1.4, les conductions thermiques des composés à chaînes de spins  $Sr_2CuO_3$  et  $SrCuO_2$  comportent deux contributions [48, 49], la première d'origine phononique et la seconde magnétique due au transport de la chaleur par les spinons.

La conduction thermique magnétique est, de ce fait, fortement anisotrope du fait qu'elle ne se manifeste que lorsque la mesure est réalisée suivant l'axe cristallographique portant les chaînes de spins. La littérature fait état de plusieurs études visant à la compréhension des mécanismes gouvernant les propriétés de transport dans ces deux matériaux. Une étude menée par Hlubek *et al.*, [50] a notamment permis de révéler la nature balistique du transport par les excitations de spinons, en montrant que la conduction thermique magnétique est améliorée de  $\kappa_{mag} = 172 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à  $660 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  lorsque la pureté des précurseurs utilisés pour réaliser la synthèse des monocristaux de  $SrCuO_2$  est augmentée de 2 N (99%) à 4 N (99.99%), comme montré par la figure 1.27. La diminution du taux d'impuretés au sein des chaînes de spins donne donc lieu à une augmentation du libre parcours moyens des spinons, de  $\sim 0.3 \mu\text{m}$  (cristaux 2 N) à  $\sim 1.6 \mu\text{m}$  (cristaux 4 N), expliquée comme due à la réduction des interactions entre les spinons et les défauts qui dominent le processus de conduction thermique à basse température. De même, une sensible augmentation de  $\kappa_{ph}$ , mesurée dans la direction  $a$  perpendiculaire aux chaînes, est constatée de  $\kappa_{ph} = 215 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à  $235 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à  $T = 37 \text{ K}$ . L'origine de cette amélioration est attribuée à la diminution des interactions entre les phonons et les défauts. L'amplitude de la conduction thermique magnétique est donc uniquement limitée par la teneur en impuretés (défauts) contenues dans les cristaux, ce qui révèle la nature balistique du transport de la chaleur par les excitations de spin  $S = \frac{1}{2}$ .

Plusieurs études ont été menées afin de sonder l'impact de la substitution, intentionnelle, par un taux d'impuretés contrôlé sur la conduction thermique des deux cuprates. La même étude menée pour des cristaux de  $Sr_2CuO_3$  de puretés (2N, 3N et 4N) aboutit à la même conclusion [66], avec une amélioration de  $\kappa_{mag}$  de  $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (2 N) à  $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (4 N) accompagnée d'une augmentation du libre parcours moyen des spinons de  $l_0 = 0.05 \mu\text{m}$  à  $0.54 \mu\text{m}$ .

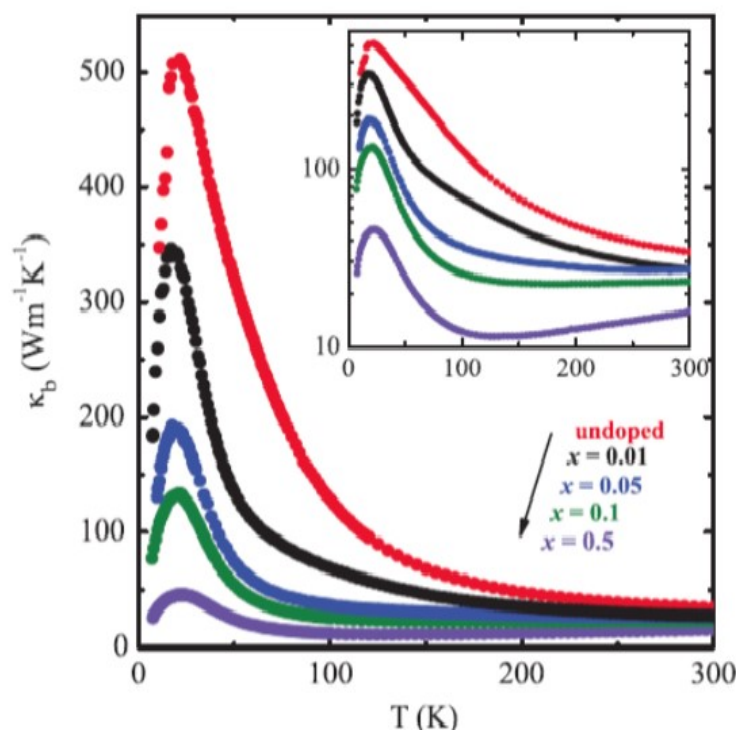
#### 1.6.7.1 Dopage sur le site du $Sr^{2+}$

La conduction thermique magnétique  $\kappa_{mag}$  étant extraite par la soustraction directe de  $\kappa_{ph}$ , mesurée dans une direction perpendiculaire à  $c$ , à la conduction thermique totale, les travaux de Ribeiro *et al.*, [79, 112, 113] avaient pour objectif de réaliser une suppression sélective de  $\kappa_{ph}$  afin de quantifier  $\kappa_{mag}$  de manière plus précise. La stratégie envisagée consistait en l'introduction d'ions de  $Ca^{2+}$  sur le site du  $Sr^{2+}$ . Le résultat attendu, par analogie au cas de  $(Sr, La, Ca)Cu_{24}O_{41}$ , était que la différence entre les rayons ioniques et masse des deux éléments perturberait la propagation des phonons sans pour autant altérer la propagation des excitations de spin du fait que le dopage est réalisé hors des chaînes. Les résultats escomptés



**Figure 1.27** (a) Conductions thermiques mesurées dans deux monocristaux de  $SrCuO_2$  de pureté 2N et 4N dans les directions parallèle ( $c$ ) et perpendiculaire ( $a$ ) aux chaînes de spins. (b) Conduction thermique magnétique résultante de la soustraction directe  $\kappa_c - \kappa_a$  pour les monocristaux de  $SrCuO_2$  de puretés 2N et 4N. L'insert de la figure montre la faible anisotropie de  $\kappa$ , lorsque les mesures sont réalisées perpendiculairement aux chaînes de spins suivant les directions cristallographiques  $a$  et  $b$  [50].

n'ont cependant pas été obtenus pour les cristaux de compositions  $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$  avec  $x = 1.25\%$ ,  $2.5\%$ ,  $5\%$  et  $10\%$ , et où la présence de l'élément étranger, cause systématiquement une diminution des contributions phononiques et magnétiques jusqu'à la suppression de  $\kappa_{mag}$  pour des taux de substitution  $\geq 5\%$  [112, 113]. La réduction drastique de  $\kappa_{mag}$  est interprétée comme résultante de l'introduction de désordre (distorsion) au sein des chaînes de spins au voisinage direct des sites d'impuretés, qui induit une restriction du libre parcours. Ce même mécanisme est à l'origine de l'ouverture du pseudogap de spin dans les composés  $SrCuO_2$  dopés par du  $Ca^{2+}$  à hauteur de  $5\%$  et  $10\%$ . Le même résultat est rapporté dans le composé parent  $(Sr_{(1-x)}Ca_x)_2CuO_3$  avec  $x = 1\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$ , et  $50\%$ , et où  $\kappa_{mag}$  est supprimée au-delà de  $5\%$  de substitution [114]. Dans les deux systèmes, la conduction thermique phononique  $\kappa_{ph}$  décroît à mesure que le taux de substitution en  $Ca^{2+}$  augmente. Les mesures de conduction thermique réalisées sur cette série de composés sont présentées sur la figure 1.28.



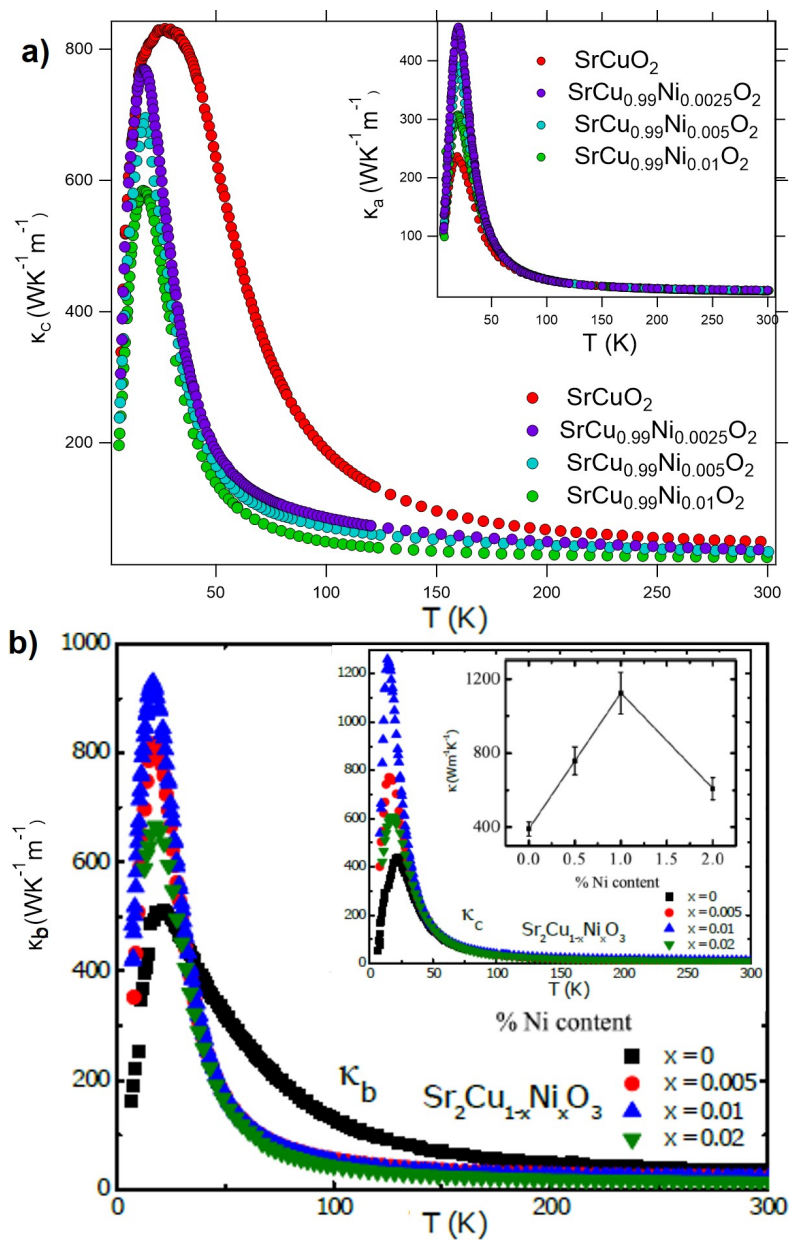
**Figure 1.28** Mesures de conduction thermique réalisées sur plusieurs échantillons de compositions  $(Sr_{(1-x)}Ca_x)_2CuO_3$  avec  $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5$ , dans la direction des chaînes de spins  $b$ . L'insert montre les mêmes résultats tracés en échelle semi-logarithmique afin de mieux illustrer l'effet de la substitution [114].

### 1.6.7.2 Dopage sur le site du $Cu^{2+}$

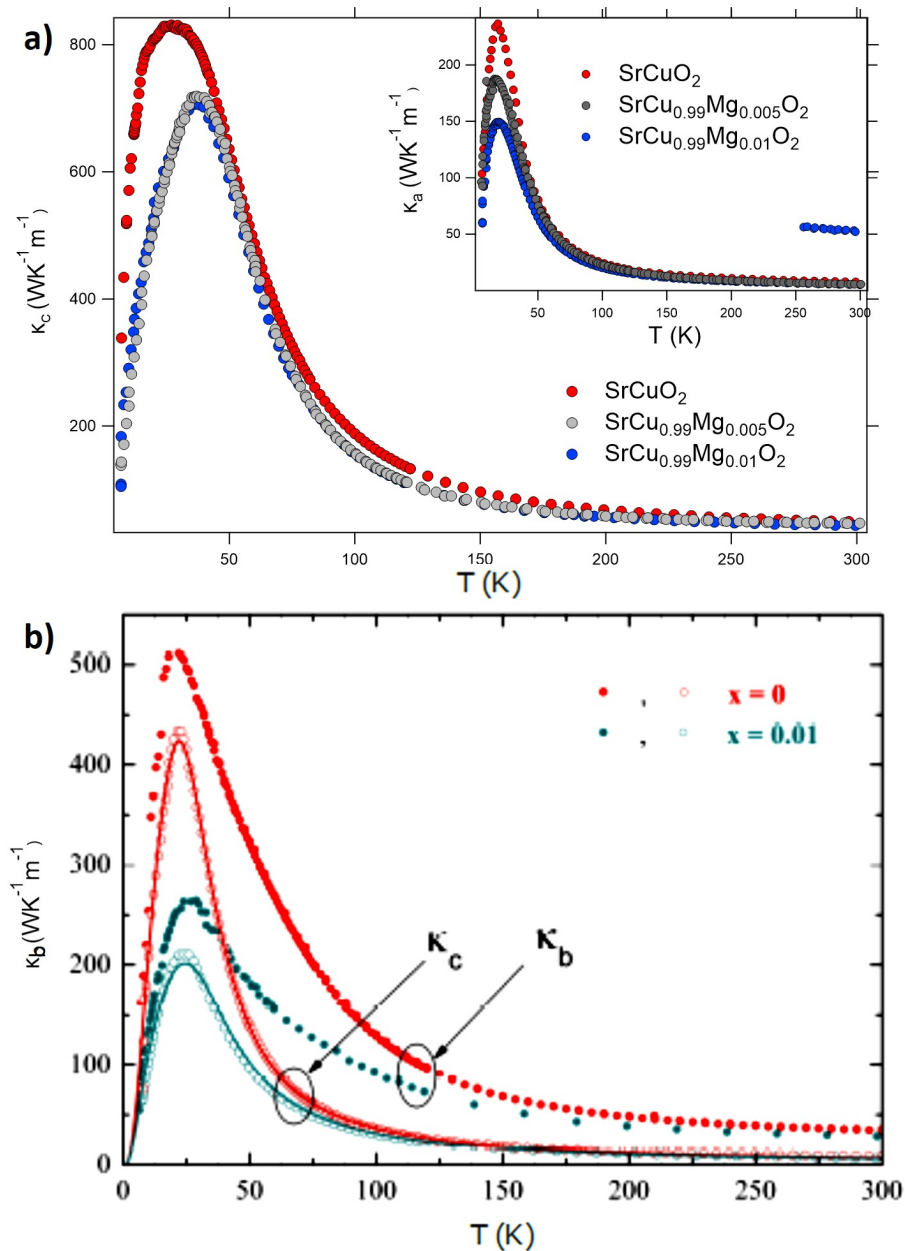
Le dopage au sein des chaînes a également fait l'objet de plusieurs travaux [65, 66, 115]. Les dopants utilisés sont des impuretés de spin  $S = 0$  donnant les formules suivantes pour les composés résultants :  $SrCu_{(1-x)}M_xO_2$ , avec  $M = Ni^{2+}, Zn^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , et  $Sr_2Cu_{(1-x)}M_xO_3$ , avec  $M = Mg^{2+}, Ni^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$ . Exception faite du cas du dopage par du  $Mg^{2+}$ , toutes ces études montrent une réduction conséquente du transport de la chaleur par les excitations de

spins, mesurée dans la direction des chaînes de spins (*cf.* Fig. 1.29).

- Les dopages par du  $Ni^{2+}$  (0.5%, 1% et 2% dans  $Sr_2CuO_3$  et 0.25, 0.5 et 1%, dans  $SrCuO_2$ ) [66, 65, 114] et du  $Zn^{2+}$  (1% dans  $SrCuO_2$ ) [115] ont révélé une augmentation de  $\kappa_{ph}$ , mesurée perpendiculairement aux chaînes de spins jusqu'à un seuil critique de taux de dopage à partir duquel  $\kappa_{ph}$  décroît. Cet effet est illustré sur les inserts des figures 1.29.a et b. L'augmentation de la conduction thermique par les phonons découle du confinement des spinons par les impuretés, qui contribue à diminuer les interactions entre les spinons et les phonons et qui a pour conséquence l'augmentation du libre parcours moyen des phonons et donc de  $\kappa_{ph}$ . Ceci se produit jusqu'à une concentration seuil d'impuretés où les interactions entre les phonons et les défauts ne sont plus négligeables. Les défauts ayant pour impact de diffuser les phonons; ils donnent lieu à la diminution observée de  $\kappa_{ph}$ . Les libres parcours moyens extraits à partir des mesures réalisées sur les matériaux dopés par du  $Ni^{2+}$  montrent, par ailleurs, une relation de proportionnalité directe entre le libre parcours moyen des spinons et l'inverse de la quantité d'impuretés  $x$ .
- La substitution par du  $Pd^{2+}$  dans  $Sr_2CuO_3$  montre, de la même manière, une diminution graduelle de  $\kappa_{mag}$  et  $\kappa_{ph}$  lorsque la quantité de  $Pd^{2+}$ , dans les chaînes, augmente.
- Le dopage par une impureté portant un spin  $S = \frac{1}{2}$ , le  $Co^{2+}$ , dans  $SrCuO_2$  à hauteur de 0.25, 0.5 et 1%, provoque le même comportement de  $\kappa_{mag}$  et  $\kappa_{ph}$  [115].
- Le dopage par du  $Mg^{2+}$  [66], à hauteur de 1%, dans  $Sr_2CuO_3$ , provoque une réduction de  $\kappa_{mag}$  et de  $\kappa_{ph}$ , mesurée perpendiculairement aux chaînes de spins. Ces mesures sont données sur la figure 1.30.b. Le cas de la substitution par du  $Mg^{2+}$  avec des teneurs de 0.5% et 1%, dans  $SrCuO_2$ , donne lieu quant à lui, à un comportement très particulier de la conduction thermique. Alors que  $\kappa_{ph}$ , mesurée suivant l'axe  $a$ , diminue lorsque la quantité de  $Mg^{2+}$  augmente,  $\kappa_{mag}$  demeure inchangée et  $\kappa_{ph}$ , mesurée suivant  $c$ , est totalement supprimée et ce pour les deux taux de substitution. L'explication proposée, dans ce cas, est qu'une partie du  $Mg^{2+}$  substitue le site du  $Sr^{2+}$  conduisant à un effet drastique sur la conduction thermique phononique (*cf.* Fig. 1.30.a). Le nombre d'ions  $Mg^{2+}$  demeurant dans les chaînes, serait alors bien inférieur à la concentration en  $Mg^{2+}$  initialement insérée dans le cristal. De plus, ces derniers seraient ségrégués sous forme de clusters au sein des chaînes de spins. Dans ce cas, le nombre de sites impactés par le dopant serait très faible, ce qui permettrait de justifier la conservation de l'intégralité de la contribution  $\kappa_{mag}$  dû au faible impact des ions étrangers  $Mg^{2+}$  sur le libre parcours moyen des spinons. Une seconde explication serait que dans le cas particulier de l'introduction d'impuretés portant des orbitales autres que  $3d$ , en l'occurrence,  $2p$  pour le  $Mg^{2+}$ , un autre type d'interaction pourrait avoir lieu au sein des chaînes de spins permettant aux spinons de « sauter » sur la chaîne voisine (dans la double-chaîne) et de poursuivre leur propagation en contournant les sites diffuseurs. Du fait de l'absence de la double-chaîne de spins, un tel mécanisme n'est pas possible dans  $Sr_2CuO_3$ , cela pourrait justifier les comportements distincts des deux composés.



**Figure 1.29** (a) Mesures de conduction thermique réalisées sur plusieurs échantillons de compositions  $\text{SrCu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_2$  avec  $x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01$ , dans la direction des chaînes de spins  $c$ . L'insert de la figure montre les mesures réalisées dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins  $a$ . [66] (b) Mesures de conduction thermique réalisées sur plusieurs échantillons de compositions  $\text{Sr}_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0.005, 0.01, 0.02$ , dans la direction des chaînes de spins  $b$ . L'insert de la figure montre les mesures réalisées dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins  $c$ . [65]



**Figure 1.30** (a) Mesures de conduction thermique réalisées sur des échantillons de compositions  $SrCu_{(1-x)}Mg_xO_2$  avec  $x = 0, 0.005, 0.01$ , dans la direction des chaînes de spins  $c$ . L'insert de la figure montre les mesures réalisées dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins  $a$ . Figure reproduite à partir de [66] (a) Mesures de conduction thermique réalisées sur des échantillons de compositions  $Sr_2Cu_{(1-x)}Mg_xO_3$  avec  $x = 0, 0.01$ , dans la direction des chaînes de spins  $c$ , et perpendiculairement aux chaînes de spins, dans la direction cristallographique  $c$ . [66]



Un récapitulatif de l'impact de la substitution sur le site du  $Sr^{2+}$  ou du  $Cu^{2+}$  par les différents dopant abordés dans cette section est présenté dans le tableau 1.2.

Dopant	Impact observé			
	$SrCuO_2$		$Sr_2CuO_3$	
	$\kappa_{mag}$	$\kappa_{ph}$	$\kappa_{mag}$	$\kappa_{ph}$
$Mg^{2+}$	=	<b>Supprimée</b>	$\searrow$	$\searrow$
$Zn^{2+}$	$\searrow$	$\nearrow$ <b>Puis</b> $\searrow$	$\searrow$	<i>Non-mesuré</i>
$Ni^{2+}$	$\searrow$	$\nearrow$ <b>Puis</b> $\searrow$	$\searrow$	$\nearrow$ <b>Puis</b> $\searrow$
$Co^{2+}$	$\searrow$	$\searrow$	<i>Non-mesuré</i>	<i>Non-mesuré</i>
$Pd^{2+}$	<i>Non-mesuré</i>	<i>Non-mesuré</i>	$\searrow$	$\searrow$
$Ca^{2+}$	$\searrow$	$\searrow$	$\searrow$	$\searrow$

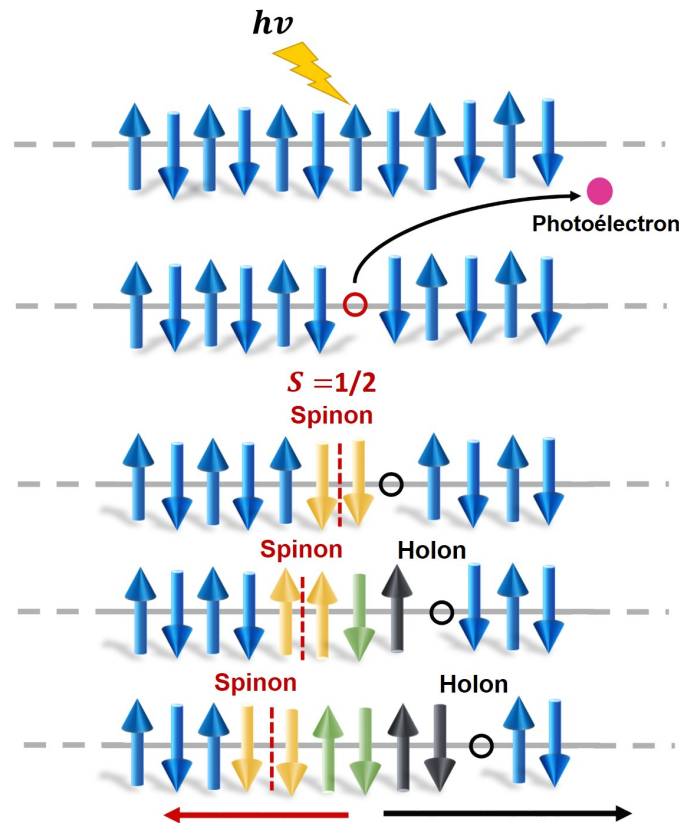
**Table 1.2** Récapitulatif de l'impact de la substitution sur le site du  $Sr^{2+}$  (par du  $Ca^{2+}$ ) ou sur le site du  $Cu^{2+}$  (par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , ou  $Pd^{2+}$ ) sur les conduction thermique magnétique  $\kappa_{mag}$  et phononique  $\kappa_{ph}$  des composés à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Les flèches  $\nearrow$  ou  $\searrow$  indiquent, respectivement, l'augmentation ou la diminution de  $\kappa$ .

### 1.6.8 Propriétés électroniques (séparation spin-charge)

Les liquides de spin de Tomonaga-Luttinger à une dimension présentent un certain nombre de propriétés, notamment, un spectre d'excitations magnétiques continu (sans gap d'énergie), des corrélations dynamiques magnétiques qui suivent une loi d'échelle en énergie et en température, mais aussi la séparation des degrés de liberté des excitations collectives du spin, de la charge et de l'orbitale, plus connu sous le nom de séparations spin-charge ou spin-orbite. [17, 18]. L'apparition de la séparation spin-charge a été démontrée au moyen d'expériences de spectroscopie de photoémission résolue en angle, dans un certain nombre de systèmes 1D incluant  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . La séparation spin-orbitale a été révélée par une expérience de diffusion inélastique résonnante de rayons X dans le système  $Sr_2CuO_3$  [116]. La fragmentation de l'électron en ses trois degrés de liberté trouve son origine dans le confinement intrinsèque lié à la basse dimensionnalité du système.

Dans le cas de systèmes dits à électrons fortement corrélés, comme c'est le cas des isolants de Mott  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , les répulsions Coulombiennes entre deux sites voisins possédant des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  à moitié remplies est telle que la création d'un courant électronique par le saut d'un électron de site en site, ou par transfert de charge à travers le pont oxygène, est prohibée. Lors d'une mesure ARPES, l'excitation d'un photoélectron hors de la matrice du composé engendre la création d'un trou, portant ainsi le système hors de sa configuration de bandes à moitiés remplies. Le trou, ainsi créé, réduit localement les répulsions électroniques entre le site ainsi libéré et ses plus proches voisins. Ceci permet alors le saut d'un électron d'un site voisin pour combler le trou. Le déplacement de cet électron va, dans un premier temps, créer un spinon (*cf.* Fig. 1.31), en raison de la rupture de l'interaction antiferromagnétique ainsi causée; les deux électrons devenus voisins portant le même moment de spin. Ce spinon va alors se propager tout le long de la chaîne sous la forme d'une paroi de domaine. De même,

le trou laissé par le photoélectron va se propager de site en site, dans la direction opposée de la chaîne. On assiste alors à la séparation des degrés de liberté des excitations collectives du spin et de la charge de l'électron, qui se propagent avec des vitesses différentes le long de la chaîne, en induisant la dispersion de deux quasi-particules : les *holons*, qui ne portent pas de moment magnétique, et les spinons qui ne portent pas de charge électrique. Ces deux dispersions donnent lieu à deux bandes distinctes sur les spectres ARPES, comme cela a été rapporté par Kim *et al.*, [117, 118, 94] pour  $SrCuO_2$ , et Fujisawa *et al.*, [119, 120, 121] pour  $Sr_2CuO_3$  et  $SrCuO_2$ .



**Figure 1.31** Représentation schématique de la séparation spin-charge dans un système 1D, à chaînes de spins antiferromagnétiques. L'excitation d'un photoélectron par un faisceau lumineux, comme dans le cas d'une expérience ARPES, crée un trou au sein de la chaîne. L'électron porté par le site du plus proche voisin comble le trou et engendre la création d'un spinon et un déplacement du trou (holon) en direction opposée. Les flèches indiquent les directions opposées de propagation des deux quasi-particules.

## 1.7 Objectifs du projet

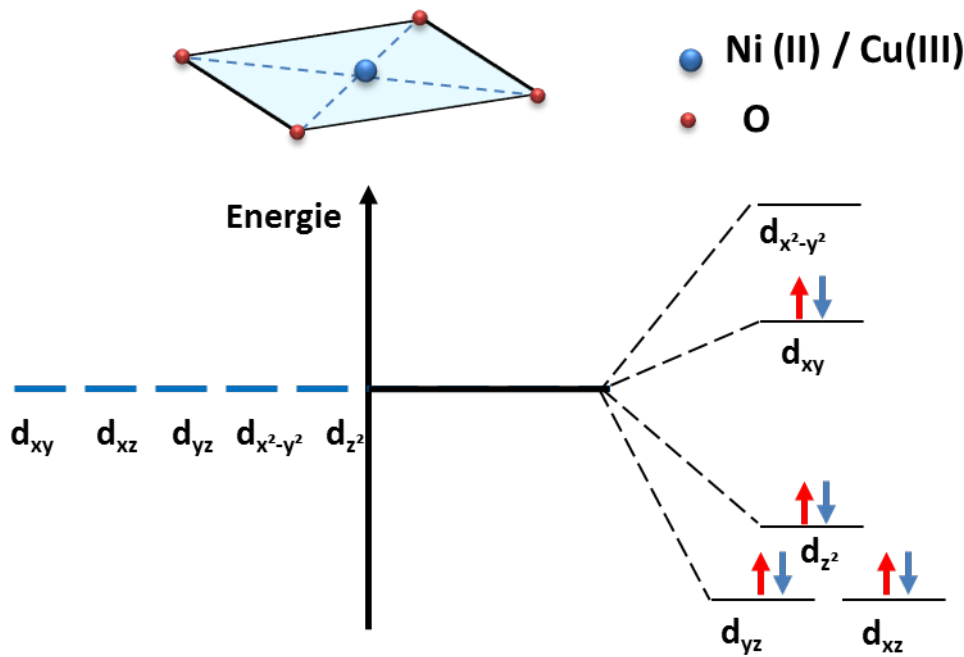
Ce travail de thèse a pour objectif la compréhension des mécanismes d'interactions entre les quasi-particules de spinons, phonons, et les défauts sur le processus de conduction thermique des composés à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Ces matériaux ont été choisis en raison de leur structure simple comparée à celles des composés à échelles de spins  $(Sr, Ca, La)_{14}Cu_{24}O_{41}$ . Ils font partie des meilleures réalisations expérimentales des chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  de type Heisenberg. En nous appuyant sur les données disponibles dans la littérature, notre travail consistera en la détermination des effets de taille finie, dans les chaînes de spins, sur la dynamique de spin et de réseau et leurs incidences sur le transport de la chaleur. Dans ce but, nous nous intéressons à l'effet du dopage par un taux contrôlé de dopants de  $S = 0$  via la substitution directe, sur le site du  $Cu^{2+}$ , dans les chaînes de spins, ou indirecte par des éléments de valence différente sur le site du  $Sr^{2+}$ . L'insertion intentionnelle d'un élément étranger dans les chaînes de  $Cu^{2+}$  comme sonde des propriétés dynamiques des deux systèmes, nous permettra, d'une part, de généraliser l'effet d'une impureté de spin  $S = 0$  sur les propriétés structurales, magnétiques et dynamiques des deux cuprates et, d'autre part, d'apporter les éléments clés à la compréhension des divers mécanismes mis en jeu lors du processus de conduction thermique. Notamment, en corrélant les conséquences observées de la substitution sur les spectres d'excitations de spinons et de phonons aux mesures des propriétés de transport.

### — Choix des dopants

Les dopants choisis doivent posséder des rayons ioniques proches de celui de l'élément substitué. Ceci est une condition nécessaire afin de nous assurer que, d'une part, le dopant est bien incorporé sur le site cristallographique substitué, et d'autre part, que la présence de l'impureté n'engendre pas de modification de la géométrie des chaînes de spins. En effet, l'interaction de superéchange antiferromagnétique au sein des chaînes de spins est sensible à la valeur des angles de liaisons Cu-O-Cu. C'est pourquoi, en plus de rayons ioniques proches, les taux de dopage utilisés n'excèdera pas 2%. Il est, en effet important, par la suite, de pouvoir attribuer les changements des propriétés physiques observés à la nature du dopant en excluant la possibilité d'un changement de la géométrie des chaînes de spins.

Dans le cas du dopage sur le site du cuivre, des impuretés non-magnétiques ont été introduites dans les chaînes de spins :  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  dans le cas du composé à double chaînes de spins  $SrCuO_2$ , ou  $Ni^{2+}$  dans le cas du composé à simples chaînes de spins  $Sr_2CuO_3$ . Le  $Ni^{2+}$  étant un ion de métal de transition  $3d^8$  en coordination plan carré, dans les unités  $NiO_4$ , la levée dégénérescence des orbitales 3d due au champ cristallin en favorise la forme bas spin ( $S=0$ ), voir figure 1.32. En effet, des mesures de susceptibilités magnétique, de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide ou encore de spectroscopie d'absorption X (SAX) ont montré que le dopage par du Ni, résultait en un spin effectif nul [107, 122, 123].

Dans le cas du dopage sur le site du strontium, des dopants de degrés de valence différents de (+2) ont été choisis. Pour cela des impuretés de valence (+1) ou (+3) ont été insérées, à



**Figure 1.32** Représentation de la levée de dégénérescence des orbitales 3d en configuration plan carré et la forme bas spin résultante du Ni(II) et Cu(III).

savoir  $La^{3+}$  et  $K^+$ . L'objectif d'un tel dopage est d'induire un changement de la valence du cuivre au sein des chaînes de spins, de (+2) à (+1), dans le cas du dopage par le  $La^{3+}$ , ou de (+2) à (+3), dans le cas du dopage par du  $K^+$ . Dans les deux cas, les ions de  $Cu^{2+}$  passent, respectivement, d'une configuration électronique  $3d^9$  à  $3d^8$  ( $S=0$  ou  $S=1$ ) ou  $3d^{10}$  ( $S=0$ ). Nous nous attendons alors à la création d'impuretés non-magnétiques dans les chaînes, le  $Cu^{3+}$  étant, comme dans le cas du  $Ni^{2+}$ , un ion  $3d^8$ , ce dernier devrait aussi adopter sa forme bas spin ( $S=0$ ). Ce type de dopage permet de sonder les chaînes, sans en perturber la géométrie, du fait que la substitution est réalisée hors des chaînes.

Le tableau 1.3, ci-dessous, donne un récapitulatif des dopants que nous avons testés ainsi que de leurs rayons ioniques respectifs tels que donnés dans les tables de Shanon et Prewitt [124].

<b>Élément et coordinnence</b>	$Cu^{+2}(IV)$	$Ni^{+2}(IV)$	$Mg^{+2}(IV)$	$Zn^{+2}(IV)$	$Pd^{+2}(IV)$
<b>Rayon ionique <math>A^\circ</math></b>	0.57	0.49	0.57	0.60	0.64
<b>Élément et coordinnence</b>	$Sr^{+2}(VII)$	$La^{+3}(VII)$	$K^+(VII)$		
<b>Rayon ionique <math>A^\circ</math></b>	1.21	1.10	1.46		

**Table 1.3** Rayons ioniques des dopants utilisés selon les tables de rayons ioniques de Shanon et Prewitt. [124]

Le prochain chapitre sera consacré à la description de la méthode de synthèse des cuprates 1D  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et substitués sous leur forme monocristalline. Nous décrirons ensuite les résultats obtenus à l'issu des différentes caractérisations conduites sur les monocristaux obtenus, afin de vérifier la qualité cristalline et chimique de ces derniers.

## Chapitre 2

# Élaboration des monocristaux de $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Synthèse des poudres des composés <math>SrCuO_2</math> et <math>Sr_2CuO_3</math> purs et dopés</b>	<b>60</b>
<b>2.2</b>	<b>Croissance cristalline au four à image par la méthode de fusion de la zone flottante</b>	<b>63</b>
2.2.1	Fusion congruente et fusion non-congruente	63
2.2.2	Dispositif de croissance utilisé pour l'élaboration des monocristaux $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés	64
2.2.3	Processus de croissance cristalline par la méthode de fusion de la zone solvante verticale	65
2.2.4	Diagramme de phase du binaire $SrO - CuO$	66
2.2.5	Particularités du processus de croissance cristalline des composés à fusions non congruentes $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$	69
2.2.6	Paramètres influençant la croissance cristalline	72
<b>2.3</b>	<b>Qualité cristalline et chimique des matériaux synthétisés</b>	<b>77</b>
2.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	77
2.3.2	Microscopie optique à lumière polarisée	80
2.3.3	Mosaïcité des monocristaux synthétisés	81
2.3.4	Caractérisations chimiques des monocristaux synthétisés	81
2.3.5	Diffraction LAUE	94
2.3.6	Analyse thermogravimétrique (ATG)	95
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>98</b>

---

Les propriétés physiques des cuprates à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  étant fortement anisotropes [50], leur étude impose la synthèse de ces matériaux sous leur forme monocristalline.

Dans ce chapitre, nous détaillerons la technique de croissance cristalline mise en œuvre pour l'obtention des monocristaux étudiés au cours de ce travail de thèse, de la synthèse des poudres à la description du processus et des conditions de la croissance cristalline par fusion de zone verticale. Nous nous intéresserons ensuite aux différentes techniques de caractérisation mises en œuvre afin de vérifier la qualité cristalline et chimique des composés synthétisés, en l'occurrence :

- La diffraction des rayons X pour la vérification de la pureté des poudres synthétisées et la détermination de la structure (phase) cristalline.
- La microscopie optique à lumière polarisée pour la vérification de l'existence d'un domaine cristallin unique dans le cristal.
- L'analyse dispersive en énergie des rayons X, la spectroscopie de photoélectron X, la spectroscopie sur plasma induit par laser et la spectroscopie à plasma à couplage inductif couplée à la spectroscopie d'émission atomique pour la détermination de la composition chimique des matériaux.
- L'analyse thermogravimétrique pour la vérification stœchiométrie en oxygène.
- La diffraction LAUE pour la détermination de l'orientation cristalline des composés, afin de réaliser des mesures physiques selon les différents axes cristallographiques.

---

## 2.1 Synthèse des poudres des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés

Les deux phases  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  sont synthétisées par réaction à l'état solide des précurseurs  $SrCO_3$  et  $CuO$  de puretés 99,99% (4N) (fournisseur *Alfa Aesar*) et le cas échéant, des précurseurs des dopants correspondants, en quantités stœchiométriques.

Dans le cas du dopage sur le site du cuivre, les ions divalents des métaux de transitions :  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$  ont été utilisés. Les dopages sur le site du strontium ont, quant à eux, été réalisés par du  $K^+$  ou du  $La^{3+}$ .

Les précurseurs utilisés pour les dopants ainsi que leurs puretés sont référencés dans le tableau 2.1 ci-dessous.

Les mélanges de poudres obtenus sont broyés, et subissent ensuite plusieurs traitements thermiques consécutifs, entre 920°C et 980°C, pour les composés  $SrCuO_2$  pur et dopés et, 920°C et 1100°C, pour les composés  $Sr_2CuO_3$  pur et dopés ; avec des broyages intermédiaires, à chaque étape. Pour tous ces recuits, les rampes de température appliquées sont de 300°C/h au chauffage et au refroidissement, et le palier de température finale est fixé à 300°C et 400°C pour,

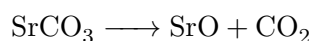
Dopant	Précurseur	Fournisseur	Pureté (%)
Mg	$MgO$	<i>AlfaAesar</i>	99.995
Zn	$ZnO$	<i>AlfaAesar</i>	99.99
Pd	$PdO$	<i>Lancatser Synthesis Ltd</i>	99.9
Ni	$NiO$	<i>AlfaAesar</i>	99.998
La	$La_2O_3$	<i>AlfaAesar</i>	99.99
K	$K_2CO_3$	<i>MERCK</i>	99

**Table 2.1** Liste des dopants et leurs précurseurs, fournisseurs et pureté correspondantes.

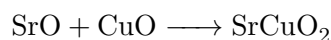
respectivement,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  afin d'éviter la dégradation des phases synthétisées par la formation d'hydroxydes, en surface des poudres [125, 126]. En effet, les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  étant hautement réactifs à l'humidité et au  $CO_2$ , le contact avec l'air conduit à la formation de leurs hydroxydes respectifs :  $SrCu(OH)_4$  et  $Sr_2Cu(OH)_6$  ainsi qu'à des carbonates de strontium que nous avons pu mettre en évidence par Spectroscopie de Photoélectron X (XPS) (Voir Annexe 1).

Les précédentes phases hydroxydes, une fois formées, ne peuvent être éliminées qu'en effectuant des traitements thermiques de 400°C et 600 °C pour respectivement,  $SrCu(OH)_4$  et  $Sr_2Cu(OH)_6$  [125, 126]. Nous verrons par la suite, au Chapitre IV, que la physique à basse température de ces matériaux est fortement dépendante de la qualité des échantillons synthétisés. Pour ces raisons, il est important d'éviter ou, tout du moins, de minimiser la formation de ces phases dès les premières étapes de synthèses des poudres.

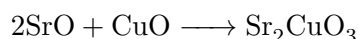
Le premier traitement thermique à 920°C a pour but d'éliminer le groupement carbonate dans  $SrCO_3$  et à commencer à former les phases  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , suivant les réactions :



Puis, pour les phases  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  :



où :



Il est à noter que la phase parasite correspondant au composé à échelles de spins  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  est formée en même temps que la phase  $SrCuO_2$ . De la même manière, la phase  $SrCuO_2$  et une faible quantité de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  sont formées lors de la synthèse de  $Sr_2CuO_3$ .

Les deux traitements thermiques suivants sont réalisés à 960°C puis 980°C pour  $SrCuO_2$  et 960°C puis 1000°C pour  $Sr_2CuO_3$ , afin d'aboutir à une synthèse totale de la phase désirée. Ceci dit, en pratique, la synthèse totale n'est jamais atteinte car cela requiert des temps de traitements thermiques très longs. Pour ce faire, il faudrait en fait réaliser une trempe à 980°C pour  $SrCuO_2$  et à 1000°C, pour  $Sr_2CuO_3$ . Toutefois, après passage par la fusion, il est possible, lors de la croissance cristalline, d'obtenir un cristal de la composition désirée exempt de toute phase parasite. Il n'est donc pas gênant que de faibles teneurs de ces phases secondaires demeurent présentes dans les poudres synthétisées étant donné que l'étude des matériaux est principalement conduite sur les monocristaux issus de leur croissance. L'évolution de la composition des poudres tout au long des traitements thermiques est suivie par diffraction des rayons X.

Suite au troisième traitement thermique, les poudres sont compactées afin d'obtenir des barreaux d'alimentation denses pour la croissance cristalline. Pour ce faire, les poudres sont insérées dans des tubes cylindriques en latex de dimensions 6-7 x 100 mm environ qui sont ensuite scellés par un bouchon en caoutchouc. L'air demeurant dans le tube est aspiré au moyen d'une seringue connectée à une pompe à vide. Les tubes en latex sont alors disposés dans une presse isostatique permettant de compacter les poudres à une pression de 2500 bars à température ambiante.

Les barreaux d'alimentation ainsi obtenus sont frittés pendant 48h à 980°C pour  $SrCuO_2$  et 1060°C pour  $Sr_2CuO_3$ , préalablement à la croissance cristalline. Cette étape est importante, car le contact intime entre les grains de poudre permet d'une part à la réaction chimique de formation des phases  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  de se poursuivre, et d'autre part, d'avoir un barreau d'alimentation bien dense.

La synthèse des poudres des composés pur et dopés est réalisée suivant le même protocole décrit ci-haut et permet d'aboutir aux composés désirés, exception faite du cas de la synthèse de  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ .

— **Cas de la synthèse de  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$**

Dans le cas de la synthèse du composé  $SrCuO_2$  dopé par du zinc, nous avons constaté la formation d'une phase parasite, résultant de la réaction entre  $ZnO$  et  $Al_2O_3$ , provenant de la composition des creusets employés pour la réalisation des différents traitements thermiques. Cette phase a été identifiée comme étant la phase spinelle  $ZnAl_2O_4$ .

L'implication du zinc dans la formation de ce composé en diminue la teneur dans les barreaux d'alimentation utilisés pour réaliser la croissance cristalline du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et donc dans les monocristaux finaux. Il a alors fallu trouver un moyen de pallier à ce problème afin d'atteindre des taux de dopages raisonnablement proches de ceux désirés. Ceci sera détaillé plus loin dans les sections [2.2](#) et [2.3](#)



## 2.2 Croissance cristalline au four à image par la méthode de fusion de la zone flottante

La croissance cristalline des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et substitués est réalisée par la méthode de fusion de la zone solvante verticale, dans un four à image [127, 3]. Cette technique est particulièrement adaptée à la croissance des deux composés à chaînes de spins, puisqu'ils présentent des fusions non-congruentes (*cf.* 2.2.1). De plus, contrairement à des méthodes telles que le « Czochralski » ou la croissance par Flux, elle permet d'assurer la pureté des monocristaux fins du fait de l'absence de creuset et donc de contact avec une source de pollution externe. Ceci est un critère très important dans notre cas étant donné les faibles taux de dopages utilisés.

La croissance cristalline par la méthode de fusion de zone verticale a été inspirée par la méthode de fusion ou plus précisément de purification de zone, mise au point par Pfann *et al.*, en 1952 [128]. Cette technique était initialement dédiée à la purification d'un barreau polycristallin par le déplacement d'une zone fondue, créée par échauffement local, horizontalement, le long de ce dernier. Les impuretés contenues dans le barreau étaient ainsi accumulées dans la zone liquide et le barreau purifié.

La même année Theurer [129], puis un peu plus tard en 1953, Emeis [130] et Keck et Golay [131] développent le processus de fusion de zone avec une configuration de montage verticale, qui leur permet de réaliser la croissance d'un monocristal de silicium à partir d'un barreau polycristallin. Comme dans le cas précédent, la zone fondue est déplacée le long du barreau, à la différence que le barreau d'apport et le support ne sont pas en contact avec un creuset ; le système de chauffage consistait alors en un cylindre chauffant en tantale.

En 1960 De La Rue et Halden [132] utilisent le même concept, en incorporant un système optique composé de deux miroirs ellipsoïdaux et en utilisant un système chauffant de type arc généré par une électrode en carbone. Ce dispositif démontrera la possibilité de la croissance cristalline de ferrites de magnésium, de zircons et de saphirs. Enfin, en 1969, Akashi *et al.*, [133], utilisent le même montage avec un seul miroir réflecteur ellipsoïdal et une lampe halogène comme composant de chauffage (par chauffage Infra rouge) pour réaliser la croissance de ferrites de Ni ou/et de Zn. La description de ce dernier dispositif est celle qui se rapproche le mieux des fours à images, tels que commercialisés de nos jours et qui peuvent posséder deux ou quatre miroirs.

### 2.2.1 Fusion congruente et fusion non-congruente

Un solide de composition ( $x$ ) présente une fusion congruente lorsqu'à son point de fusion, le liquide produit possède la même composition ( $x$ ) du solide initial. Le refroidissement du liquide permet d'aboutir, de nouveau, au composé de départ.

Une fusion non-congruente a lieu lorsque l'élévation de la température d'un composé ( $x$ ) donne lieu à sa décomposition en un solide  $S$  ( $\alpha$ ) et un liquide  $L$  ( $\gamma$ ), avant qu'il n'atteigne sa température de fusion théorique. Lorsque le liquide est refroidi, le solide formé possède alors une composition différente du solide de départ. La décomposition a lieu sur un palier péritectique, où les compositions  $\alpha$ , et  $\gamma$  du solide et du liquide sont fixes.

### **2.2.2 Dispositif de croissance utilisé pour l'élaboration des monocristaux $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés**

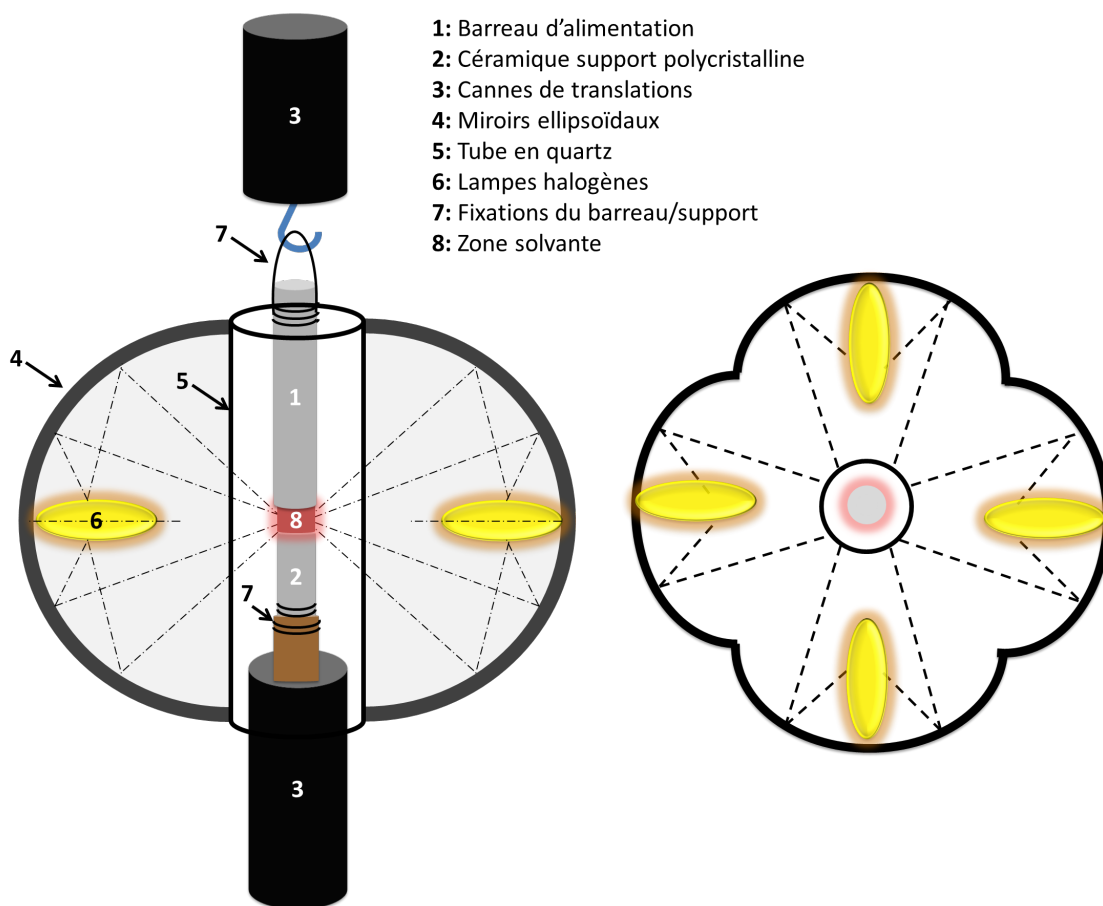
Le four à image utilisé dans le cadre de ce travail de thèse, est le modèle CSC FZ-T-10000-H-VII-VPO-PC de la compagnie Crystal System Corporation. Le dispositif de croissance cristalline comporte 4 miroirs ellipsoïdaux portant, chacun, à son foyer objet une lampe halogène d'une puissance pouvant aller de 150-1500W, comme montré sur la figure 2.1. La présence des quatre miroirs permet d'assurer une symétrie du gradient de température dans le four.

Lorsque les quatre miroirs sont fermés, le point de convergence des faisceaux lumineux émis par les quatre lampes, se trouve alors au foyer image. Le point chaud ainsi créé, au centre du four, permet d'atteindre de manière très locale, sur une zone d'un volume dépendant de la puissance des lampes utilisées, des températures pouvant aller jusqu'à un maximum 2000°C, et de créer une zone fondue.

Avant le début de la croissance cristalline, le barreau alimentation et le support polycristallin ou germe monocristallin sont fixés sur deux cannes, permettant de positionner la totalité du montage dans l'axe du four à image, comme montré sur la figure 2.1. Les attaches de fixation et d'accroche du support et du barreau, sont faites d'un fil en Nikrothal 80 (80% Ni, 19% Cr et 1% Si). La céramique support est fermement attachée, alors que le barreau nourricier jouit de plus de degrés de liberté. Le montage est conçu tel quel afin de tolérer de légers décentrages de l'un ou de l'autre, sans pour autant interrompre la croissance cristalline par la rupture de la zone fondue, grâce aux mouvements, moins contraints, du barreau d'alimentation.

Les courses des cannes de translation du barreau d'alimentation, et de la plateforme des miroirs du four sont de 190 mm. Cette distance représente la longueur maximale possible du cristal obtenu par cette méthode. Enfin, un tube en quartz est disposé autour du dispositif. Ce dernier offre la possibilité de conditionner l'atmosphère de croissance cristalline et d'éviter toute forme de projections sur les miroirs du four.

Le four à image dispose d'une caméra permettant de suivre l'évolution de la forme et du volume de la zone liquide, en temps réel. Il est commandé par une interface logicielle et un boîtier de commande qui permet la réalisation d'opérations immédiates telles que les translations du barreau et des miroirs, ou encore les rotations du cristal et du barreau d'alimentation.



**Figure 2.1** Gauche : Représentation schématique du dispositif de croissance cristalline utilisé. Droite : Vue de haut du trajet optique des faisceaux émis par les lampes halogènes (portées au foyer objet), montrant la convergence de ces faisceaux au foyer image.

### 2.2.3 Processus de croissance cristalline par la méthode de fusion de la zone solvante verticale

De manière générale, la croissance cristalline est initiée par l'augmentation progressive de la puissance des lampes jusqu'à la fusion de l'extrémité du barreau d'alimentation, permettant ainsi de créer une goutte. Cette goutte est alors approchée du support polycristallin ou germe monocristallin, afin de former la zone liquide et initier les échanges de matière entre les deux barreaux. Les rotations du support et du barreau d'alimentation en directions opposées sont ensuite enclenchées afin d'assurer l'homogénéité en température et en composition de la zone fondue.

Nous pouvons mentionner ici, les deux forces opposées qui s'exercent sur la zone fondue, d'une part, l'accélération de la pesanteur qui tend à déstabiliser la zone et d'autre part, les forces de capillarité via les tensions de surfaces générées à l'interface solide-liquide, entre la zone fondue et le barreau d'alimentation, qui tendent à maintenir la zone liquide accrochée au barreau d'alimentation, d'où l'appellation de « zone flottante ». Les vitesses de rotations utilisées sont comprises dans le domaine 30-300 rotations par minute (rpm) pour le barreau et le support.

La croissance cristalline est donc réalisée par la translation, vers le haut, des miroirs du four avec une vitesse de translation appropriée qui définit la vitesse de croissance, pouvant être variée de 0.1 à 20 mm/heure, selon le composé synthétisé. La croissance cristalline est ainsi conduite par fusion du solide, apporté par le barreau d'alimentation, pénétrant dans la zone chaude, et recristallisation simultanée du cristal sortant de cette zone. Le gradient de température entre la zone liquide et le cristal avoisine les 250°C/cm.

Lorsque la croissance cristalline est initiée sur un support polycristallin, comme cela est le cas pour la croissance des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , la sélection de grains s'opère, au début du processus de croissance, jusqu'à ne retenir qu'une seule orientation cristalline, la plus stable thermodynamiquement, et donc atteindre l'état monocristallin.

A la fin du processus de croissance, lorsque l'on atteint la fin du barreau d'alimentation, la puissance des lampes est progressivement diminuée en maintenant les rotations. Il s'en suit alors un affinement de la zone liquide dont le volume diminue graduellement. Lorsque le volume de liquide devient trop petit, la zone liquide est rompue. Le barreau d'alimentation est alors écarté de la zone chaude et le cristal refroidi à la vitesse de translation des miroirs du four. Une fois le cristal totalement sorti de la zone chaude, une rampe de descente en puissance des lampes est appliquée afin de revenir à température ambiante.

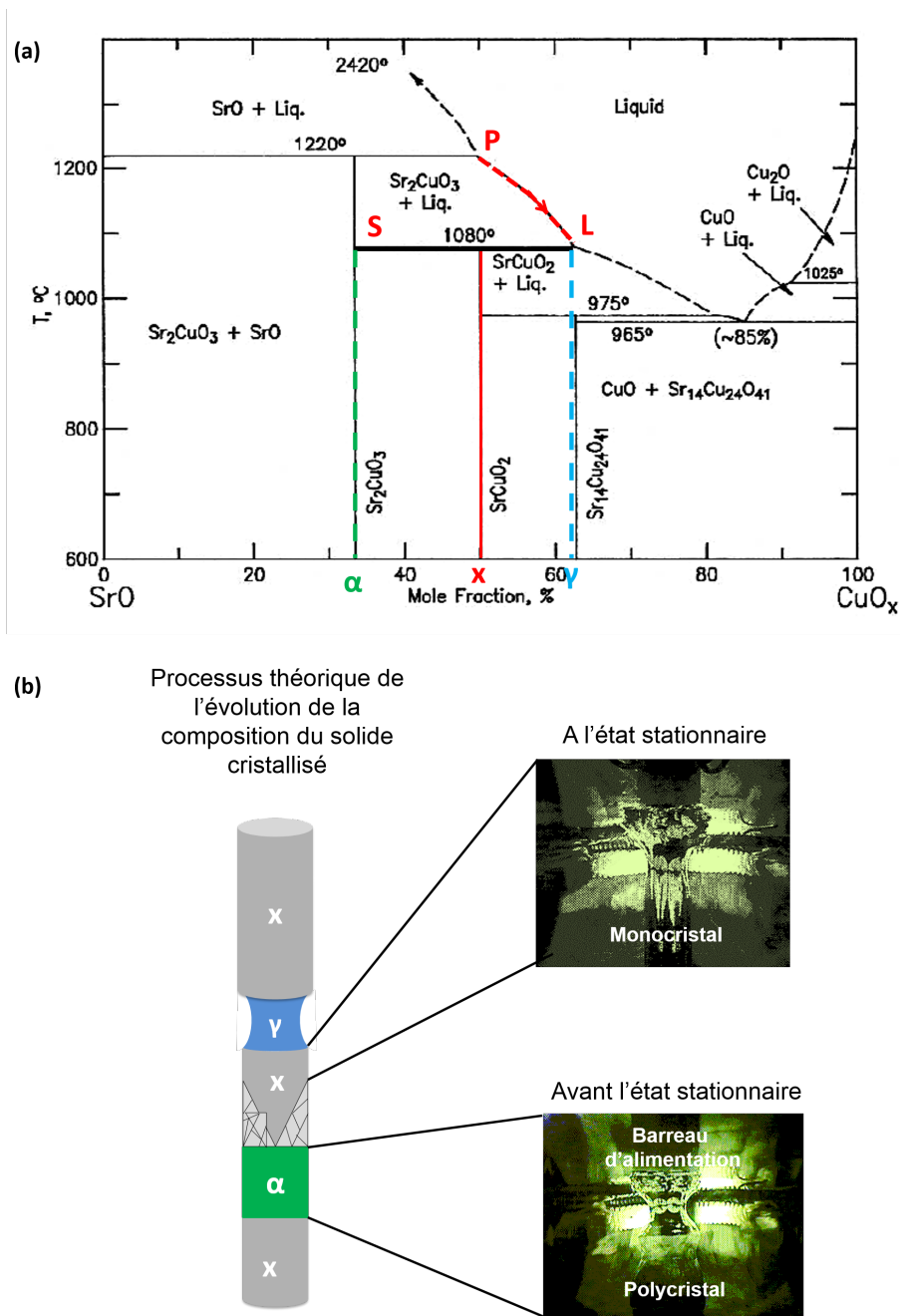
Pendant la croissance, il est possible de contrôler la puissance des lampes, les vitesses de rotations du barreau d'alimentation et du cristal, la quantité de matière apportée ou retirée de la zone fondue via la translation du barreau d'alimentation. Tous ces paramètres nous permettent de maintenir une zone liquide stable en volume, en augmentant la puissance des lampes ou l'apport de matière si la zone fondue est étranglée ou l'inverse, si la zone est trop volumineuse.

#### 2.2.4 Diagramme de phase du binaire $SrO - CuO$

Avant toute expérience de croissance cristalline, il est nécessaire de se référer au diagramme de phase des composés que nous souhaitons synthétiser. Le diagramme de phase permet, notamment, de prendre connaissance de plusieurs paramètres : températures de fusion, pression qui définissent les domaines de cristallisation des phases désirées, en fonction des concentrations des précurseurs employés lors de la synthèse à l'état solide. Il fournit ainsi les informations nécessaires pour « guider » le processus de croissance cristalline.

La figure 2.2 représente le diagramme de phase du binaire  $SrO - CuO$  sous pression atmosphérique d'air, tel que rapporté par Wong *et al.*, [134].  $SrO$  et  $CuO$  présentent des températures de décomposition péritectique de, respectivement, 2531°C et 1326 °C. Le binaire SrO-CuO présente trois oxydes de compositions définies :  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ ,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Ces trois composés présentent des fusions non-congruentes.

Lorsque ces derniers sont portés à leurs températures de décomposition, respectivement, 975°C, 1080°C et 1220°C, ils subissent une décomposition péritectique en un solide S en équilibre



**Figure 2.2** (a) Diagramme de phase du binaire  $SrO - CuO$  sous air 1 atm tel que rapporté dans [134].  $x$  correspond à la composition du solide  $SrCuO_2$ . Au-dessus de sa température de décomposition péritectique  $T=1080^{\circ}C$  (segment noir gras),  $SrCuO_2$  subit une décomposition péritectique en un solide S ( $Sr_2CuO_3$ ) de composition  $\alpha$ , et un liquide L d'une composition donnée. La flèche sur le *liquidus*, en tirets rouges, indique le chemin de recristallisation théorique permettant, par l'abaissement progressif de la température, de faire évoluer la composition du liquide L vers la composition du liquide péritectique ( $\gamma$ ). La réaction péritectique (S+L) pouvant alors se faire pour cristalliser le composé défini  $SrCuO_2$ . (b) Processus théorique de cristallisation de composés à fusions non-congruentes et photographies illustrant ces différentes étapes, prise lors de la croissance du composé  $SrCuO_2$ , où l'on voit l'image des filaments des lampes réfléchies par les miroirs ainsi que le barreau d'alimentation, la zone solvante (au niveau des filaments) et le cristal solidifié.

avec un liquide L, appelé liquide péritectique. Les compositions S et L des produits de la décomposition péritectique sont données sur le tableau 2.2.

Durant la croissance cristalline de ce type de composés, si nous partons d'un barreau d'alimentation de composition  $SrCuO_2$ , par exemple, que l'on porte au-dessus de son point de décomposition péritectique :

- Le cristal sortant de la zone chaude aura pour composition  $S = Sr_2CuO_3$ .
- Le liquide L quant à lui aura une composition donnée comprise entre  $x$  et  $(\gamma)$ .

Si nous abaissons progressivement la température, la composition du liquide L évolue suivant la courbe du *liquidus*, trajectoire indiquée par la flèche rouge entre les points P et L, sur la figure 2.2, jusqu'à atteindre la composition  $(\gamma)$  du liquide péritectique. La réaction péritectique a ainsi lieu et le composé  $SrCuO_2$  cristallise sur l'isotherme du palier péritectique suivant la réaction :



	$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$	$SrCuO_2$	$Sr_2CuO_3$
Teneur en SrO (%)	37	50	63
Teneur en CuO (%)	63	50	37
Produits de décomposition péritectique			
Solide	$SrCuO_2$	$Sr_2CuO_3$	$SrO$
Liquide	82 CuO 18 SrO	(63-82) CuO (18-37) SrO	(50-63) CuO (50-37) SrO

**Table 2.2** Composés définis du diagramme de phase SrO-CuO et produits de décompositions péritectiques associés.

Ce chemin de cristallisation est celui théoriquement proposé pour les matériaux présentant des fusions non-congruentes. Cependant, les frontières du *liquidus* correspondant aux deux matériaux qui font l'objet de notre étude étant mal définies (en pointillés), la voie classique décrite précédemment n'est en pratique pas réalisable. Afin de pouvoir obtenir des monocristaux de tels composés, il est alors nécessaire d'initier le processus de croissance cristalline avec une zone solvante possédant une composition se rapprochant au mieux de celle du liquide péritectique. Bien que cette composition puisse, en principe, être variée dans une gamme relativement large (voir Fig. 2.2.a), tout en permettant d'aboutir au composé désiré, des travaux antérieurs [66, 79] ont permis de mettre en évidence la complexité d'une telle tâche du fait que le *liquidus* qui définit les intervalles où la réaction péritectique est possible est mal défini (*cf.* indiqué par les tirets rouges sur la figure 2.2.a.).

De ce fait, des pastilles de 0.5 g de composition  $CuO$  et  $37CuO : 63 SrO$  ont systématiquement été utilisées pour réaliser la croissance des monocristaux  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et dopés. Ces compositions ont été choisies en s'appuyant sur les résultats des travaux précédents [79, 66, 65, 115]. Les pastilles sont obtenues en compactant les poudres ou mélange de poudres des compositions correspondantes.

### 2.2.5 Particularités du processus de croissance cristalline des composés à fusions non congruentes $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$

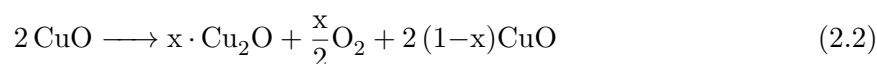
Étant donnée la nécessité de l'utilisation d'une pastille de solvant pour aboutir à la synthèse des monocristaux de  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , le processus de croissance cristalline décrit au paragraphe 2.2.3 se trouve quelque peu modifié. En effet, avant le début de la croissance cristalline, la pastille solvante est disposée sur la céramique faisant office de support, à hauteur des filaments des lampes halogènes tel qu'illustré sur la figure 2.3.

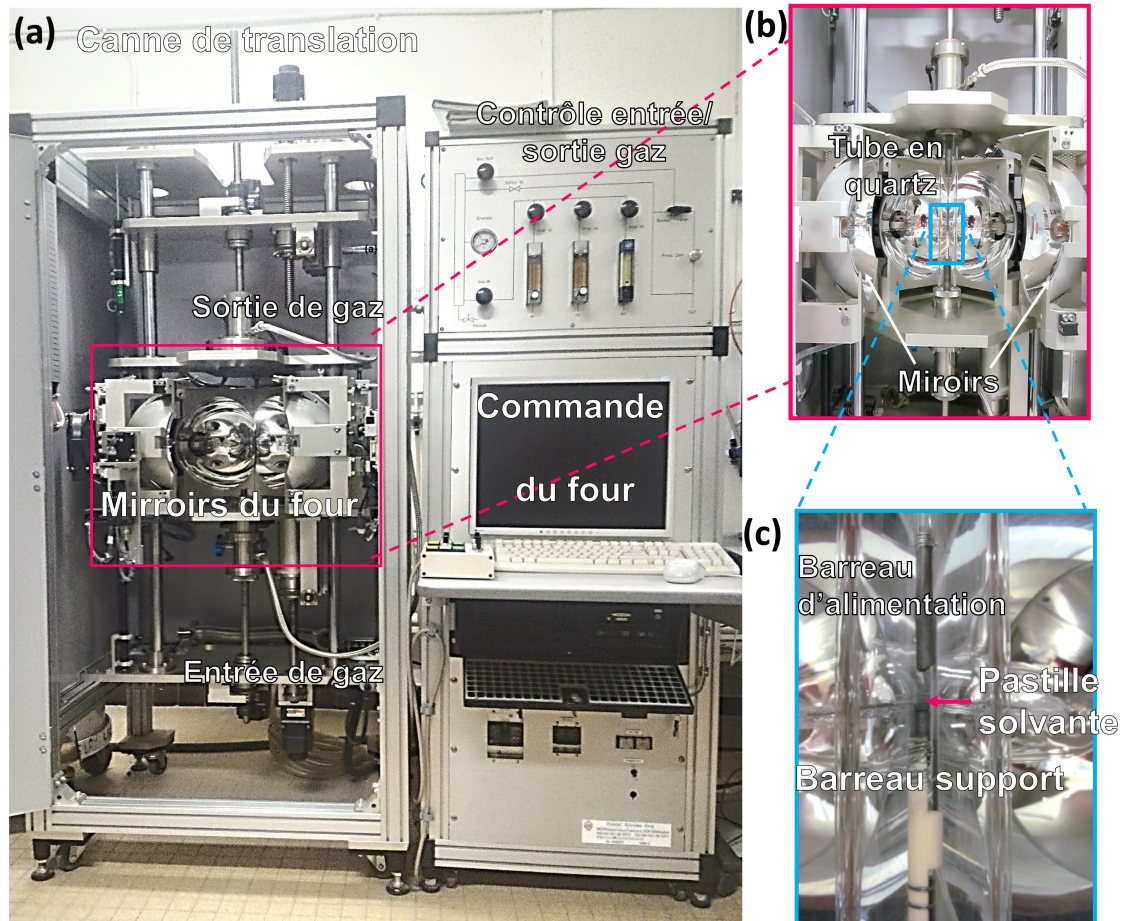
La croissance est alors initiée par la fusion de la pastille solvant, permettant ainsi de la souder au barreau d'alimentation, ou au support puis à l'autre extrémité. Lorsque celle-ci est totalement fondue, les rotations des barreaux d'alimentation et support peuvent être enclenchées 2.4, de même que la translation verticale ascendante des miroirs du four. Le transfert de matière du barreau d'alimentation vers le support (ou solide cristallisé) se produit alors à travers la zone solvante, qui possède une composition différente de celles des deux éléments précédents (barreau et support).

Par ailleurs, les compositions des pastilles solvantes utilisées, dans chaque cas, n'étant pas exactement celles du liquide péritectique, la cristallisation des composés désirés, monophasés, ne se fera que lorsque la composition de la zone solvante aura atteint la composition ( $\gamma$ ) de ce dernier, c'est à dire, lorsqu'un état stationnaire sera atteint, comme cela est illustré sur la figure 2.2. Nous allons brièvement illustrer cela, en décrivant ce qu'il en est pour le cas des croissances des deux cuprates  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ .

#### — Croissance du composé $SrCuO_2$

Dans le cas de la croissance du cuprate  $SrCuO_2$ , nous partons d'une pastille solvante avec une composition  $CuO$ , ce qui nous amène tout à droite du diagramme de phase. La zone fondue créée par la fusion de la pastille s'enrichit alors, au fur et à mesure, en strontium provenant de la fusion du barreau nourricier, durant la croissance cristalline. Par ailleurs,  $CuO$  étant lui-même un composé à fusion non-congruente, dans les conditions de la croissance cristalline (pression atmosphérique d'oxygène), il se décompose lors de la fusion en  $Cu_2O$  et  $CuO$  en libérant de l'oxygène [135, 136] :

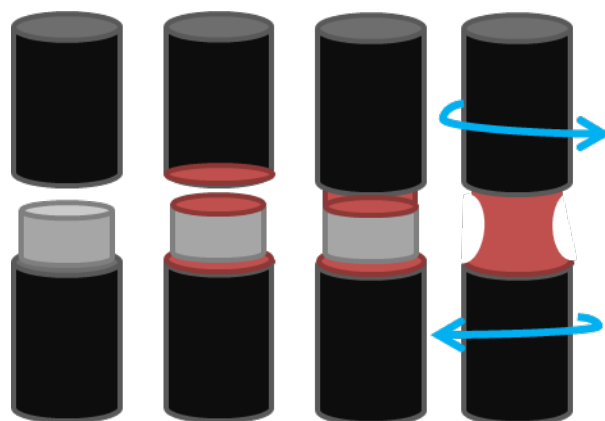




**Figure 2.3** (a) Vue d'extérieur du four à image CSC FZ-T-10000-H-VII-VPO-PC montre les quatre miroirs, le panneau de commande ainsi que le tableau de commande d'entrée et sortie de gaz. (b) Zoom sur les miroirs du four montrant le tube en quartz disposé autour du dispositif de croissance cristalline et les miroirs ellipsoïdaux portant, à leur centre, les lampes halogènes. (c) Montage préalable à la croissance cristalline montrant le barreau support et barreau d'alimentation ainsi que la pastille solvante.



Ceci peut induire l'instabilité de la zone liquide étant donné le départ de bulles de gaz [135, 136, 137]. De plus, nous partons d'une céramique d'apport  $SrCuO_2$  contenant aussi la phase parasite du composé à échelles de spins  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , présentant lui aussi une fusion non-congruente. La croissance cristalline n'est donc pas réalisée suivant le processus décrit plus haut mais suivant un procédé beaucoup plus complexe mettant en jeu les trois réactions de décomposition des composés  $CuO$ ,  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  et  $SrCuO_2$ . Ce processus permet toutefois, d'aboutir à un monocristal de composition finale  $SrCuO_2$  en augmentant progressivement la température du four à mesure que la teneur en strontium augmente dans la zone liquide, en suivant le *liquidus* du domaine de cristallisation de  $SrCuO_2$  jusqu'à atteindre la composition du liquide péritectique.



**Figure 2.4** Fusion de la pastille de solvant et création de la zone solvante.

#### — Croissance du composé $Sr_2CuO_3$

La situation est la même lors de la croissance du composés  $Sr_2CuO_3$  bien que partant d'un pastille de solvant ayant, en théorie, la composition du liquide péritectique, l'état stationnaire ne peut être atteint qu'au bout de quelques heures prouvant que les frontières du diagramme de phase  $SrO-CuO$  (en pointillés) ne demeurent pas assez bien définies. Par ailleurs, dans ce cas, la phase parasite contenue dans le barreau d'alimentation est, pour l'essentiel, de composition  $SrCuO_2$ .

Les changements de composition de la zone solvante étant donc importants, avant l'établissement de l'état stationnaire, il faudra tout particulièrement veiller à maintenir une zone solvante de volume constant. Il faudra notamment éviter que la zone fondue ne coule sur le cristal, ce qui a pour conséquence, d'une part, de perturber la composition de cette dernière mais aussi d'élargir le diamètre du cristal qui croît, ce qui cause la déstabilisation de la croissance et retarde donc le moment d'établissement de l'état stationnaire.

Dans le but d'atteindre cet état stationnaire, des vitesses de croissance très lentes de l'ordre de 1mm/h sont utilisées. Ce dernier ne peut être obtenu qu'au bout de 20h de croissance cristalline, en moyenne. Ce temps peut varier selon plusieurs paramètres comme les diamètres du barreau et du support et les nombre et durées des traitements thermiques en amont de la croissance cristalline.

Une fois l'état stationnaire atteint, il faudra encore attendre environ 10 heures pour parvenir à l'état monocristallin. La croissance des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  est caractérisée par l'apparition de deux facettes très brillantes à  $180^\circ$  l'une de l'autre correspondants, respectivement, aux plans  $[1,0,1]$  et  $[0,1,1]$ . Ces deux plans représentant les plans atomiques les plus denses de la structure sont donc les plus stables, d'un point de vue thermodynamique. Les monocristaux obtenus ont des dimensions de 50 à 100 mm de longueur, pour 4mm de diamètre.

— **Cas de la croissance du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$**

Nous avons constaté que dans le seul cas de la croissance du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , la quantité de dopant dans le monocristal n'atteint la valeur nominale de 1% que lors de l'initiation de la croissance cristalline avec une pastille de solvant contenant 1% ZnO et 99% de CuO. Ceci sera démontré par des analyses élémentaires présentées en section 2.3 et sera discuté plus en détails.

## 2.2.6 Paramètres influençant la croissance cristalline

Bien que la croissance cristalline par la méthode de fusion de zone au four à image soit un processus très « visuel », consistant essentiellement en le maintien d'une zone liquide de volume stable, il existe un certain nombre de paramètres en amont ou pendant celle-ci pouvant en favoriser le bon déroulement et le succès.

### 2.2.6.1 Barreau d'alimentation

Comme mentionné à la section 2.1, il est nécessaire d'obtenir des barreaux d'alimentation denses. Ceci, afin d'éviter la formation de bulles de gaz dans la zone liquide lors de la croissance cristalline ou des phénomènes de coalescence de ces bulles qui peuvent rapidement mener à l'effondrement de la zone, ou à la création de trous au cœur du cristal. De même, ceci permet d'éviter l'aspiration de la zone solvante par le barreau poreux, ce qui peut réduire le volume de la zone solvante de manière considérable mais aussi en perturber la composition. Pour ce faire, les barreaux d'alimentation sont frittés à des températures proches de leurs températures de fusion pour assurer l'adhésion entre les grains au sein de la céramique. Par ailleurs, le diamètre du barreau nourricier doit être régulier afin d'assurer un apport de matière constant tout au long du processus de croissance et donc une zone solvante de volume stable. Le choix du diamètre dépendra de la puissance et de la forme des lampes halogènes du four à image, qui conditionnent la taille et le gradient de température radial à l'intérieur de la zone solvante. Ainsi, afin d'obtenir une fusion homogène du barreau avec des lampes de puissance 300W, utilisées lors de l'élaboration de nos cristaux, il convient, dans notre cas, de confectionner un barreau dont le diamètre n'excède pas les 6 mm, après densification.

De plus, il est préférable de réaliser un support polycristallin de diamètre plus faible que celui du barreau. Ceci afin de d'augmenter la surface de contact solide-liquide entre le barreau et la zone solvante, d'une part, mais aussi afin de réduire le nombre de grains (d'orientations

cristallines initiales) présents dans le support et donc d'atteindre l'état monocristallin plus rapidement.

### 2.2.6.2 Choix des lampes

Le choix de la puissance des lampes constitue un paramètre important pour la détermination de la forme et volume de la zone solvante. En effet, la puissance des lampes conditionne le gradient thermique radial dans la zone fondue et donc l'homogénéité thermique et de composition de cette dernière. De ce fait, et comme mentionné au paragraphe 2.2.6.1, les barreaux d'alimentation doivent être façonnés avec des diamètres en permettant la fusion totale, suivant la puissance des lampes utilisées. De même, la forme des filaments des lampes halogène définit la forme de la zone solvante. Ainsi, selon le type de matériaux que l'on souhaite faire croître et les diamètres des barreaux employés, il faudra utiliser des lampes de diamètres faibles, pour créer des zones solvantes de faibles volumes afin de favoriser la diffusion de matière, par exemple, et assurer l'homogénéité de la zone fondue pour des systèmes à fusions non-congruentes, comme cela est le cas pour  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ ; ou encore des lampes possédant des filaments de diamètre large, comme dans le cas de la croissance de matériaux dont la compaction est délicate, en imposant la densification sous forme des barreaux avec des diamètres importants. Dans le cas de la croissance des monocristaux  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , la puissance des lampes utilisées était de 300 W, engendrant une zone solvante d'un volume  $\sim 6 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$ .

### 2.2.6.3 Vitesses de rotation du barreau et du cristal

Nous avons mentionné à la section 2.2.3 les forces de capillarité et de gravité qui s'exercent sur la zone fondue. Afin d'obtenir un bon compromis entre ces forces, il est possible d'agir sur plusieurs paramètres, notamment, le rapport entre les diamètres du barreau et du support mais aussi en choisissant une vitesse de rotation du barreau d'alimentation supérieure à celle du cristal. Ces vitesses de rotations, en plus d'assurer l'homogénéité thermique et chimique de la zone fondue, jouent un rôle important dans la détermination de la forme de l'interface de cristallisation. En effet, il a été démontré que plus ces vitesses étaient grande plus les chances d'obtenir une interface de cristallisation plane étaient importantes, comme rapporté dans [138, 139, 140]. Les vitesses de rotation utilisées pour les croissances de  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  sont typiquement de l'ordre de 18 et 15 rotations par minute (rpm) pour, respectivement, le barreau et support.

### 2.2.6.4 Vitesse de croissance cristalline

La forme de l'interface de cristallisation solide-liquide dépend fortement de l'homogénéité chimique de la zone fondue et donc du coefficient de partage  $k$  du soluté, provenant de la

fusion du barreau d'apport, entre le solide et le liquide. Le coefficient de partage s'exprime ne fonction des concentrations en soluté du barreau nourricier  $C_S$  et de la zone liquide  $C_L$  :

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.3)$$

La composition de la zone solvante n'est pas homogène tout au long du processus de croissance cristalline. Il peut alors arriver que l'interface adopte une forme non-planaire : cellulaire ou dendritique, notamment dans le cas d'une surfusion de constitution provoquée par une concentration de soluté plus importante dans zone fondue que dans le solide cristallisé, donnant  $k < 1$ , comme ceci est illustré par la figure 2.5. Cette problématique est fréquemment rencontrée lors de la croissance de ce type de composés, présentant des fusions non-congruentes. Dans ce cas, si la température d'équilibre du soluté relargué au voisinage de l'interface solide  $T_{Eq}$  est inférieure à la température réelle de la zone solvante  $T_R$ , cette interface adopte alors une morphologie non-plane telle que rapportée par Rutter et Chalmers [141] et Tiller [142]

Le profil de concentration du soluté dans la zone fondue est alors décrit par cette expression [142] :

$$C_L(z) = C_0 \left[ 1 + \left( \frac{1-k}{k} \right) \cdot \exp\left(-\frac{V}{D_L}z\right) \right] \quad (2.4)$$

où :

$C_0$  : Correspond à la concentration en soluté de la zone liquide,

$z$  : La distance entre le solide et un point du liquide,

$V$  : La vitesse de croissance cristalline,

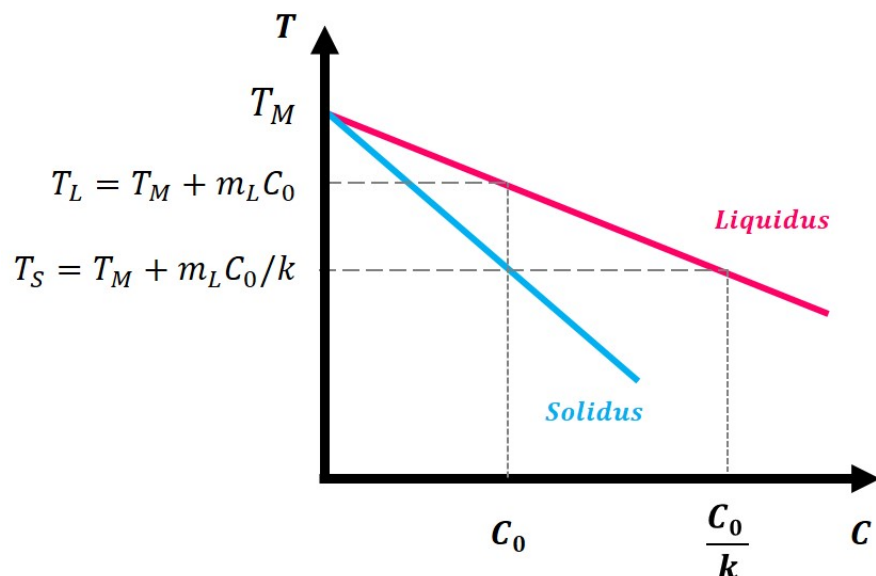
$D_L$  : Coefficient de diffusion du soluté dans le liquide  $L$ .

Le profil de température d'équilibre est donné par la relation suivante :

$$T_{Eq}(z) = T_M + m_L C_L(z) = T_L + m_L (C_L(z) - C_0) \quad (2.5)$$

$$T_{Eq}(z) = T_z + m_L C_0 + \left[ 1 + \left( \frac{1-k}{k} \right) \cdot \exp\left(-\frac{V}{D_L}z\right) \right] \quad (2.6)$$

Et le profil de température, supposé linéaire, au voisinage du front de solidification est donné par [142] :



**Figure 2.5** Diagramme de phase binaire représentant le *liquidus* et le *solidus*, lorsque  $k < 1$ . Figure reproduite à partir de [143].

$$T_R(z) = T_z + m_L \frac{C_0}{k} + G \cdot z \quad (2.7)$$

où :

$T_M$  : Correspond à la température de fusion du corps pur (cf. Fig. 2.5),

$T_L$  : Correspond à la température du *liquidus* (cf. Fig. 2.5),

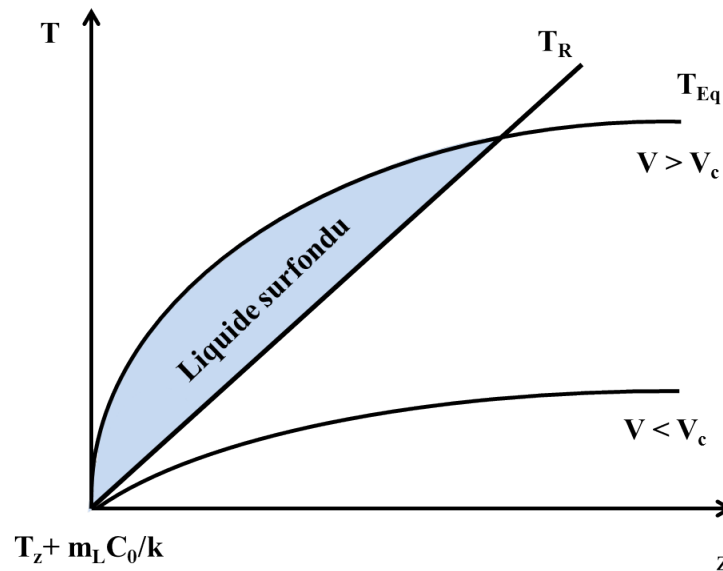
$G$  : Représente le gradient de température dans le liquide,

$m_L$  : Le coefficient directeur du *liquidus* pour  $k$  constant,

L'intersection entre les deux profils de température associés à  $T_E(z)$  et  $T_R(z)$  dépend donc essentiellement de la vitesse de la croissance cristalline, comme montré sur la figure 2.6. Si cette vitesse  $V$  est supérieure à une vitesse critique  $V_c$  donnée par l'équation (2.8), l'intersection des deux courbes définira alors un domaine de surfusion à l'origine de l'instabilité de l'interface solide-liquide.

$$V_c = \frac{G_L \cdot D_L}{(k - 1) \cdot m_L \cdot C_0} \quad (2.8)$$

Afin d'éviter ce phénomène, et d'obtenir une interface de croissance plane, il suffit alors de travailler à des vitesses de croissance cristalline faibles, comme cela a été le cas durant toutes les croissances des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et dopés, où la vitesse utilisée était de 1 mm/h ou moins.



**Figure 2.6** Domaine de surfusion de constitution en fonction de la vitesse de croissance cristalline. Reproduite à partir [143].

En effet, dans le cas de ces matériaux à fusion non-congruente, la composition de la zone solvante évolue constamment contrairement au cas des composés présentant des fusions congruents, avant d'atteindre l'état stationnaire. Dans ce cas, l'utilisation de vitesses de croissance faibles est nécessaire afin que la diffusion des espèces provenant de la fusion du barreau puisse se faire depuis le liquide vers le solide cristallisé.

Un autre avantage de l'utilisation de vitesses de croissance lentes est d'avoir un refroidissement lent du cristal sortant de la zone chaude, évitant ainsi tout choc thermique pouvant engendrer des craquelures de ce dernier.

### 2.2.6.5 Atmosphère de croissance cristalline

Il est possible de choisir l'atmosphère de croissance cristalline pour la synthèse de matériaux requérant des conditions de croissance particulières. Plus précisément, il est possible d'opérer la croissance sous atmosphère statique, sous flux de gaz ou encore sous pression de gaz. Le choix de la nature et de la pression ou flux de gaz utilisés a souvent pour but de stabiliser des phases particulières, d'éviter un écart à la stœchiométrie en oxygène, de stabiliser des cations avec le degré d'oxydation désiré ou encore d'éviter les volatilisations de certains éléments. Le dispositif de fusion de zone utilisé lors de ce travail de thèse permet d'atteindre des pressions de gaz de 11 bars. Dans le cas de la croissance des cuprates  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , un flux d'oxygène, avec une vitesse de balayage de 75-80mL/min a systématiquement été appliqué afin d'éviter la formation des phases hydroxydes  $SrCu(OH)_4$  et  $Sr_2Cu(OH)_6$ , décrites en Sec.2.1, pendant la croissance cristalline.

## 2.3 Qualité cristalline et chimique des matériaux synthétisés

Dans cette section, nous exposerons les différentes techniques mises en œuvre afin de réaliser les caractérisations chimiques et structurales préliminaires des monocristaux synthétisés. Ces caractérisations sont dédiées à :

- La vérification de la composition chimique de nos matériaux en utilisant : la diffraction des rayons X pour la détermination des phases des composés en présence ainsi que l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS), la spectroscopie de photoélectron X (XPS), la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS), et pour confirmer la présence du dopant dans les monocristaux finaux, et la spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP) couplée à la spectroscopie d'émission atomique (AES) :
- Le composé pur  $SrCuO_2$  a été analysé par ICP-AES pour avoir une estimation précise du rapport entre les teneurs des deux éléments Sr :Cu.
- Les monocristaux  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  obtenus à partir de pastilles solvantes de compositions :  $CuO$  ou  $99\% CuO : 1\% ZnO$ , ont été préalablement analysés par EDS, afin de sonder l'incorporation du dopant. Cependant, étant données la proximité des raies du  $Cu$  et du  $Zn$ , il nous a semblé nécessaire d'effectuer une analyse supplémentaire par XPS afin de confirmer la présence de  $Zn^{2+}$ . Enfin, la quantification du dopant a été réalisée par ICP-AES.
- Les monocristaux  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  et  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  ont été analysés par XPS, afin de tenter de mettre en évidence les valences mixtes  $Cu^{2+}/Cu^+$  et  $Cu^{2+}/Cu^{3+}$ , respectivement, dans le cas de la substitution par du  $La^{3+}$  ou  $K^+$ . Les analyses menées sur le composé dopé par du  $K^+$  n'ont pas permis d'en révéler la présence. Ces mêmes cristaux ont ensuite été analysés par LIBS, qui présente une sensibilité plus importante (seuil de détection plus faible). Dans le cas de  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , les analyses LIBS ont été réalisées pour confirmer la présence du dopant ; dans le cas de  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , afin de mettre en évidence la présence de  $K^+$ . En dernier lieu, les deux cristaux ont été analysés par ICP-AES afin de réaliser une étude quantitative de la teneur en dopants.
- Le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  a été analysé par XPS, afin de mettre en évidence la présence de  $Mg^{2+}$ , qui n'a pas été possible via les mesures EDS. Comme dans les cas précédents, des mesures ICP-AES ont été réalisées dans le but d'avoir une estimation quantitative du taux de substitution.
- Le composé  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$  a été analysé par EDS.
  - La vérification de la qualité cristalline des composés synthétisés par microscopie optique, diffraction des rayons X, diffraction LAUE et diffraction de neutrons.

### 2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

A ce stade de la caractérisation, la diffraction des rayons X est employée afin de nous assurer de la formation des phases désirées  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  ainsi que pour suivre l'évolution du

rapport entre ces phases principales et les phases parasites correspondantes  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  et  $SrCuO_2$ , pour, respectivement,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  tout au long des traitements thermiques.

Pour ce faire, les poudres synthétisées ont systématiquement été étudiées par DRX à la suite de chaque traitement thermique sur un diffractomètre en géométrie Bragg Bentano : montage  $\theta - 2\theta$  avec  $\theta$  angle entre le faisceau incident et l'échantillon et  $2\theta$  angle entre le faisceau incident et diffracté. L'appareil utilisé est de la marque PANalytical X'Pert Pro MPD. Le faisceau de rayons X est monochromaté à la longueur d'onde de la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre (1.5406 Å). L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée entre les angles  $2\theta = 10-80^\circ$ , dans le cas de la recherche de phase, avec un pas de  $0.0167^\circ$  et un temps total de comptage d'environ 20 min. L'échantillon, sous forme de poudre, est disposé sur une plaque porte-échantillon en aluminium.

Dans le cas des collectes destinées à la réalisation d'affinements de structures Rietveld, l'échantillon est disposé dans un porte échantillon de type *Spinner* permettant la rotation de l'échantillon autour de lui-même afin de réaliser la moyenne des signaux diffractés, le temps de comptage total dans ce cas étant d'au moins 4 heures.

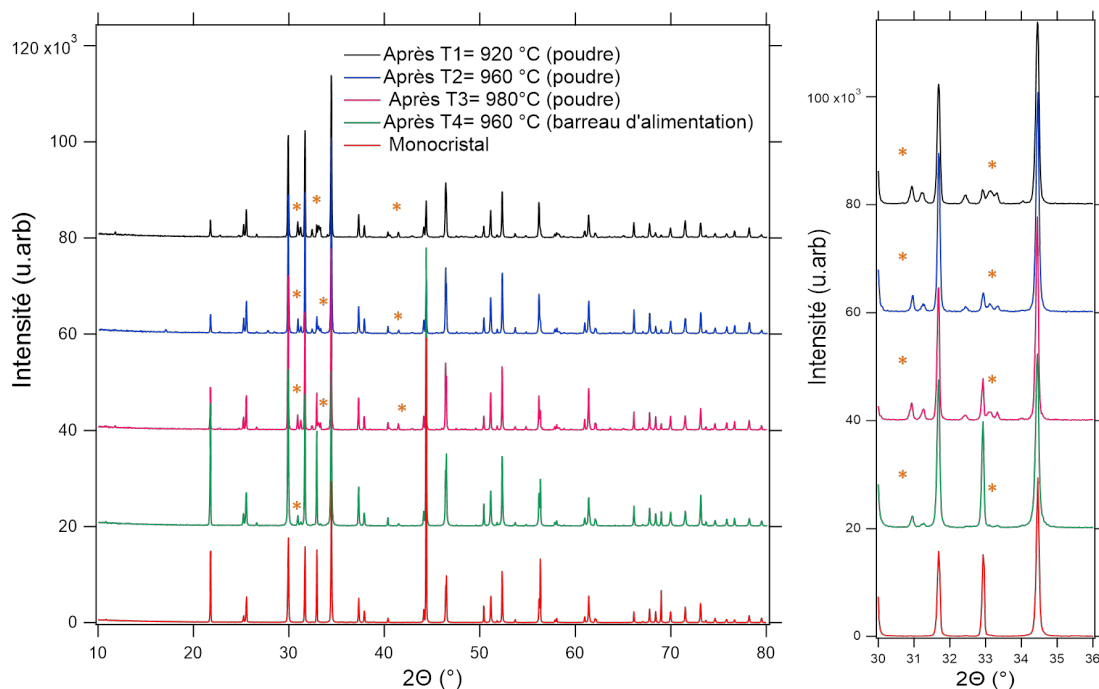
La figure 2.7 montre les diffractogrammes obtenus sur les poudres  $SrCuO_2$  traitées à :  $960^\circ\text{C}$  et deux fois à  $980^\circ\text{C}$ , puis sur la poudre obtenue en broyant une petite partie du barreau d'alimentation fritté, préalablement à la croissance cristalline. Les réflexions associées à la phase parasite  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  sont indiquées par des astérisques (\*). L'évolution de la composition des poudres montre la diminution de la quantité de la phase parasite au profit de la phase  $SrCuO_2$  tout au long du processus de traitements thermiques. Nous pouvons également constater que la phase parasite demeure présente, en très faibles quantités, dans le barreau d'alimentation. Toutefois, le dernier diffractogramme sur la figure 2.7 obtenu par analyse d'un échantillon de monocristal broyé, à l'issue de la croissance cristalline, montre bien que le passage par la fusion permet l'élimination de cette phase et l'obtention de cristaux monophasés de la phase unique  $SrCuO_2$ .

#### — Cas du composé $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$

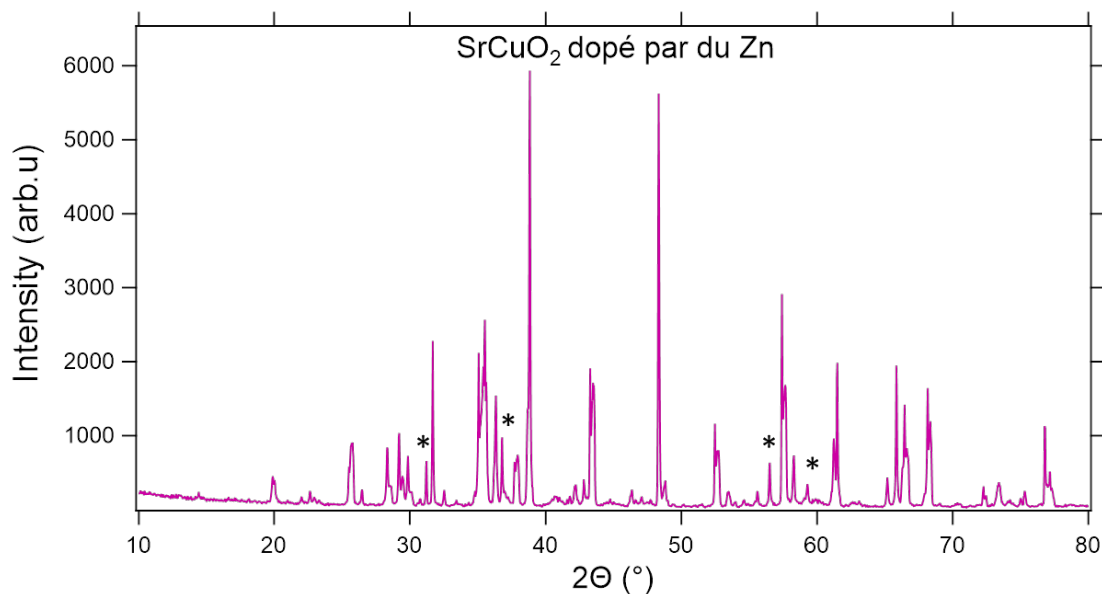
Lors de la synthèse du composé  $SrCuO_2$  dopé par du  $Zn^{2+}$ , un dépôt a été constaté au fond des nacelles en alumine employées pour les différents traitements thermiques. Ce dépôt a été analysé en DRX et révèle la formation d'une phase spinelle  $AlZn_2O_4$ , dont les réflexions sont indiquées par les astérisques (\*) sur le diffractogramme donné sur la figure 2.8. Les autres réflexions sont attribuées à un mélange des phases orthorhombique ( $\alpha$ ) et hexagonale ( $\gamma$ ) de l'alumine  $Al_2O_3$ .

Cette diffusion du  $Zn^{2+}$  dans la nacelle provoque donc la diminution du taux de dopant dans les poudres synthétisées. Comme le révéleront les analyses chimiques par la suite, l'introduction de 1% de ZnO dans la pastille de solvant au démarrage de la croissance cristalline est alors nécessaire afin d'incorporer du  $Zn^{2+}$  à hauteur de  $\sim 1\%$  dans le monocristal final.





**Figure 2.7** Gauche : Diffractogrammes du composé  $SrCuO_2$  obtenus suite aux différents traitements thermiques montrant l'évolution de la composition des poudres, en termes de phases en présence. Les astérisques indiquent les raies correspondant à la phase parasite  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . Droite : Zoom sur la plage angulaire  $2\theta=[30-36]^\circ$  montrant la diminution des intensités des raies correspondant à la phase  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  jusqu'à leurs disparitions dans le monocristal.



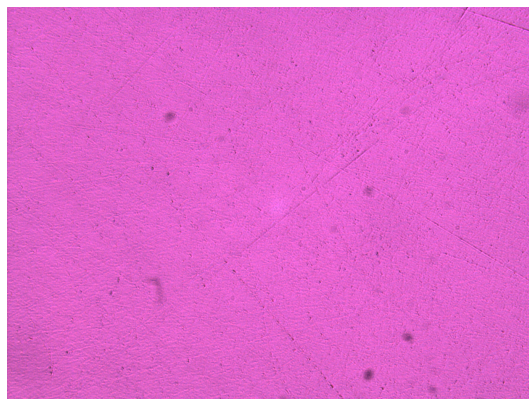
**Figure 2.8** Diffractogramme obtenu sur la nacelle servant aux recuits du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ . Les astérisques indiquent les raies associées à la phase spinelle  $ZnAl_2O_4$ .

### 2.3.2 Microscopie optique à lumière polarisée

La microscopie optique est une technique nous permettant de nous assurer que le cristal obtenu est bien mono-domaine en observant la manière dont la surface de l'échantillon réfléchit un faisceau de lumière incident polarisé.

Afin de pouvoir réaliser cela, il est nécessaire d'obtenir une surface plane de l'échantillon que l'on souhaite caractériser. Pour ce faire, des morceaux de cristaux d'environ (4 x 4 x 5 mm) sont découpés dans le cristal brut de croissance, dans la direction perpendiculaire à l'axe de croissance, au moyen d'une scie à fil diamanté, avec un fil de diamètre 220-300 $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont disposés dans des moules en plastique, puis enrobés dans une résine Epoxy Mecarplex du fournisseur PRESI, la face d'intérêt du cristal restant exposée. L'échantillon est poli mécaniquement sur un disque tournant en plusieurs étapes. Lors des premières étapes, nous avons utilisé papier abrasif de carbure de silicium (SiC) avec des tailles de grains de 25, 14 puis 10  $\mu\text{m}$  sur des temps de polissage d'environ 15 minutes à chaque fois, en utilisant un lubrifiant anhydre. L'étape suivante consiste en l'utilisation d'un spray diamanté contenant des particules en suspension de 6, 1 puis 0.25  $\mu\text{m}$  de diamètre dispersées dans une solution anhydre, sur des temps de polissage plus longs,  $\sim 20\text{min}$  à chaque fois, voire plus si nécessaire pour atteindre une qualité de polissage optique.

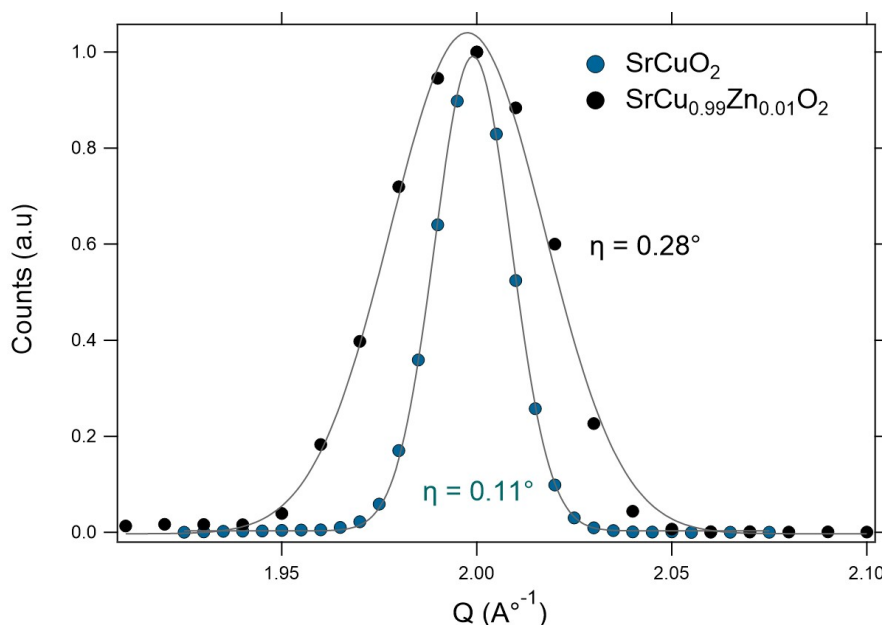
Les échantillons obtenus, sont alors observés au microscope polarisant. Si l'échantillon est mono-domaine, c'est à dire qu'il ne possède qu'une seule orientation cristalline, la lumière polarisée observée sera homogène sur l'ensemble de la surface. *A contrario*, si l'échantillon comporte plus qu'un grain, la lumière sera polarisée différemment d'une région à l'autre du cristal. La figure 2.9 montre une image microscope d'une coupe transversale dans le cristal  $\text{SrCuO}_2$ . La réflexion de la lumière étant homogène sur l'ensemble de la coupe, le cristal est donc bien mono-domaine.



**Figure 2.9** Image obtenue au microscope à lumière polarisante sur une coupe transversale polie d'un monocristal de  $\text{SrCuO}_2$ . La réflexion homogène de la lumière sur l'ensemble de la surface indique la présence d'un domaine unique. Les rayures et inhomogénéités topographiques observées résultent du polissage du cristal.

### 2.3.3 Mosaïcité des monocristaux synthétisés

La mosaïcité de nos monocristaux de compositions  $SrCuO_2$  pur et dopés par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $La^{3+}$  a été déterminée par diffusion de neutrons, en réalisant des scans autour de la raie de Bragg  $Q(0\ 0\ 2)$ . La figure 2.10 présente les résultats obtenus pour les monocristaux de  $SrCuO_2$  pur et dopé par du  $Zn^{2+}$ . Le profil de la raie  $Q(0\ 0\ 2)$  peut être modélisée par une fonction Gaussienne. Cette fonction est convoluée à la fonction de résolution instrumentale due à la mosaïcité du monochromateur, et est elle-même une fonction Gaussienne. La déconvolution des deux fonctions peut être réalisée en connaissant l'écart type de ces dernières, avec :  $\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_{Monochromateur}^2 + \sigma_{Cristal}^2}$ . Sachant que la largeur à mi-hauteur de la fonction de résolution instrumentale est de  $FWHM = 0.02A^{-1}$  et pour une Gaussienne  $FWHM = 2.3548.\sigma$ , nous pouvons remonter à la pleine largeur à mi-hauteur uniquement due à la mosaïcité de nos cristaux  $\eta$ . Les valeurs de  $\eta$  correspondantes aux monocristaux des différentes compositions sont comprises entre  $\eta = 0.1 - 0.3^\circ$ .



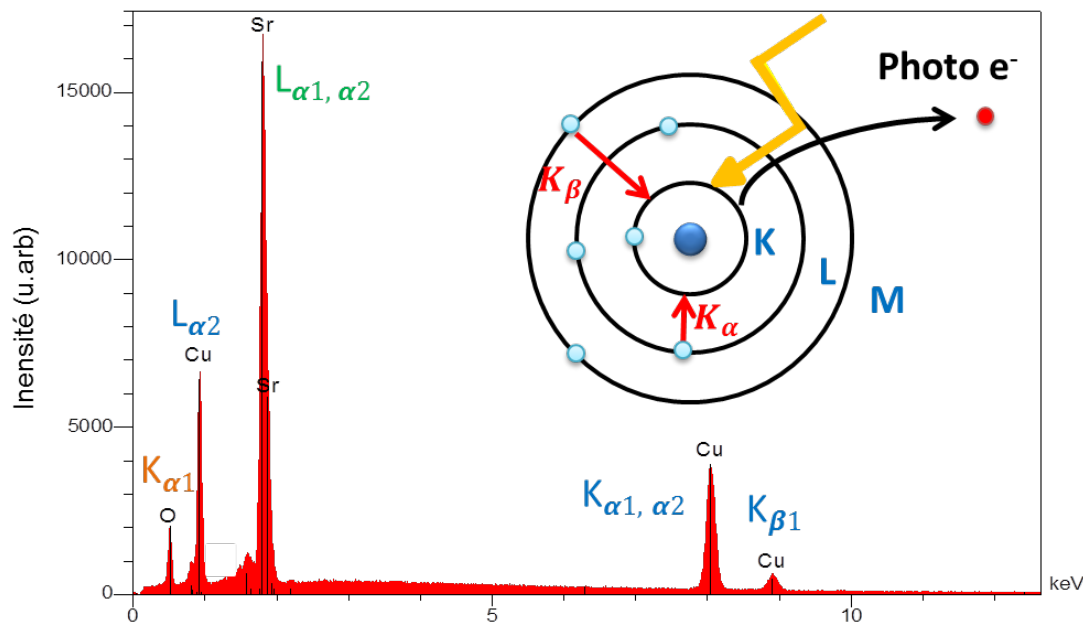
**Figure 2.10** Scans réalisés autour du pic de Bragg (0 0 2) sur les monocristaux de composition  $SrCuO_2$  et  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et leurs mosaïcités correspondantes. Scans réalisés sur le spectromètre 2T1 du LLB.

### 2.3.4 Caractérisations chimiques des monocristaux synthétisés

Afin de nous assurer de la stœchiométrie et de la présence du dopant, le cas échéant, dans les monocristaux synthétisés, plusieurs techniques de caractérisation chimique ont été mises en œuvre et seront exposées dans les paragraphes suivants. Toutes les mesures présentées ci-après ont été conduites sur des monocristaux du composé  $SrCuO_2$  pur et dopés.

### 2.3.4.1 Par analyse Dispersive en Énergie des Rayons X (EDS)

Les caractérisations chimiques par analyse Dispersive en Énergie des rayons X (EDS) ont été réalisées dans un Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Le principe de l'EDS consiste à accélérer des électrons issus d'un filament de  $LaB_6$  jusqu'à des tensions de  $\sim 20 - 25\text{keV}$ . Les électrons, suffisamment énergétiques, interagissent avec les électrons des niveaux de cœur des atomes de surface de l'échantillon étudié. Ainsi, un électron de cœur est arraché en créant un trou tel que schématisé dans l'insert de la figure 2.11. Ce trou est comblé par désexcitation radiative, c'est à dire, la transition d'un électron des couches externes (L vers K ou M vers K) avec émission de rayons X. Les énergies associées aux différentes transitions sont tabulées et caractéristiques de l'atome ionisé voir [144]. Celles-ci permettent de remonter à la nature chimique des éléments contenus dans les échantillons mesurés. Nous obtenons ainsi des spectres nous fournissant à la fois des informations sur la nature chimique des éléments en présence, et une approximation des pourcentages atomiques relatifs de ces derniers dans la matrice du matériau. Un spectre typique obtenu par EDS est montré sur la figure 2.11.



**Figure 2.11** Spectre EDS du composé  $SrCuO_2$  pur. *Insert* : Principe de l'analyse dispersive en énergie des rayons X.

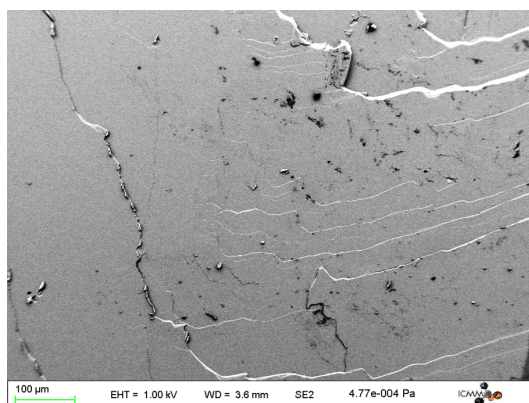
Les échantillons analysés sont préalablement clivés. La figure 2.12 montre une image MEB obtenue en mode de microscopie à électrons rétrodiffusés (interactions élastiques entre les électrons incidents et l'échantillon) et mettent en évidence l'homogénéité du composé pur  $SrCuO_2$  ainsi les marches formées par les plans  $[a,c]$ .

Les composés étudiés par cette technique sont  $SrCuO_2$  dopé par  $Pd^{2+}$  ou du  $Zn^{2+}$ , dans ce dernier cas, lorsque la croissance est réalisée avec une pastille de départ contenant uniquement CuO ou 1%ZnO-99%CuO. Les résultats obtenus sont donnés sur les tableaux 2.3 et 2.4. Ces valeurs ont été mesurées sur trois régions distinctes du cristal, à chaque fois, et les résultats

montrent une bonne homogénéité chimique de ces derniers dans la limite des barres d'erreurs de la mesure. Les erreurs sur les pourcentages listés dans les tableaux 2.3 et 2.4 correspondent aux déviations standards calculées à partir des taux de dopants extraits sur les trois points de mesure.

Dans le cas du composé  $SrCuO_2$  dopé par du  $Pd^{2+}$  (cf. fig 2.13), nous montrons que le rapport Sr :Cu est très proche de 1. Nous pouvons également constater que la teneur en oxygène donnée par la mesure ne respecte pas la stœchiométrie du composé  $SrCuO_2$  mais ceci est attribué à la très faible sensibilité de la technique aux atomes légers tels que l'oxygène. La quantité relative de  $Pd^{2+}$  peut être estimée à partir du rapport  $x = \frac{\%A_{Pd}}{\%A_{Pd} + \%A_{Cu}}$ , qui révèle un taux de dopant effectif de 2.8(3)%. Ce taux de dopage est supérieur à la concentration nominale du dopant dans le barreau d'alimentation mais est tout de même du même ordre de grandeur que ce dernier.

Les rapports Sr :Cu sont proches de ceux attendus, dans le cas du composé  $SrCuO_2$  dopé par du Zn, obtenu à partir d'une croissance avec une pastille solvante de composition CuO ; mais montrent une moins bonne concordance dans le cas du matériau réalisé avec une pastille de départ 1%ZnO-99%CuO. Toutefois, les raies  $L_\alpha$  du Cu et du Zn possédant des énergies caractéristiques très proches, respectivement, 0.93 keV et 1.012 keV, il n'est pas aisé de séparer les deux contributions de manière exacte, pour en réaliser le *fit* et extraire les teneurs en dopant résultantes.



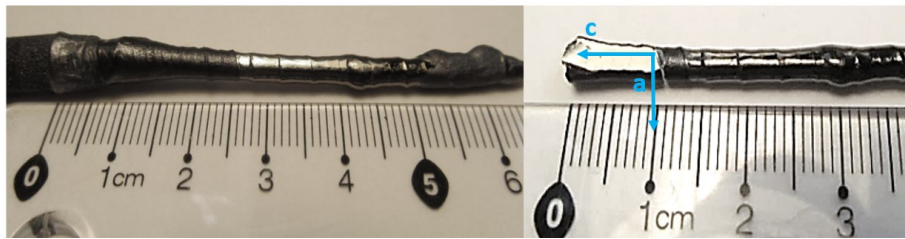
**Figure 2.12** Image MEB du composé  $SrCuO_2$  pur.

En ce qui concerne le taux de  $Zn^{2+}$ , nous constatons que dans le cas du composé synthétisé avec une pastille de départ de composition CuO (cf. Fig. 2.14), la teneur en  $Zn^{2+}$  extraite des mesures EDS, dans le cristal final, est proche de la quantité nominale de dopant, à savoir, 1.2(8)%. *A contrario*, lors de l'insertion du précurseur du dopant ZnO dans la pastille solvante initiale, nous notons que la quantité de  $Zn^{2+}$  incorporée dans le monocristal (cf. Fig. 2.15) est de 3.1(4)% au lieu de 1%.

Ces résultats suggèrent qu'en plus d'être impliqué dans la réaction de formation de la spinelle  $ZnAl_2O_4$ , dans le premier cas, le dopant est accumulé dans la zone solvante au cours de la croissance cristalline, minimisant ainsi la teneur de ce dernier dans le cristal. Cette hypothèse

a été vérifiée par l'analyse d'une coupe transverse, dans une zone solvante figée, issue de la croissance réalisée avec  $CuO$  comme composition de départ pour la pastille. La zone solvante est figée par réduction rapide de la puissance des lampes du four à image, à l'état stationnaire, tel que décrit au paragraphe 2.2.5. Les résultats de l'analyse sont donnés par le tableau 2.5. Les teneurs ont été calculées en faisant la moyenne des pourcentages atomiques des différents éléments dans trois régions de la zone trempée, la composition de celle-ci n'étant pas homogène. Les résultats montrent que le  $Zn^{2+}$  est bien accumulé dans la zone liquide à hauteur de 13.7% en moyenne. Par ailleurs, les rapports Sr :O, pour les deux monocristaux de  $SrCuO_2$  dopés par du Zn élaborés avec différentes conditions initiales de croissance, sont assez proches du rapport 1 :2 attendu, bien que la teneur en oxygène déterminée par EDS doit être considérée avec précaution.

Nos mesures EDS nous ont permis de confirmer la présence des dopants dans les monocristaux finaux pour les cas de la substitution par du  $Zn^{2+}$  ou du  $Pd^{2+}$ . Les teneurs extraites de nos mesures ne sont toutefois que semi-quantitative. Une estimation précise du taux de dopage a été faite via les mesures ICP-AES qui seront présentées à la section 2.3.4.4.



**Figure 2.13** Photo du monocristal de composition  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ . Les plans miroirs très brillants correspondent aux plans de clivage  $[a,c]$  avec l'axe le plus long correspondant à l'axe des chaînes spins.

$SrCuO_2$ dopé par du $Pd^{2+}$	
Élément	A (%)
Sr	35.1(1)
Cu	33.6(2)
O	30.4(7)
Pd	1.0(1)

**Table 2.3** Teneurs en Sr, Cu, O et Pd extraites des spectres EDS sur  $SrCuO_2$  dopé par du  $Pd^{2+}$ .

### 2.3.4.2 Spectroscopie de Photoélectron X (XPS)

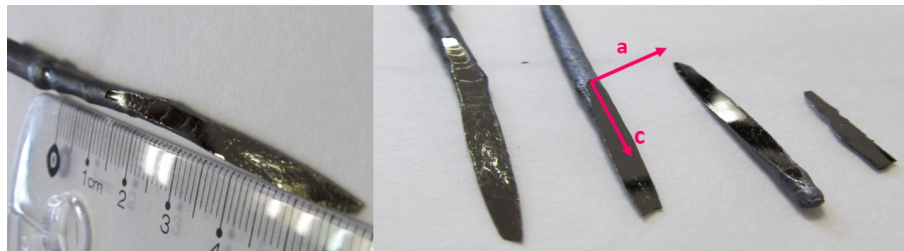
Le principe de l'analyse chimique par XPS consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur la surface plane d'un échantillon. Ceci entraîne l'éjection d'un photoélectron des niveaux de cœur

$SrCuO_2$ dopé par du Zn Pastille CuO		$SrCuO_2$ dopé par du Zn Pastille 99% CuO : 1% ZnO	
Élément	A (%)	Élément	A (%)
Sr	23.3(4)	Sr	24.1(6)
Cu	26.6(6)	Cu	30.9(4)
O	49.8(2)	O	44.0(9)
Zn	0.3(2)	Zn	1.0(1)

**Table 2.4** Teneurs en Sr, Cu, O et Zn extraites des spectres EDS sur  $SrCuO_2$  dopé par du  $Zn^{2+}$ . A gauche : Croissance avec pastille solvante de composition CuO. A droite : Croissance avec pastille solvante de composition CuO 99% : ZnO 1%.



**Figure 2.14** Photo du monocristal de composition  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  issu de la croissance cristalline utilisant une pastille de départ de composition CuO. Les plans miroirs très brillants correspondent aux plans de clivage  $[a,c]$  avec l'axe le plus long correspondant à l'axes des chaînes spins.



**Figure 2.15** Photo du monocristal de composition  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  issu de la croissance cristalline utilisant une pastille de départ de composition 99% CuO : 1% ZnO. Les plans miroirs très brillants correspondent aux plans de clivage  $[a,c]$  avec l'axe le plus long correspondant à l'axes des chaînes spins.

Zone solvante $SrCuO_2$ dopé par du $Zn^{2+}$ Pastille CuO	
Élément	A (%)
Sr	17.83(1)
Cu	21.91(2)
O	46.65(6)
Zn	13.70(1)

**Table 2.5** Résultats de l'analyse EDS de la zone solvante trempée à l'état stationnaire issue de la croissance cristalline du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  avec une pastille de départ de composition CuO.

des atomes constituant le matériau analysé, ces derniers étant détectés et décélérés dans un champ électrique, leur énergie cinétique est alors déterminée. Connaissant l'énergie du faisceau incident, nous pouvons donc remonter aux énergies de liaison des électrons photoémis, lorsqu'ils sont dans la matrice du composé. Ces énergies de liaisons sont caractéristiques et permettent l'identification des espèces en présence [145], avec :

$$E_{liaison} = h\nu - E_{cinétique} \quad (2.9)$$

L'appareil XPS utilisé est le système Thermo Scientific K-Alpha du constructeur ThermoFisher Scientific. Le faisceau X généré est monochromaté à la longueur d'onde de la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium (8.34 Å).

Les mesures suivantes ont été réalisées sur des cristaux préalablement clivés en boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter la formation d'hydroxydes ou de carbonates en surface (*cf.* Annexe 1). A chaque mesure, un premier spectre avec une fenêtre large d'acquisition [0-1350] eV a été enregistré. Ce spectre nous permet d'avoir une idée globale de la nature chimique des éléments en présence, ainsi que de sonder la pollution au carbone en surface de l'échantillon.

Les analyses XPS ont été réalisées sur les échantillons de  $SrCuO_2$  dopés par du  $La^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ . Les figures 2.16, 2.17 et 2.18 présentent les spectres obtenus pour les niveaux de cœurs du Sr 3d : [128-139] eV , Cu 2p : [938-967] eV et des dopants : Zn 2p : [1015-1052] eV, Mg 1s : [1297-1309] eV et La 3d : [830-862] eV, les fenêtres d'énergie étant exprimées en termes d'énergie de liaison. Dans le cas du composé dopé au  $Zn^{2+}$ , la différence entre les composés issus des deux conditions initiales de croissance cristalline est appréciable. Plus précisément, dans le cas de la croissance réalisée avec une pastille contenant uniquement CuO au départ, le zinc même si présent n'est pas détecté. Ces résultats corroborent ceux obtenus précédemment par EDS et montrent que la teneur en  $Zn^{2+}$  dépend des conditions initiales de croissance cristalline, et plus précisément de la composition de la pastille solvante de départ.

Les rapports entre les aires sous les pics des éléments substitués et du dopant nous permettent d'avoir une estimation du pourcentage atomique relatif de ce dernier dans le composé final. Le *fit* des pics a été réalisé en utilisant un bruit de fond de type Shirley. L'algorithme de Shirley désigne une méthode itérative du calcul du bruit de fond à partir des aires de pics mesurées et des intensités aux pieds de ces pics. Pour le cas d'un double pic, nous aurons par exemple :

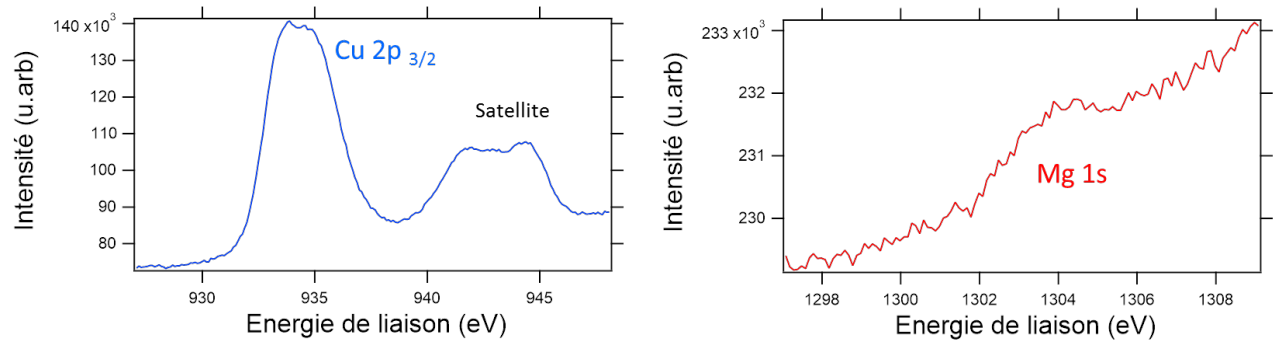
$$S(E) = I_2 + \kappa \frac{A_2(E)}{(A_1(E) + A_2(E))} \quad (2.10)$$

où :

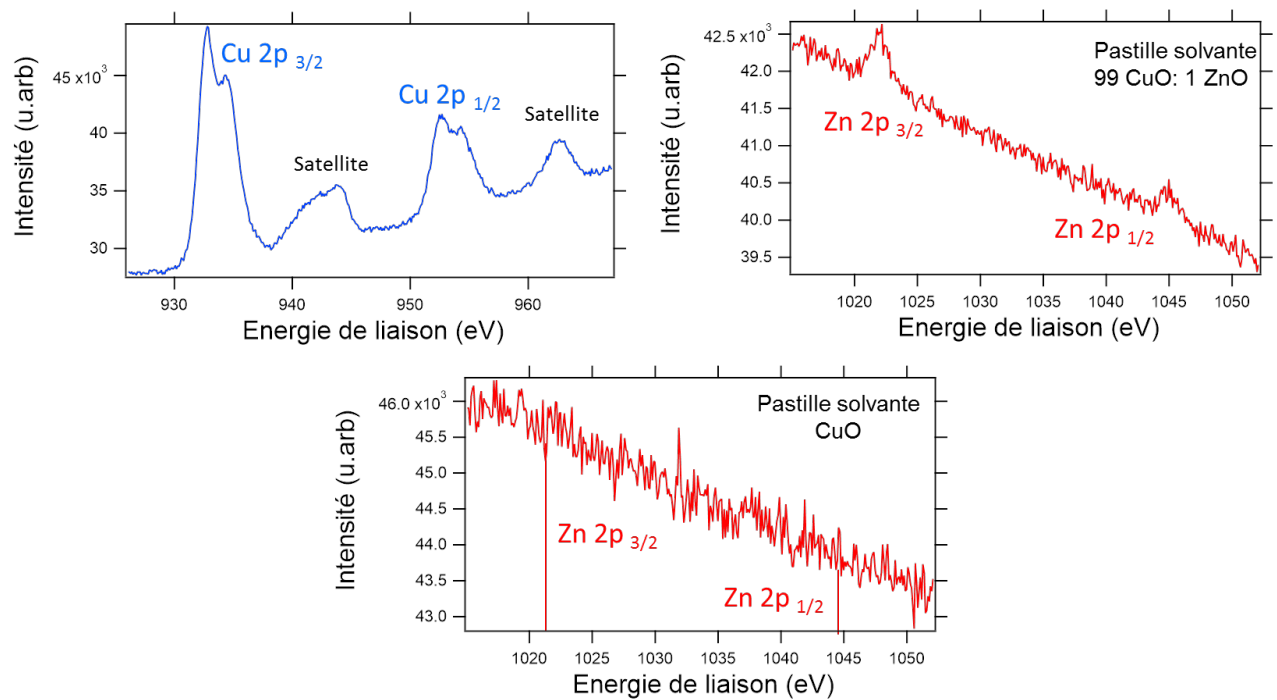
$S(E)$  : Bruit de fond calculé à l'énergie de liaison E,

$I_2$  : L'intensité au pied du pic 2,

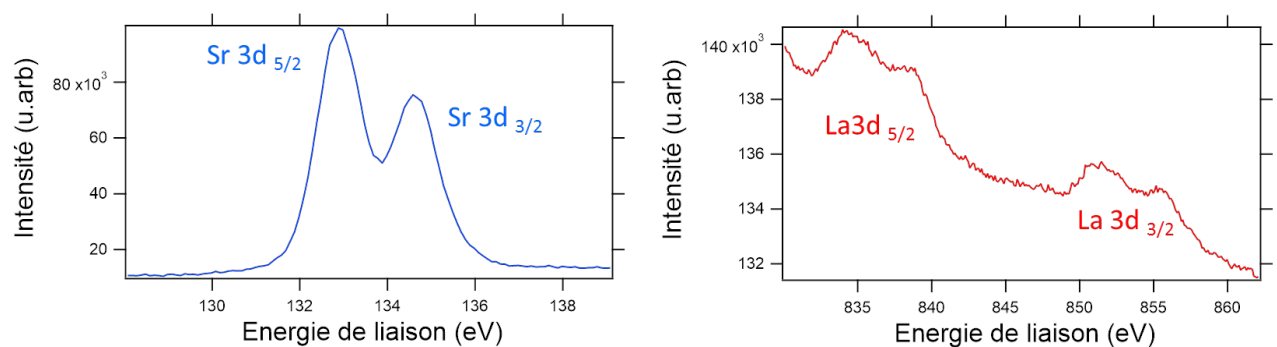




**Figure 2.16** Spectres des niveaux Cu 2p et Mg 1s du composé  $SrCuO_2$  dopé par du Mg.



**Figure 2.17** Spectres des niveaux Cu 2p et Zn 2p du composé  $SrCuO_2$  dopé par du Zn. Cas des croissances avec une pastille solvante CuO et 99% CuO :1% ZnO.



**Figure 2.18** Spectres des niveaux Sr 3d et La 3d du composé  $SrCuO_2$  dopé par du La.

$A_1(E)$  et  $A_2(E)$  : Aire des pics 1 et 2,

$\kappa$  : Pas du calcul du bruit de fond, prenant pour valeur initiale  $I_1 - I_2$ .

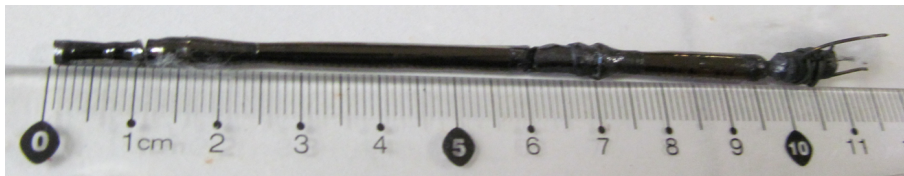
Les valeurs obtenues pour les différentes compositions sont données sur le tableau 2.6.

Les résultats mettent en évidence la présence du dopant dans les monocristaux dopés, d'une part, avec des teneurs proches de 1% dans le cas des dopages par du  $Mg^{2+}$  ou du  $La^{3+}$  et plus éloignée dans le cas du dopage par du  $Zn^{2+}$ . Notons que le taux de  $Zn^{2+}$  déterminé par XPS se situe entre le taux nominal de 1% et celui extrait des mesures EDS (3.1%). De la même manière que pour les analyses EDS, ces valeurs ne sont que semi quantitatives, étant donné que la technique n'est sensible qu'à la surface de l'échantillon.

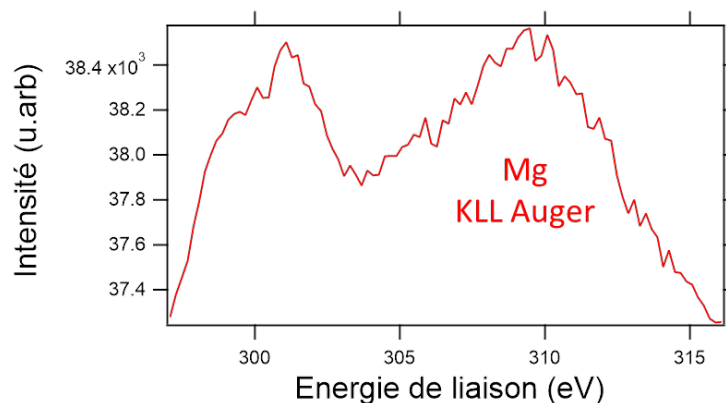
Composé	Teneur en dopant
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	% Mg = $(0.79 \pm 0.39)$ %
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	% Zn = $(1.92 \pm 0.31)$ %
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	%La = $(0.80 \pm 0.12)$ %

**Table 2.6** Taux de dopages extraits des spectres XPS.

Dans le cas de  $SrCuO_2$  dopé par du  $Mg^{2+}$ , nous notons que la barre d'erreur sur la quantité de dopant est très grande. Ceci est dû à la faible intensité du signal du pic du Mg 1s. Toutefois, la présence du dopant est confirmée par l'apparition du massif Auger KLL du Mg (voir Fig. 2.20).



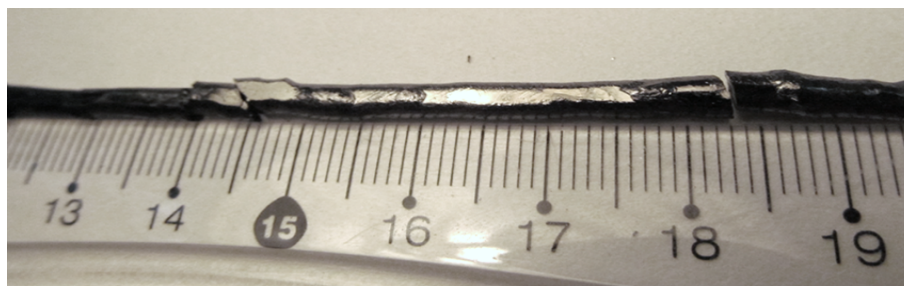
**Figure 2.19** Photo du monocristal de composition  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ .



**Figure 2.20** Massif Auger KLL du Mg.

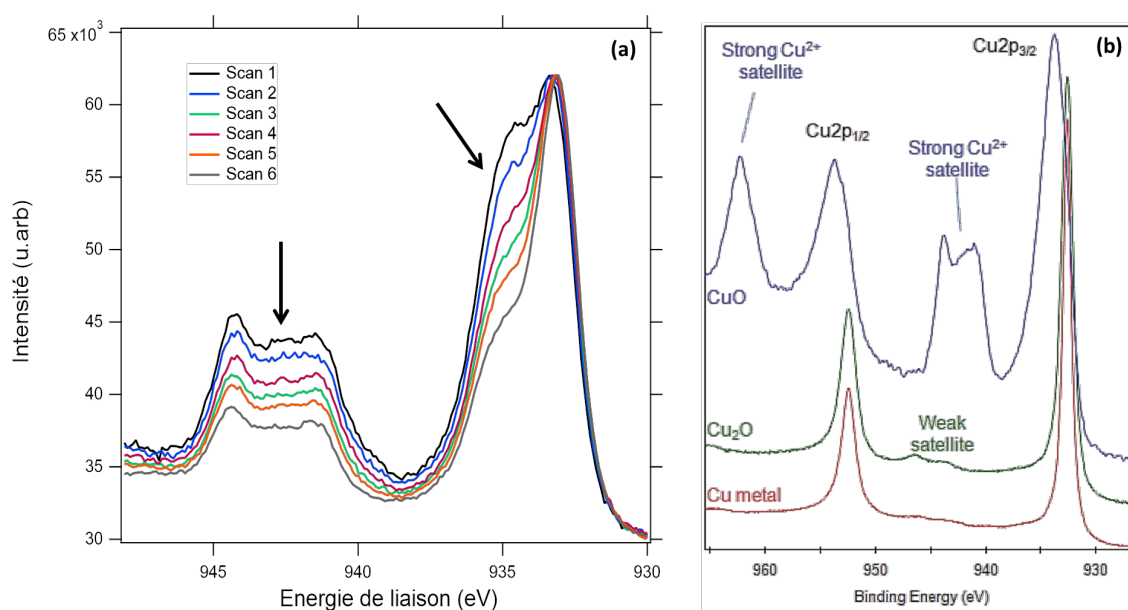
— Valence mixte dans le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$

Nous avons tenté de mettre en évidence la présence d'une valence mixte  $Cu^{2+}/Cu^+$  dans le composé  $SrCuO_2$  dopé par du  $La^{3+}$ . En effet, les spectres XPS associés au  $Cu^{2+}$  et  $Cu^+$  sont distincts comme cela est illustré par la figure 2.22. Le  $Cu^+$  ne présentant pas de satellite du pic  $2p_{3/2}$ , nous nous serions alors attendus à une diminution du rapport des aires *pic satellite/pic principal* dans le composé dopé par rapport au composé non-substitué.



**Figure 2.21** Photo du monocristal de composition  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

Malheureusement, nous avons pu constater qu'en utilisant la compensation de charge (Flat gun), les composés  $SrCuO_2$  étant isolants électriques, le cuivre(2+) se réduit en cuivre(+) avec le temps comme cela est montré sur la figure 2.22. La mise en évidence de la valence mixte des ions de cuivre n'a donc pas été possible par XPS mais une indication du dopage en électrons est fournie par des mesures de conductivité optique (Annexe 2).



**Figure 2.22** (a) Évolution du pic  $2p_{3/2}$  du  $Cu^{2+}$  sous faisceau X en fonction du temps. (b) Spectres XPS de référence des pics  $2p_{3/2}$  du  $Cu^{2+}$  et  $Cu^+$ .

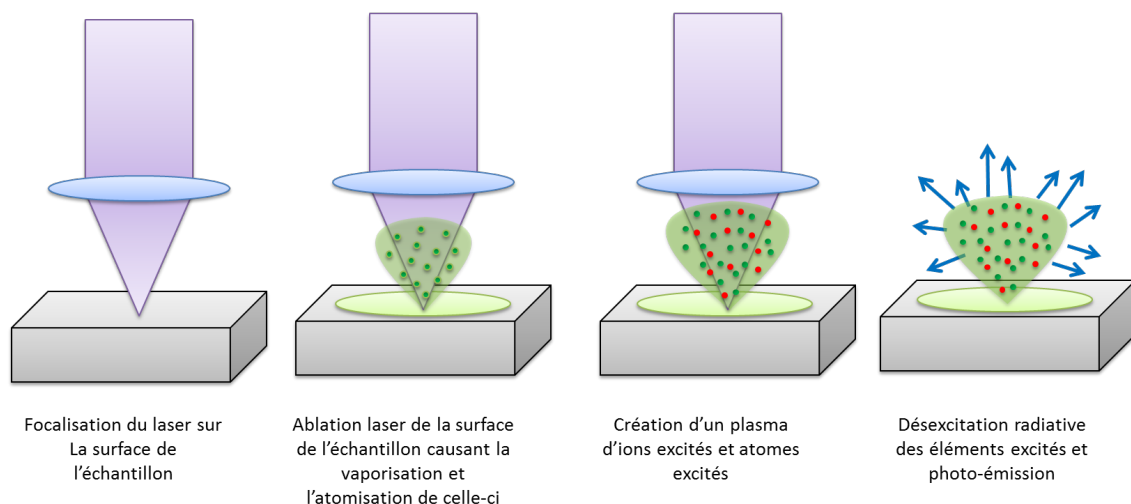
### 2.3.4.3 Spectroscopie sur Plasma Induit par Laser (LIBS)

Le principe de la technique LIBS repose sur l'envoi de pulses d'un faisceau laser très énergétique (quelques milliards de watt par  $\text{cm}^2$ ) sur la surface de l'échantillon. Ces pulses laser, allant de 5 à 10 ns, créent un échauffement local très important permettant la vaporisation du composé et la création d'un plasma par l'ionisation des atomes constitutifs du matériau. Ces ions étant dans état excité, leur désexcitation radiative associée (transitions électroniques) a alors lieu via l'émission de photons avec des longueurs d'ondes de raies caractéristiques des éléments excités. L'enregistrement des spectres d'émission permet alors d'attribuer les raies émises aux éléments correspondants.

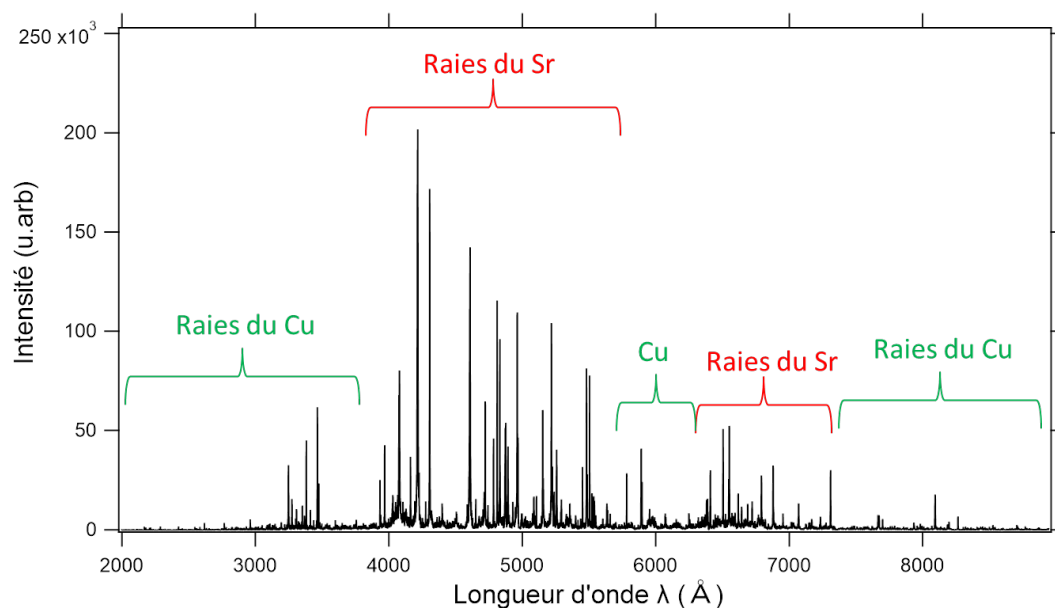
Le schéma de principe de la technique est donné sur la figure 2.23. Les analyses chimiques LIBS ont été réalisées sur un appareil développé au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique, et Élémentaire du CEA Saclay en collaboration avec R. Haumont et P. Hicher [146]. La résolution spatiale latérale maximale du laser utilisé est de  $2\mu\text{m}$ .

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons clivés de  $\text{SrCuO}_2$  dopés par du  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{K}^+$ . La figure 2.24 montre un spectre enregistré sur une fenêtre large en termes de longueurs d'ondes d'émission  $[2000-9000] \text{ \AA}$ . Les massifs de raies caractéristiques du Cu et du Sr y sont indiqués.

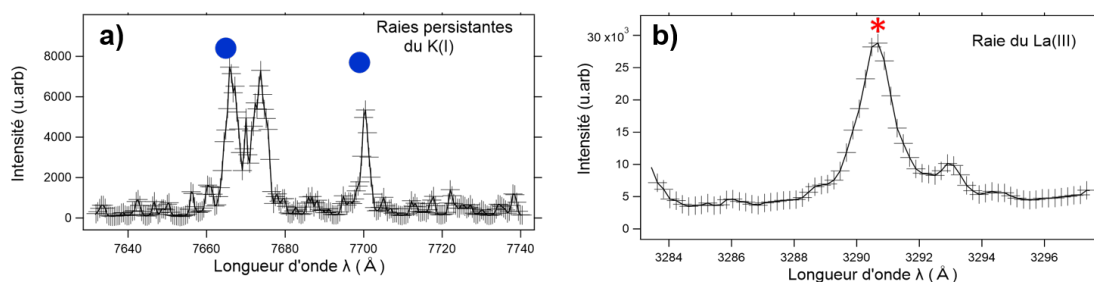
L'acquisition de plusieurs spectres sur différentes régions de l'échantillon a été réalisée. Ces différents spectres ont par la suite été sommés et moyennés. Dans tous les cas, la présence des dopants a pu être mise en évidence via leurs raies caractéristiques. Les figures 2.25.a et 2.25.b montrent les raies persistantes associées aux émissions du K à 7665 et 7670  $\text{ \AA}$  et du La à 3290 $\text{ \AA}$ , et qui n'interfèrent pas avec les raies du Cu et du Sr [147].



**Figure 2.23** Principe de la technique LIBS.



**Figure 2.24** Spectre d'émission large du composé  $SrCuO_2$  dopé par du La.



**Figure 2.25** Gauche : Raies d'émission du K dans le composé  $SrCuO_2$  dopé par du  $K^+$  (valeur nominale 1%). Droite : Raie d'émission du La dans le composé  $SrCuO_2$  dopé par du  $La^{3+}$  (valeur nominale 1%).

#### 2.3.4.4 Spectroscopie à Plasma à Couplage Inductif (ICP) couplée à la Spectroscopie d'Émission Atomique (AES)

La Spectroscopie à Plasma à Couplage Inductif (ICP) couplée à la Spectroscopie d'Émission Atomique (AES) est la technique qui nous a permis d'obtenir des données quantitatives sur les impuretés, intentionnellement introduite, au sein des composés dopés.

Le principe de l'ICP-AES consiste en la nébulisation d'une solution contenant le matériau à analyser au moyen d'une pression d'argon, la dispersant en fines gouttelettes. Ces gouttelettes sont alors envoyées dans un plasma d'argon possédant une température de  $T = 5000-10000K$ , qui atomise et ionise les éléments contenus dans l'aérosol antérieurement formé. Ces atomes se déséxcitent via des processus d'émission de photons qui permettent, comme dans le cas du LIBS, de collecter un spectre contenant les longueurs d'ondes caractéristiques des éléments en présence.

Les matériaux analysés ont été dissouts dans une solution d'acide nitrique à 68%, en chauffant à 80°C, environ, 130 mg de matériau pour 80 mL de solution pendant 3 heures. Des solutions de concentration 1 mol/L en acide nitrique ont ensuite été préparées pour l'analyse. Des blancs de mesure composés uniquement de la solution d'acide nitrique pure ont également été préparés en suivant les mêmes étapes, puis analysés. Ces blancs serviront à identifier les contaminants issus de la verrerie, afin d'éviter les erreurs de surestimation des éléments quantifiés, provenant des contaminants de même nature chimique.

Des courbes d'étalonnage ont été réalisées au moyen de solutions étalons à différentes concentrations, préparées à partir de solutions mono-élémentaires commerciales de Sr, Cu, Zn, Mg et La.

Les longueurs d'ondes d'émission caractéristiques des éléments analysés sont données sur le tableau 2.7 [147]. Ces raies correspondent aux raies principales (permanentes) d'émission de chaque élément. Leurs intensités nous permettent d'accéder à la concentration des solutions et donc au taux de dopage des cristaux analysés.

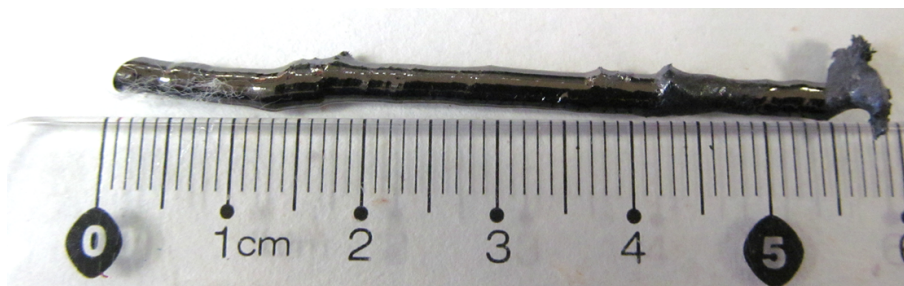
Élément	Longueurs d'ondes d'émission (Å)		
Sr	3646	4077	4215
Cu	2247	3274	3273
Mg	2025	2062	2138
Zn	2795	2802	2852
La	3337	3794	4123
K	9664	7698	

**Table 2.7** Longueurs d'ondes d'émission caractéristiques des éléments analysés par ICP[147].

Le tableau 2.8 présente les résultats obtenus sur les monocristaux de  $SrCuO_2$  dopés par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $La^{3+}$ . Le dosage de la teneur en dopant dans les cristaux des compositions citées plus haut révèle un bon accord avec le taux de dopage nominal.

Le monocristal  $SrCuO_2$  dopé par du  $K^+$  a également été analysé. Les mesures révèlent une très faible concentration en dopant dans le cristal, à savoir, à peine deux fois plus que dans la blanc de mesure, ce qui correspond à moins de 0.2% en taux de dopage effectif. Le faible rapport entre les intensités des raies du K présent dans le blanc et dans l'échantillon ne nous a pas permis de réaliser une analyse quantitative de ce dernier élément (*cf.* Annexe 3). La faible quantité de K peut être expliquée soit par une répartition inhomogène du dopant ou sa volatilisation durant les traitements thermiques sur poudre et/ou lors de la croissance cristalline.

Des mesures ICP-AES ont également été réalisées sur les monocristaux de  $Sr_2CuO_3$  dopé par du  $Ni^{2+}$  à hauteur de 1 et 2%. Ces mesures ont été conduites par Y. Utz, et H-J. Grafe à l'IFW, Dresden. Les résultats sont donnés sur le tableau 2.9, et révèlent systématiquement un bon accord avec les teneurs en dopant nominales.



**Figure 2.26** Photo du monocristal de composition  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ .

Composé	Élément	% A
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	Mg	$1.341 \pm 0.007$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	Zn	$1.002 \pm 0.003$
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	La	$1.154 \pm 0.006$

**Table 2.8** Teneur en dopants dans les monocristaux  $SrCuO_2$  dopés par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $La^{3+}$ .

— **Sensibilité aux conditions initiales de croissance du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$**

Le cas de la croissance du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  montre que l'insertion du dopant dans les proportions désirées nécessite des conditions initiales de croissance particulières. En effet, comme le montrent nos analyses EDS, le dopant est accumulé dans la zone solvante, qui s'enrichit en  $Zn^{2+}$  provenant du barreau d'alimentation tout au long de la croissance cristalline. Ce résultat est en accord avec les analyses EDS présentées par Karmakar *et al.*, [148, 149] pour la croissance de cristaux de même composition. Cependant, bien que la pastille de départ employée par les auteurs dans [148, 149] avait pour composition 50 SrO :49 CuO :1 ZnO dans le cas de la croissance de  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et 63 SrO : 36 CuO : 1 ZnO, dans le cas de  $Sr_2Cu_{0.99}Zn_{0.01}O_3$ , les analyses élémentaires sur ces mêmes échantillons [107] révèlent des taux de dopant effectifs de 0.357% et 1.493% en  $Zn^{2+}$  pour des taux nominaux de, respectivement, 1 et 2%. Or, dans cette étude, nous montrons que l'ajout de 1% de ZnO dans la pastille de départ (CuO) est suffisant pour faire basculer le coefficient de partage du  $Zn^{2+}$  entre la zone solvante et le cristal en faveur de la composition désirée. Ces résultats suggèrent donc que la présence du  $Sr^{2+}$  dans la pastille solvante induit une réaction secondaire où le  $Zn^{2+}$  est impliqué. C'est pourquoi, les auteurs précédents ont dû ajouter un excès de  $Zn^{2+}$  dans le barreau d'alimentation (2 au lieu de 1%) pour atteindre la concentration souhaitée en impureté dans le cristal. Ceci montre l'importance des conditions de croissance initiales dans le cas singulier

Composé	% Ni
$SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$	$1.005 \pm 0.005$
$SrCu_{0.98}Ni_{0.02}O_2$	$2.009 \pm 0.012$

**Table 2.9** Teneur en dopants dans les monocristaux  $Sr_2CuO_3$  dopés par du  $Ni^{2+}$ . [107]

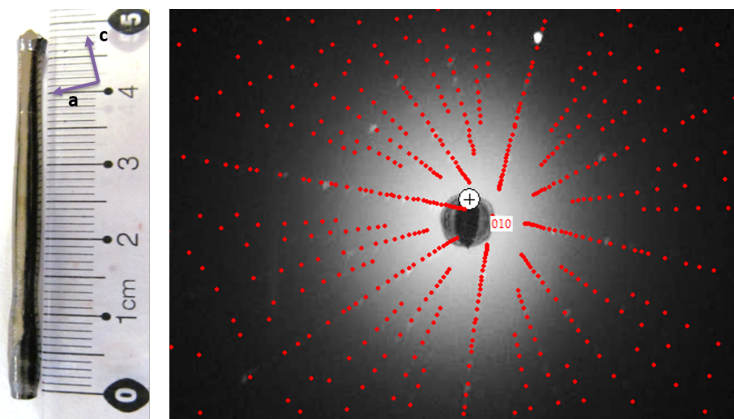
de ce composé, contrairement aux croissances avec du  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  [84, 66, 149, 65] ou  $La^{3+}$  comme dopant, où l'on montre que la réalisation du taux de dopage désiré, dans le cristal, ne nécessite pas de conditions de croissance particulières.

### 2.3.5 Diffraction LAUE

Une fois toutes les caractérisations précédentes réalisées, nous avons utilisé la diffraction LAUE afin d'orienter les monocristaux synthétisés en vue de leurs utilisations ultérieures, pour des mesures physiques, requérant l'étude d'une direction cristallographique particulière (Mesures de transport, mesures de susceptibilité magnétique, diffusion inélastique de neutrons...).

Le principe de la technique consiste en l'envoi d'un faisceau de rayons X sur un cristal. Le cristal est disposé sur un goniomètre en permettant la rotation, autour de lui-même, et son basculement suivant deux berceaux du goniomètre.

Le faisceau de rayons X est diffracté puis réfléchi sur un écran placé devant une caméra CCD qui permet la transmission de la figure de diffraction ainsi obtenue à un ordinateur. L'appareil est contrôlé au moyen d'un logiciel de commande (PSL software) qui permet, une fois l'obturateur du faisceau X ouvert, de procéder à l'acquisition de la figure de diffraction durant un temps de comptage choisi par l'utilisateur. La puissance du faisceau incident est sélectionnée en augmentant la tension/courant du faisceau, sur le tableau de commande de l'appareil. L'appareil utilisé est le modèle PW 1830 de la compagnie PHILIPS utilisant un tube à rayons X en Tungstène. Une fois l'acquisition terminée, l'identification des tâches de diffraction obtenues dans l'espace réciproque se fait au moyen d'un logiciel *Orientexpress* qui, en tenant compte des paramètres de maille et groupe d'espace du composé, et connaissant la distance entre l'écran et l'échantillon, permet, via la sélection de quelques tâches représentatives, de proposer une liste d'orientation (h k l) possibles. Il suffit ensuite d'utiliser les axes de rotations de l'échantillon afin de le disposer suivant l'orientation désirée. La figure 2.27 montre une figure de diffraction typique du composé  $SrCuO_2$  avec les plans de clivages [h,0,l], dans le plan.



**Figure 2.27** Cliché LAUE sur un plan de clivage du composé  $SrCuO_2$ .



### 2.3.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques ont été mises en œuvre afin de nous assurer de la stœchiométrie en oxygène du composé  $SrCuO_2$  et de révéler un éventuel excès/déficit en oxygène du matériau. En effet, les auteurs dans [150, 151] montrent que le cuprate  $SrCuO_2$  ne montre pas d'écart à la stœchiométrie en oxygène. Cependant, Motoyama *et al.*, [92] mettent en évidence la présence d'oxygène interstitiel, dans des monocristaux  $SrCuO_2$  obtenus dans les mêmes conditions de croissance que celles utilisés lors de notre étude.

Les études ATG ont été menées sur des échantillons de  $SrCuO_2$  en leurs faisant subir un cyclage en température sous une atmosphère de gaz conditionnée. Le principe de cette méthode consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon, de masse initiale connue, lorsqu'il est soumis à des rampes et paliers de températures. L'échantillon peut se présenter sous forme de poudre ou de cristal massif. Il est introduit dans une nacelle en alumine (inerte) suspendue au fléau d'une microbalance, possédant un mécanisme permettant de détecter des variations de masses très faibles par rapport à un contrepois de référence. La correction du déséquilibre engendré par la prise ou perte de masse de l'échantillon est réalisée au moyen d'électroaimants (courant) qui, à l'aide de l'électronique appropriée, permet de convertir le courant à une variation de masse observée. La thermobalance utilisée est de type 92-16.18 SETARAM qui permet de mener à la fois des analyse thermogravimétrique et analyses thermiques différentielles (ATG-ATD). Toutefois étant données les faibles variations de masses enregistrées sur nos composés, toutes les mesures présentées ici ont été réalisées en montage ATG seul.

Les mesures ont été réalisées sur des poudres de monocristal broyé  $SrCuO_2$  sous flux d'argon et d'oxygène ainsi que sur un échantillon monocristallin massif, de même composition.

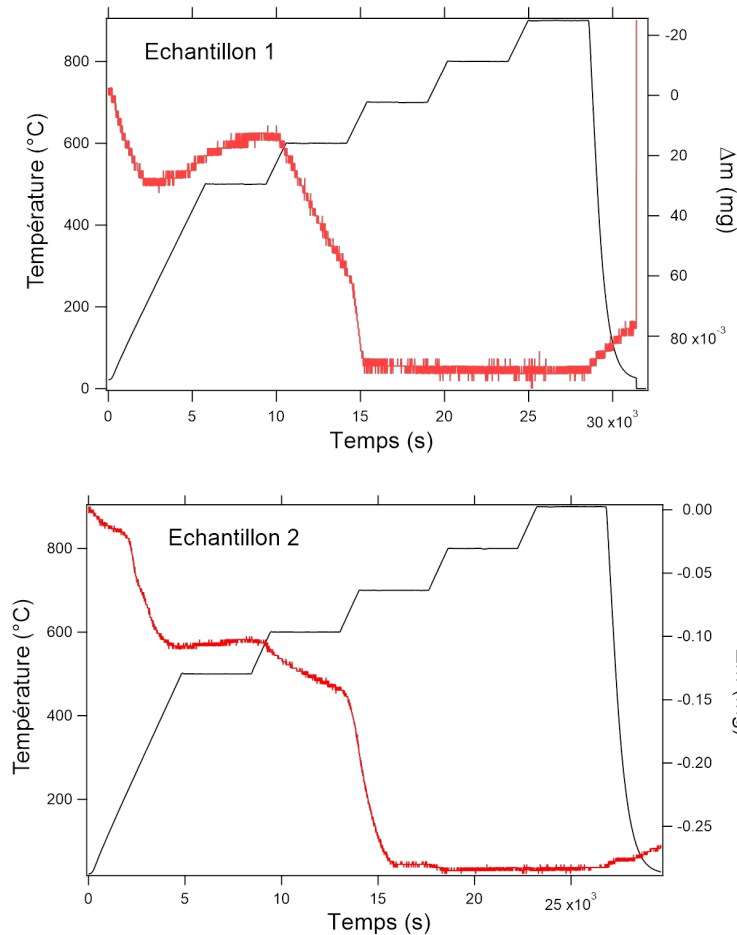
#### 2.3.6.1 Mesures ATG sur poudres de $SrCuO_2$

Les mesures ont été conduites sur deux échantillons de poudres de masses initiales de 71.6 mg (échantillon 1) et 97.5 mg (échantillon 2). La première série de mesures a été réalisée sous atmosphère d'oxygène, avec des paliers d'une durée d'une heure à 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et enfin 900°C, suivant des rampes de 5-6°C/min à la montée et 50°C/min pour le retour à température ambiante. Les courbes données par la figure 2.28 donnent la variation de masse associée au profil de température appliqué, en fonction du temps de mesure pour les échantillons 1 et 2.

Le premier cycle d'analyse (*cf.* Fig. 2.28) révèle une perte de masse jusqu'à 250°C et 450°C, respectivement, pour les échantillons 1 et 2. Le premier échantillon ayant déjà subi deux recuits antérieurs à 850°C et 500°C sous oxygène, et le second préalablement chauffé jusqu'à 200°C sous oxygène puis conservé dans l'appareil avant cette mesure .

La perte de masse dans le premier cas (échantillon 1) est attribuée à la seule désorption de l'eau qui serait restée sur les éléments de l'appareil durant l'exposition à l'air. Dans l'échantillon 2,

l'origine de la perte de masse est l'élimination des hydroxydes qui se seraient formés suite à l'exposition de l'échantillon à l'air libre, les composés  $SrCuO_2$  étant très réactifs à l'humidité. La température de 450°C correspond à ce qui a été rapporté dans la littérature (400°C)[125, 152] pour l'élimination de l'hydroxyde  $SrCu(OH)_4$ . Cette supposition est corroborée par le fait que les mesures réalisées après un premier cycle de chauffage au-dessus de 400°C sur les échantillons conservés dans l'appareil, sous flux de gaz (oxygène ou argon), ne présentent pas cette perte de masse initial. Ceci est montré sur la figure 2.29.

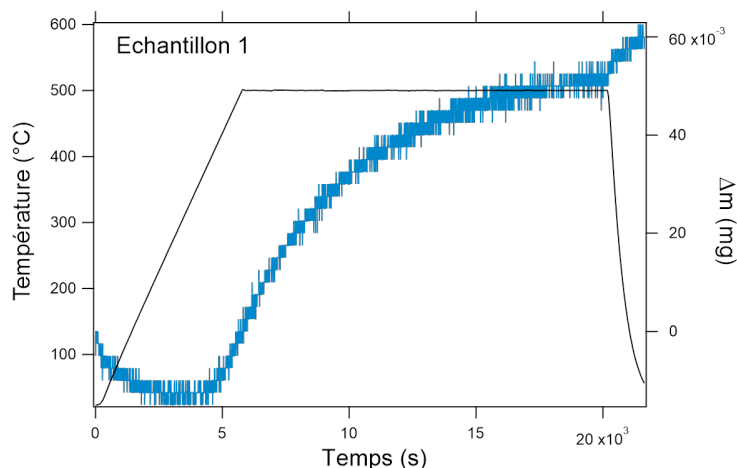


**Figure 2.28** Mesures ATG sous flux d' $O_2$  sur les poudres  $SrCuO_2$  des échantillons 1 et 2 sur des paliers de température d'une durée de 1h à 500, 600, 700, 800 et 900 °C.

Une prise de masse est ensuite mise évidence jusqu'à à 500°C, dans les deux échantillons. Cette prise de masse est confirmée par les mesures réalisées ultérieurement, sur des paliers de 500°C d'une durée de 4h où l'on fait apparaître une augmentation de la masse des deux échantillons. Un exemple est donné, pour l'échantillon 1, sur la figure 2.29. Le composé  $SrCuO_2$  subit donc une oxydation dans ce domaine de température.

Suite à cette augmentation, une nouvelle perte de masse est constatée sur le palier à 600°C pour les deux poudres, cette perte est ensuite accélérée pendant la rampe entre 600°C et 700°C, puis sur le palier à 700°C. Celle-ci est attribuée à la décarbonatation des échantillons  $SrCuO_2$ , les carbonates étant formés au contact de l'air.

L'attribution de cette dernière perte de masse au départ de carbonates et non à une réaction de réduction de l'échantillon est confortée par les résultats du recuit subséquent sous  $O_2$  du même échantillon (*cf.* Fig. 2.29). En effet, la mesure enregistrée sur le palier à 500°C sous  $O_2$  pour l'échantillon 1 révèle une reprise de masse deux fois inférieures à la masse perdue lors du passage entre 600°C et 700°C pendant un temps de mesure dix fois supérieure. Or, si la perte de masse constatée entre 600°C et 700 °C sur l'enregistrement précédent Fig. 2.28 avait été due à une réaction de réduction, l'échantillon aurait été ré-oxydé lors de la mesure suivante.



**Figure 2.29** Mesures ATG sous flux d' $O_2$  sur l'échantillon 1 de poudre de  $SrCuO_2$  sur un palier de 500°C pendant 4h .

Enfin, aucune évolution supplémentaire n'est constatée jusqu'à 900°C, mais une nouvelle prise de masse est constatée au refroidissement et ce, de manière systématique, très certainement due à la reformation d'hydroxydes.

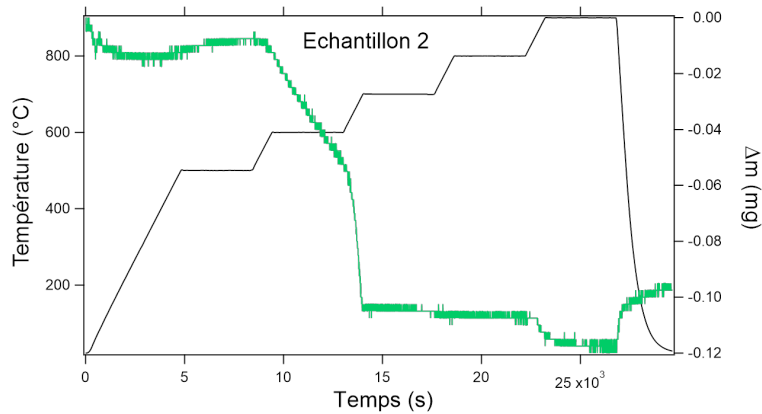
En résumé, nos mesures nous permettent de formuler les conclusions suivantes :

- L'élimination des hydroxydes jusqu'à 450°C, puis des carbonates entre 600°C et 700°C.
- L'oxydation des échantillons à lieu sur les paliers à 500°C.
- La prise de masse au refroidissement due à la reformation des hydroxydes.

Les recuits sous argon montrent, quant à eux, le même comportement pour ce qui est de l'élimination des hydroxydes et carbonates jusqu'à 700°C, mais contrastent avec les mesures réalisées sous oxygène, par une perte de masse qui s'accélère au-delà de 800°C. Ceci indique une possible réduction de l'échantillon dans cette gamme de température (voir Fig. 2.30).

Lorsque l'échantillon est de nouveau recuit sous  $O_2$ , nous montrons une prise de masse équivalente à celle perdue lors de la réduction sous argon. Cette variation de masse est inférieure à 0.05% soit correspondant à une formule  $SrCuO_{2\pm\delta}$  avec  $\delta = 0.006$ .

Ces résultats montrent donc l'absence d'écart à la stœchiométrie des composées sous forme de poudres, étant donné que toutes les variations significatives observées sont essentiellement dues aux mécanismes de formation ou de dissociation des hydroxydes/carbonates. Ces observations sont en bon accord avec les résultats rapportées par [150, 151] pour la stœchiométrie en oxygène



**Figure 2.30** Mesure ATG sous flux d'Ar de l'échantillon de poudre du composé  $SrCuO_2$  sur des paliers de température d'une durée de 1h à 500, 600, 700, 800 et 900 °C.

de ce système, à pression atmosphérique. Cette étude montre, néanmoins, la forte réactivité de ces matériaux à l'air.

### 2.3.6.2 Mesures ATG sur monocristal de $SrCuO_2$

Les analyses ATG sur un monocristal de  $SrCuO_2$  de masse initiale de 131.5 mg ont été réalisées dans les mêmes conditions de rampes de températures que pour les poudres, mais uniquement sous flux d'oxygène. Les différentes mesures pour des paliers de 12h à 500°C, 1h à 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C, puis pour un palier de 10h à 900°C montrent une oxydation continue du cristal quelle que soit la température de mesure, avec une perte de masse jusqu'à environ 450°C, seulement pour la première mesure. Les enregistrements ayant été effectués les uns à la suite des autres, le cristal n'a pas été en contact avec l'air libre. Cette prise de masse constante contraste avec les mesures réalisées sur les poudres et montre que les différents incidents, précédemment, relevés au-delà de 600°C sont bien dus à l'élimination des carbonates et non à une réaction de réduction du composé. Les poudres ayant une surface de contact avec l'air plus grande, elles sont plus à même d'être contaminées.

Finalement, les mesures sur monocristal montrent une prise de masse totale de moins de 0.06% sur le temps cumulé des analyses, correspondant à une valeur de  $\delta = 0.006$ , similaire à la valeur obtenue pour les poudres, soit à une vitesse d'oxydation de 3µg/h,

Ces résultats confirment une fois de plus le non-écart à la stoechiométrie des composés synthétisés.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les techniques de synthèse et de caractérisation préliminaires de matériaux  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Nous avons présenté une description détaillée du processus d'élaboration des composés à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , depuis la

synthèse à l'état solide jusqu'à la croissance cristalline réalisée par la méthode de fusion de la zone solvante au moyen d'un four à image. Les différentes caractérisations effectuées sur les cristaux purs et dopés nous ont permis de vérifier la qualité cristalline de nos matériaux par microscopie optique, la pureté des composés obtenus par diffraction des rayons X, ainsi que de confirmer l'incorporation du dopant par EDS, XPS, LIBS et ICP-AES. Plus précisément :

- Les analyses élémentaires semi-quantitatives EDS nous ont permis de vérifier la stoechiométrie Sr :Cu des composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$  ainsi que de révéler la présence du dopant dans les monocristaux de mêmes compositions. Ces mesures nous ont également permis de montrer l'impact des conditions initiales de croissance sur le taux de dopage effectif en  $Zn^{2+}$ .

- Les mesures XPS nous ont permis de corroborer les analyses menées par EDS, concernant les conditions initiales de croissance cristalline du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ . Les taux de substitution par du  $Zn^{2+}$  extraits à partir des résultats obtenus par EDS et XPS sont proches, bien que les teneurs révélées par ces deux techniques soient supérieures au taux de dopant nominal de 1%. Cependant, ces deux techniques ne permettant qu'une analyse semi-quantitative, une estimation précise du taux de dopage a par la suite été réalisé via des analyses ICP-AES.

La présence du dopant dans  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  a également été mise en évidence par XPS.

- Les analyses LIBS ont confirmé la présence du  $K^+$  et du  $La^{3+}$  dans les deux monocristaux dopés sur le site du  $Sr^{2+}$ .

- Les études ICP-AES ont permis une estimation quantitative du taux de substituant dans les monocristaux. Ces mesures ont révélé, exception faite du cas du dopage par du  $K^+$ , un bon accord entre les valeurs nominales et effectives de concentration en dopant des monocristaux  $SrCuO_2$  substitués. Dans la suite de ce manuscrit, l'interprétation de l'ensemble des propriétés physiques des composés dopés sera réalisée en nous appuyant sur les concentrations de dopants extraites à partir des analyses quantitatives ICP-AES, du fait qu'il s'agit de la seule technique permettant une estimation fiable de la quantité d'impuretés dans les monocristaux finaux.

Enfin, les mesures ATG réalisées sur des échantillons de  $SrCuO_2$  dispersés sous forme de poudres ou sous forme monocristalline ont confirmé le non-écart à la stoechiométrie en oxygène de ce composé.

Le prochain chapitre sera dédié à l'étude structurale des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et dopés. Cette étude vise à confirmer l'absence de variation de la structure cristalline et, plus précisément, de la géométrie des chaînes de spins en présence de dopants.



## Chapitre 3

# Caractérisations Structurales des Composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Principe de l'affinement par la méthode de Rietveld</b>	<b>102</b>
<b>3.2</b>	<b>Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X</b>	<b>105</b>
3.2.1	Composés $SrCuO_2$ pur et dopés	107
3.2.2	Composés $Sr_2CuO_3$ pur et dopés	117
<b>3.3</b>	<b>Étude de la structure cristalline et magnétique par diffraction de neutrons</b>	<b>118</b>
3.3.1	Diffraction de neutrons sur poudres	118
3.3.2	Diffraction de neutrons sur monocristal	131
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>136</b>

---

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la détermination des paramètres structuraux des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et dopés à hauteur de 1%, par des dopants (que nous appellerons également impuretés) non-magnétiques, par différentes techniques de caractérisation structurale, plus précisément : par diffraction de rayons X sur poudre et diffraction de neutrons sur poudre et sur monocristal. Les études structurales visent plus particulièrement à étudier l'impact de la substitution sur les positions des atomes de cuivre au sein des chaînes de spins, par diffraction de rayons X ou encore des atomes d'oxygène, par diffraction de neutrons, afin de sonder l'impact des dopants sur les angles de liaisons Cu-O-Cu au sein des chaînes. En effet, ceux-ci conditionnent la propagation des excitations de spins et donc les propriétés de conduction thermique résultantes. Pour cela, l'ensemble des diagrammes de diffraction collectés, pour chaque composé, ont été affinés par la méthode Rietveld [153, 154] au moyen du logiciel *Fullprof* [155] développé par Juan Rodríguez-Carvajal. Notons toutefois que pour des taux de substitution de 1%, les variations attendues sont très faibles.

Après une brève présentation du principe de l'affinement par la méthode de Rietveld, les résultats des affinements structuraux réalisés seront présentés et discutés.

### 3.1 Principe de l'affinement par la méthode de Rietveld

Le principe des affinements structuraux réalisés par la méthode Rietveld [153, 154] repose sur la méthode numérique des moindres carrés. Celle-ci a pour but de minimiser l'écart  $\chi^2$ , entre les intensités intégrées calculées  $I_{calc}$ , en tenant compte des paramètres structuraux du composé analysé, et mesurées  $I_{obs}$  sur les raies collectées sur les diagrammes de diffraction. L'algorithme progresse par itérations successives jusqu'à converger vers une valeur minimale de  $\chi^2$ , avec :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N w_i [y_{obs,i} - y_{calc,i}]^2 \quad (3.1)$$

où :

$y_{obs,i}$  : L'intensité mesurée (observée) à l'angle  $2\theta_i$ ,

$y_{calc,i}$  : L'intensité calculée au point  $2\theta_i$ ,

$w_i$  : Le poids statistique de la mesure  $y_{obs,i}$  avec  $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ , et  $\sigma_i^2$  : la variance de  $y_{obs,i}$ .

Nos affinements structuraux ont été réalisés au moyen du logiciel *Fullprof*. L'intensité intégrée d'une raie donnée est calculée par l'algorithme suivant la relation :

$$y_{calc,i} = bi + \sum_h I_h \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) \quad (3.2)$$

où :



$b_i$  : L'intensité du bruit de fond à un point  $2\theta_i$ ,

$I_h$  : L'intensité de la raie  $h$  comprenant les paramètres structuraux (positions atomiques, taux d'occupation, coefficient d'agitation thermique, moment magnétique le cas échéant...) ,

$\Omega$  : La fonction déterminant le profil des raies en tenant compte des paramètres instrumentaux, défauts structurels...,

L'indice  $h$  traduit, en fait, la somme sur toutes les réflexions (h k l) voisine de la valeur de  $2\theta_i$ , considérée, qui présentent une contribution importante à l'intensité du point  $2\theta_i$ . Concrètement, cet intervalle de calcul est défini, dans le logiciel, par une valeur fixée par l'utilisateur.

Plus précisément, l'intensité  $I_h$  est calculée comme :

$$I_h = SM_h L_p A_h S_h |F_h|^2 \quad (3.3)$$

avec :

$S$  : Facteur d'échelle,

$M_h$  : Facteur de multiplicité des raies,

$L_p$  : Facteur de Lorentz et de polarisation,

$A_h$  : Facteur de correction d'absorption,

$S_h$  : Facteur de correction d'asymétrie,

$F_h$  : Facteur de structure, avec :

$$F_h = \sum_{j=1}^n f_j O_j B_{eq,j} \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3.4)$$

où :

$f_j$  : Facteur de diffusion de l'atome  $j$ ,

$O_j$  : Taux d'occupation,

$B_{eq,j}$  : Facteur d'agitation thermique de Debye-Waller isotrope, de l'atome  $j$ ,

$x_j, y_j, z_j$  : Coordonnées réduites de l'atome  $j$  dans l'espace réel,

$h, k, l$  : Indices de Miller.

D'après l'équation 3.2, l'intensité calculée dépend également de la fonction de profil  $\Omega$ , qui détermine la forme des raies. Cette fonction permet notamment de prendre en considération les élargissements de pics provenant des paramètres instrumentaux ou de l'échantillon (défauts, tailles de grains...). Nous définissons alors la largeur à mi-hauteur des raies collectées, par la formule de Caglioti, dans le cas d'un profil Gaussien :

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta})^{1/2} \quad (3.5)$$

Et dans le cas d'un profil de raie Lorentzien :

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (3.6)$$

Avec  $U, V, W, I_G, X, Y$  : Les paramètres contrôlant l'élargissement instrumental, déterminés au moyen d'un échantillon de  $LaB_6$  de référence standardisé NIST (National Institute of Standards and Technology [156]), en supposant la dépendance des largeurs à mi-hauteur continues en fonction de  $2\theta$ .

Tous nos affinements de structure ont été réalisés en considérant une fonction profil *Pseudo-Voigt*. 3.5 des raies collectées. Cette fonction correspond à une approximation de la fonction de Voigt qui consiste en une convolution entre une fonction Gaussienne et une fonction Lorentzienne .

Finalement, l'expression de  $\Omega$  est donnée par :

$$\Omega(2\theta_i - 2\theta_h) = \eta L [(2\theta_i - 2\theta_h), H_L] + (1 - \eta) G [(2\theta_i - 2\theta_h), H_G] \quad (3.7)$$

où :  $\eta$  est la fraction de contribution Lorentzienne au profil de la raie.

$G$  et  $L$  correspondent à une fonction Gaussienne respectivement Lorentzienne de largeurs  $H_G$ , respectivement,  $H_L$ .

Plus exactement, lors de nos affinements de structure, nous utilisons une fonction Pseudo-Voigt modifiée, dans le formalisme de Thompson, Cox et Hastings, telle que  $\eta$  et  $H$  sont déterminés à partir de  $H_L$  et  $H_G$ , avec :

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.11116q^3 \quad (3.8)$$

où :

$$q = \frac{H_L}{H} \quad (3.9)$$

et :

$$H^5 = H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5 \quad (3.10)$$

Tous les paramètres définis jusqu'à ce point, dans cette section, représentent des variables ajustables permettant de calculer un diffractogramme au moyen du logiciel *Fullprof*. Nous définissons alors plusieurs paramètres qui permettent de rendre compte de l'accord entre les diagrammes enregistrés et calculés, notamment :

- $R_{wp}$ , le facteur pondéré du profil des raies :

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1}^N w_i |y_{obs,i} - y_{calc,i}|^2}{\sum_{i=1}^N w_i |y_{obs,i}|^2} \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

—  $R_{exp}$ , le facteur pondéré attendu :

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{(N - P + C)}{\sum_{i=1}^N w_i y_{obs,i}^2} \right]^{1/2} \quad (3.12)$$

où :

$N$  : Correspond au nombre de points expérimentaux  $i$ ,

$P$  : Le nombre de paramètres affinés (paramètres libres),

$C$  : Le nombre de contraintes imposées lors de l'affinement,

$R_{exp}$  dépend de la qualité des données collectées (pas, temps de comptage..) et représente la borne inférieure de  $R_{wp}$ . Dans le cas idéal,  $R_{wp}$  doit tendre vers la valeur de  $R_{exp}$ .

—  $R_B$ , le facteur de Bragg :

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h I_{obs,h}} \quad (3.13)$$

où :

$I_{obs,h}$  et  $I_{calc,h}$  : Les intensités observée et calculée de la  $h^{ième}$  réflexion

Finalement, le carré du rapport entre  $R_{wp}$  et  $R_{exp}$  définit la différence réduite  $\chi_r^2$ , suivant :

$$\chi_r^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3.14)$$

Un bon affinement de structure est obtenu pour une valeur de  $\chi_r^2 = 1$ . Cependant, en pratique, cette valeur n'est pas toujours atteignable. Le but de l'affinement de structure consistera donc à s'en rapprocher au mieux, en optimisant les paramètres structuraux mis en jeu lors de la simulation des intensités intégrées des raies du diagramme de diffraction mesuré.

### 3.2 Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X

Dans cette section, nous présenterons les résultats obtenus lors des études menées par diffraction des rayons X sur les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et dopés :  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$

avec ( $M=Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ),  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec ( $x=0.01$  ou  $0.02$ ). L'influence du dopage sur les paramètres de maille, les positions atomiques des ions de cuivre et du strontium, ainsi que sur les angles de liaisons Cu-O-Cu, au sein des chaînes de spins sera discuté.

Tous les diffractogrammes présentés, dans cette partie, ont été collectés sur des poudres de monocristaux finement broyés provenant des mêmes monocristaux que ceux caractérisés au chapitre II. Ceci afin de nous affranchir de toutes contributions pouvant provenir de phases parasites, en l'occurrence, la phase  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  formée lors de la synthèse à l'état solide du composé  $SrCuO_2$  et la phase secondaire  $SrCuO_2$  formée lors de la synthèse de  $Sr_2CuO_3$ . Ces deux phases parasites n'étant totalement éliminées qu'après le passage par la fusion et donc la synthèse des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  sous leurs formes monocristallines.

L'ensemble de nos mesures a été réalisé à température ambiante, et sous pression atmosphérique d'air. Le protocole expérimental mis en œuvre pour l'acquisition des diffractogrammes est similaire à celui utilisé pour l'identification des phases en présence, lors de la synthèse des matériaux purs et substitués sous leurs formes polycristallines, tel que décrit au chapitre II. Les temps de comptage utilisés pour l'acquisition des diffractogrammes destinés à un affinement Rietveld sont cependant plus longs, et d'au moins 4 heures par diagramme de diffraction. Les diagrammes ont été collectés dans la gamme  $2\theta = 20 - 120^\circ$  avec un pas de  $0.0167^\circ$ .

L'évolution de la structure cristalline du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  en fonction de la température a également été étudiée. Ces dernières mesures ont été effectuées en utilisant une chambre basse température connectée à un module de refroidissement de la marque Oxford Cryosystems PheniX, permettant d'atteindre des températures de mesure de 12 K, avec une stabilité de 0.1 K.

### — Affinements de la structure cristalline des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés

Comme mentionné au chapitre I, les composés à double et simple chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , cristallisent dans une structure orthorhombique avec, respectivement, les groupes d'espaces  $Cmcm$  et  $Immm$ . Les paramètres structuraux utilisés pour initier l'ensemble de nos affinements de structures sont ceux rapportés par Podlensyak *et al*, pour  $SrCuO_2$ [82] obtenus par diffraction de rayons X et diffraction de neutrons sur poudre; et ceux rapportés par Weller *et al*, pour  $Sr_2CuO_3$ [83], obtenus par diffractions de rayons X et de neutrons sur poudres. Ces paramètres sont récapitulés dans les tableaux 3.1 et 3.2. Dans un premier temps, les affinements des structures cristallines des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs ont été réalisés dans le but de comparer les paramètres structuraux résultants aux données disponibles dans la littérature. Puis, dans un second temps, ces paramètres ont été utilisés pour initier les affinements structuraux des composés dopés, à partir des valeurs ainsi déduites.

Pour ce faire, nous avons fixé les positions atomiques indiquées par un astérisque dans les tableaux 3.1 et 3.2. Ces dernières positions étant dictées par les positions de Wyckoff et donc les symétries des sites correspondantes. Les coordonnées des atomes d'oxygène ainsi que leurs

facteurs d'agitation thermiques équivalents  $Beq$  ont également été fixés aux valeurs données dans la littérature, et extraites à partir de mesures de diffraction de neutrons [82, 83]. En effet, les amplitudes de diffusion atomique pour les rayons X étant croissantes avec le nombre atomique  $Z$ , la sensibilité aux atomes légers tels que l'oxygène est donc très faible.

$SrCuO_2$					
Paramètres de maille					
$a$ (Å)		$b$ (Å)		$c$ (Å)	
3.573		16.317		3.910	
Positions atomiques					
Atomes	Site de Wyckoff	x	y	z	$Beq$ (Å <sup>2</sup> )
Sr	4 (c)	0*	0.3312	0.25*	0.54
Cu	4 (c)	0*	0.0612	0.25*	0.51
O1	4 (c)	0*	0.945	0.25*	0.69
O2	4 (c)	0*	0.179	0.25*	0.58

**Table 3.1** Paramètres structuraux du composé  $SrCuO_2$ , extraits de mesures de diffraction de neutrons sur poudre, tels que rapportés dans [82]. Les astérisques désignent les positions atomiques fixées par la symétrie du site cristallographique.

$Sr_2CuO_3$					
Paramètres de maille					
$a$ (Å)		$b$ (Å)		$c$ (Å)	
12.7163		3.9159		3.5032	
Positions atomiques					
Atomes	Site de Wyckoff	x	y	z	$Beq$ (Å <sup>2</sup> )
Sr	4 (f)	0.3521	0.5*	0*	0.56
Cu	2 (d)	0.5*	0.0*	0.5*	0.57
O1	4 (f)	0.1547	0.5*	0*	0.70
O2	2 (a)	0*	0*	0*	0.70

**Table 3.2** Paramètres structuraux du composé  $Sr_2CuO_3$ , extraits de mesures de diffraction de neutrons sur poudre, tels que rapportés dans [83]. Les astérisques désignent les positions atomiques fixées par la symétrie du site cristallographique.

### 3.2.1 Composés $SrCuO_2$ pur et dopés

Lors de nos affinements de structure, nous avons tenté de déterminer les positions atomiques des atomes d'oxygène. Cependant, la diffraction de rayons X étant une technique très peu sensible aux atomes légers, les paramètres structuraux résultant montraient des variations des angles de liaison Cu-O1-Cu, au sein des chaînes de spins, très importantes pour des taux de substitution de seulement 1%. Ces variations n'étant pas représentatives de la structure

cristalline de nos composés, il nous a semblé raisonnable de fixer les positions des atomes d'oxygène lors de tous nos affinements de structure, dont les résultats sont présentés ci-après. Les positions atomiques des oxygènes ont été fixées aux valeurs rapportées dans la littérature, extraites d'études de diffraction de neutrons et confirmées par nos études de diffraction de neutrons sur poudres de mêmes compositions présentées à la section 3.3.1.

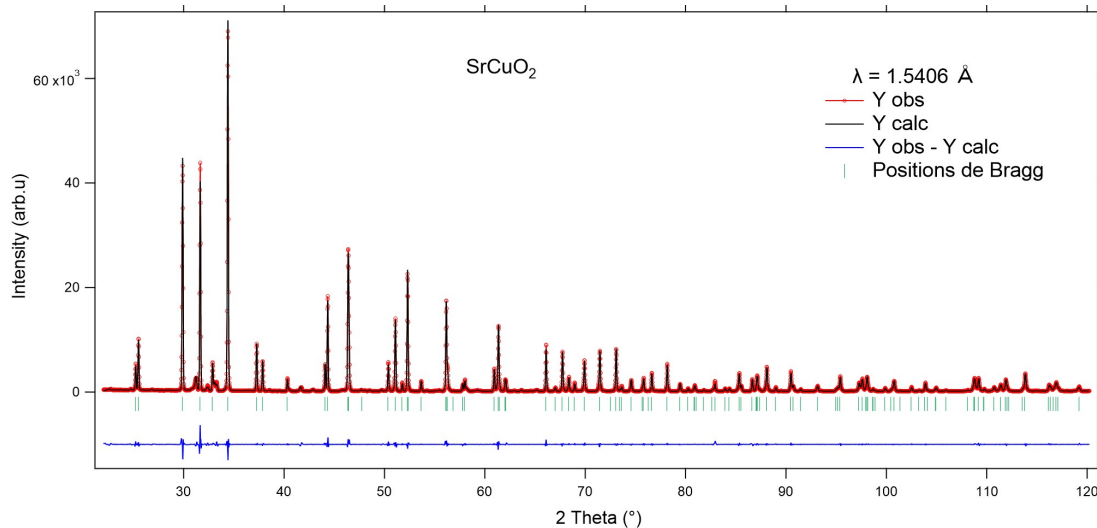
Nous nous contenterons donc dans ce qui suit, de commenter la variation des paramètres de maille ainsi que les coordonnées des atomes de Cu et de Sr.

— **Composé  $SrCuO_2$  pur**

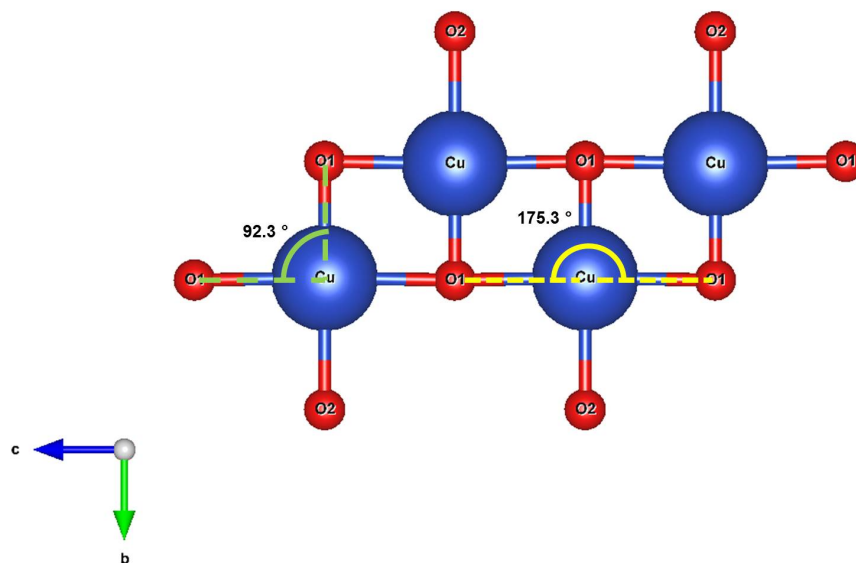
Les résultats de l'affinement de structure Rietveld réalisé sur le composé  $SrCuO_2$  pur est donné sur la figure 3.1.

Les paramètres structuraux résultants des affinements réalisés, sur le composé pur, sont donnés dans le tableau 3.3. Les valeurs obtenues pour les paramètres de maille ainsi que les coordonnées des atomes, sont en bon accord avec celles rapportés dans la littérature [85, 82].

Les valeurs des angles de liaisons Cu-O1-Cu sont de  $175.3(3)^\circ$ , au sein d'une même chaîne de spins, suivant l'axe  $c$  et de  $92.3(3)^\circ$  pour l'angle formé par les ions de cuivre à travers le pont oxygène entre deux chaînes voisines Cu-O1-Cu, dans la direction  $b$  [82]. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs des angles de liaisons attendues pour ce système. Ces deux types d'angles sont indiqués sur la figure 3.2.



**Figure 3.1** Résultat de l'affinement de structure réalisé sur le diagramme de diffraction de rayons X d'un monocristal broyé de composition  $SrCuO_2$  à  $T=300K$  au moyen du logiciel *Fullprof*. En rouge : le diagramme mesuré,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , En noir : Le diagramme calculé, En bleu : La différence observée entre les deux diagrammes précédents. Les marqueurs vert désignent les positions des réflexions de Bragg attendu pour la phase du composé. L'accord obtenu entre les diffractogrammes calculé et simulés est satisfaisant avec une valeur du coefficient d'accord  $\chi^2 = 5.52$ .



**Figure 3.2** Doubles chaînes de spins Cu-O, dans le plan [b,c]. Les deux angles inter et intra-chaînes Cu-O1-Cu sont représentés, respectivement, en vert  $92.3^\circ$  et jaune  $175.3^\circ$ .

<b>T = 300K</b>		$SrCuO_2$
<b>a</b> ( $\text{\AA}$ )		3.5718(2)
<b>b</b> ( $\text{\AA}$ )		16.3287(7)
<b>c</b> ( $\text{\AA}$ )		3.9131 (7)
<b>Volume</b> ( $\text{\AA}^3$ )		228.22(6)
<b>Sr</b>	<b>y</b>	0.3312(2)
( <b>x=0 ; z=0.25</b> )	<b>Beq</b> ( $\text{\AA}^2$ )	0.51(3)
<b>Cu/dopant</b>	<b>y</b>	0.0619(5)
( <b>x=0 ; z=0.25</b> )	<b>Beq</b> ( $\text{\AA}^2$ )	0.53(2)
<b>O1</b>	<b>y</b>	0.9454*
( <b>x=0 ; z=0.25</b> )	<b>Beq</b> ( $\text{\AA}^2$ )	0.69*
<b>O2</b>	<b>y</b>	0.179*
( <b>x=0 ; z=0.25</b> )	<b>Beq</b> ( $\text{\AA}^2$ )	0.58*
$\chi^2$		5.52

**Table 3.3** Paramètres structuraux du composé  $SrCuO_2$  extraits de l'affinement de structure Rietveld réalisé sur le diagramme de diffraction X du composé. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement.

— **Composés  $SrCuO_2$  dopés sur le site du  $Cu^{2+}$  par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$**

Les paramètres cristallins des composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  où :  $M = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$  sont donnés dans le tableau 3.4, tels que déterminés à partir des affinements des diagrammes de diffraction de ces composés. Comme nous l'avons précédemment mentionné, les positions atomiques des ions oxygènes ont été fixées lors de ces affinements structuraux. Celles-ci ont par la suite été déterminées par des mesures de diffraction de neutrons sur poudres, présentées

à la section 3.3.1.

— *Discussion*

Les résultats de l'étude de diffraction de rayons X, sur les composés substitués  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , montrent une faible évolution des paramètres de maille sur l'ensemble des composés étudiés.

Le composé  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$  montre une légère augmentation des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ , comparé au composé pur  $SrCuO_2$ . Les ions  $Pd^{2+}$  possédant un rayon ionique plus grand que les ions  $Cu^{2+}$  (0.64 Å contre 0.57 Å) [124], les évolutions constatées peuvent être attribuées à des variations locales des distances interatomiques  $Pd - O$  dans les plans carrés  $PdO_4$ , au sein des chaînes de spins, engendrant des distorsions locales de celles-ci.

<b>T = 300K</b>		$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	$SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$
<b>a</b> (Å)		3.5716 (4)	3.5711(3)	3.5722(5)
<b>b</b> (Å)		16.3331(1)	16.3264(7)	16.3246(4)
<b>c</b> (Å)		3.9134(4)	3.9131(3)	3.9139(3)
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> )		228.14(5)	228.14(4)	228.23(5)
<b>Sr</b> ( <b>x=0 ; z=0.25</b> )	<b>y</b>	0.3304(2)	0.3302(5)	0.3318(4)
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.52(5)	0.50(4)	0.49(2)
<b>Cu/dopant</b> ( <b>x=0 ; yz=0.25</b> )	<b>y</b>	0.6011(2)	0.0610(2)	0.0615(3)
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.57(3)	0.57(4)	0.55(2)
<b>O1</b> ( <b>x=0 ; z=0.25</b> )	<b>y</b>	0.9454*	0.9454*	0.9454*
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.69*	0.69*	0.69*
<b>O2</b> ( <b>x=0 ; z=0.25</b> )	<b>y</b>	0.179*	0.179*	0.179*
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.58*	0.58*	0.58*
$\chi^2$		4.70	6.20	4.65

**Table 3.4** Paramètres structuraux des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , et  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ , extraits des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X des composés à T=300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement.

La valeur de la composante (y) des coordonnées atomiques des ions  $Sr^{2+}$  diminue sensiblement dans les cas de la substitution par du  $Mg^{2+}$  ou du  $Zn^{2+}$ , en comparaison avec le composé pur. A l'inverse, la valeur de (y) semble augmenter dans le cas du dopage par du  $Pd^{2+}$ . Cette dernière observation va dans le même sens que l'hypothèse formulée à partir de l'augmentation des paramètres de mailles constatée dans le composé  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ . En effet, nos résultats indiquent que le  $Pd^{2+}$  induit une élongation des distances  $Cu - O$  et  $Cu - Sr$  dans la direction cristallographique  $b$ , et donc une augmentation de la valeur du paramètre de maille  $b$ , qui trouve son origine dans l'accroissement de la coordonnée (y) des ions Sr, due à la différence des rayons ioniques entre les ions  $Pd^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ .

Concernant les positions atomiques des ions de  $Cu^{2+}$ , celles-ci semblent être conservées sur l'ensemble des composés. Les facteurs d'agitation thermique équivalents extraits de nos affinements sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature pour le composé pur  $SrCuO_2$  [85, 82]. Les valeurs de  $Beq$  conclues dans les composés substitués sont comparables aux facteurs d'agitation thermique du composé pur.



Les légères variations des paramètres structuraux, constatées suite à la substitution sur le site du  $Cu^{2+}$ , dans le composé à chaînes de spins  $SrCuO_2$ , nous amènent à la conclusion que le faible taux de dopage utilisé (1%) n'a, *a priori*, pas d'impact sur la structure nucléaire initiale du composé pur  $SrCuO_2$ . Celle-ci demeurerait donc inchangée dans les composés substitués. Cependant, ces résultats sont à considérer avec précaution, du fait que les positions atomiques des ions oxygène ont systématiquement été fixées lors de nos traitement de données. En effet, si nous considérons que les coordonnées des atomes ne sont pas influencées par la présence du dopant, nous pouvons alors en déduire que les valeurs des angles de liaisons Cu-O1-Cu, au sein des chaînes de spins, en font de même. Bien évidemment, ceci demeure hypothétique, du fait que nos données de rayons X ne nous permettent pas de nous assurer de la conservation des coordonnées atomiques des oxygènes.

De ce fait, si nous ne nous référons qu'aux résultats extraits à partir des diagrammes diffraction de rayons X sur poudres, nous pouvons nous attendre à ce que les mesures physiques qui suivront sur les composés dopés révèlent uniquement l'impact de l'impureté. En effet, si la géométrie des chaînes de spins n'est pas affectée par la substitution, l'interaction de super-échange antiferromagnétique entre les ions de cuivre portés sur une même chaîne sera donc elle aussi conservée. Toutefois, des mesures de diffraction de neutrons ont été conduites sur des poudres de monocristaux broyés de mêmes compositions afin d'avoir une estimation plus précise des positions atomique des atomes d'oxygène, et confirmer l'absence de changements des angles Cu-O1-Cu.

— **Composés  $SrCuO_2$  dopés sur le site du  $Sr^{2+}$  par du  $K^+$**

<b>T = 300K</b>		$SrCuO_2$	$Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$
<b>a</b> (Å)		3.5718(2)	3.5718(7)
<b>b</b> (Å)		16.3287(7)	16.3293(5)
<b>c</b> (Å)		3.9131(7)	3.9125(5)
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> )		228.22 (6)	228.19(8)
<b>Sr</b> (x=0 ; z=0.25)	<b>y</b>	0.3312(2)	0.3306(3)
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.51(3)	0.55(5)
<b>Cu/dopant</b> (x=0 ; yz=0.25)	<b>y</b>	0.0622(5)	0.0612(5)
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.53(2)	0.58(4)
<b>O1</b> (x=0 ; z=0.25)	<b>y</b>	0.9454*	0.9454*
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.69*	0.69*
<b>O2</b> (x=0 ; z=0.25)	<b>y</b>	0.179*	0.179*
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.58*	0.58*
$\chi^2$		5.52	6.22

**Table 3.5** Paramètres structuraux des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  extraits des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X des composés à T=300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement.

Les paramètres structuraux extraits de l'affinement de structure du composé  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  à  $T=300K$  sont donnés sur le tableau 3.5 et sont comparés aux paramètres obtenus pour le composé  $SrCuO_2$  pur.

— **Discussion**

Les paramètres de maille de la structure cristalline du composé  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  sont comparables à ceux du composé  $SrCuO_2$  pur, dans la limite des barres d'erreurs de l'affinement de structure. Les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermiques des atomes de Cu et Sr ne montrent aucune évolution significative suite à la substitution par du  $K^+$  sur le site du  $Sr^{2+}$ . Ces deux éléments possédant pourtant des rayons ioniques assez différents (1.46 Å contre 1.21 Å pour respectivement  $K^+$  et  $Sr^{2+}$ ) [124], on se serait attendu à des variations plus marquées que dans le cas des composés dopés sur le site du cuivre pour un même taux de dopage. En effet, si nous nous intéressons au composé  $KCuO_2$  dont la structure a été résolue par diffraction de neutrons, par Bresse et O'Keffe [157], nous constatons qu'il cristallise dans le même groupe d'espace orthorhombique  $Cmcm$  que  $SrCuO_2$ . Ses paramètres structuraux sont de  $a=4.3742(1)$  Å,  $b = 11.6859(4)$  Å, et  $c = 5.4124(2)$  Å, avec les atomes de K et Cu occupant, comme pour  $SrCuO_2$ , les positions de Wyckoff (4c) et les oxygènes étant équivalents sur les sites (8f).  $KCuO_2$  ne comporte pas de chaînes de spins  $Cu - O - Cu$  linéaires, comme dans le cas de  $SrCuO_2$ , dû aux positions atomiques différentes des oxygènes, mais plutôt des chaînes zig-zag avec des ponts de  $Cu - O - Cu$  à  $\sim 90^\circ$ . Ainsi, la substitution par du  $K^+$  devrait créer des changements structuraux locaux très importants au voisinage direct de l'impureté, si celle-ci tend à modifier son environnement direct de telle sorte à se rapprocher au mieux de la structure de  $KCuO_2$ . Cependant, nos mesures ICP-AES, présentées à la section 2.3.4.4, ont montré que le taux de  $K^+$  effectif incorporé au sein du monocristal  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  était inférieur à 0.2%. L'absence de variation des paramètres structuraux de ce composé en diffraction de rayons X peut alors être attribué à un taux dopage trop faible pour induire les changements attendus..

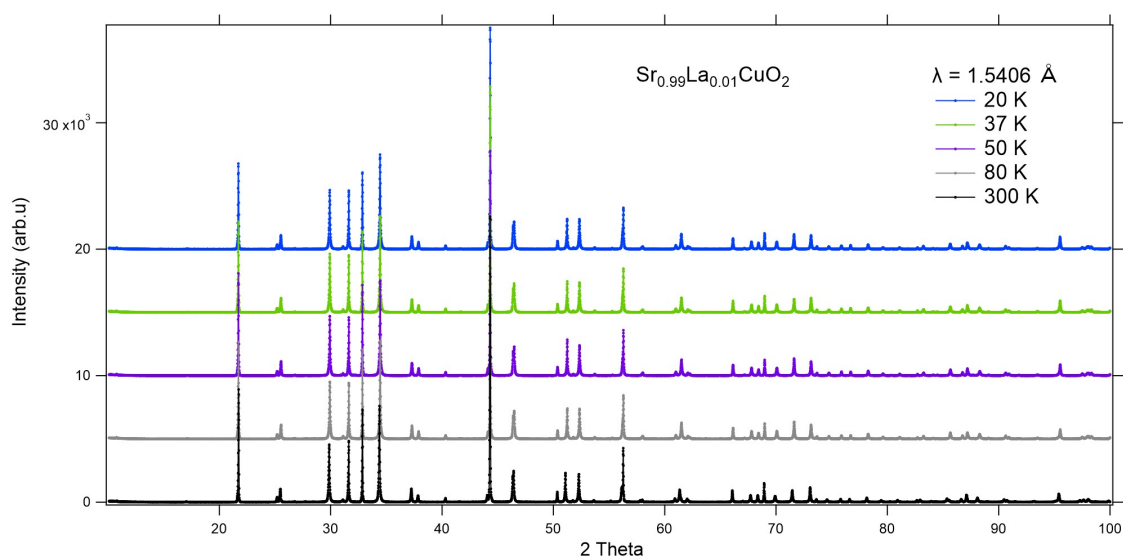
— **Composés  $SrCuO_2$  dopés sur le site du  $Sr^{2+}$  par du  $La^{3+}$**

L'étude de la structure cristalline du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  a été réalisée par diffraction de rayons X, à température ambiante, dans premier temps, puis à basses températures, avec  $T=20K$ ,  $37K$ ,  $50K$  et  $80K$ . Ces températures ont été choisies de telle sorte à se placer de part et d'autre du domaine de température où apparaît le pic de conduction thermique, pour le composé pur  $SrCuO_2$  [50]. L'objectif de l'étude à basse température est de sonder la possibilité d'un changement structural qui puisse être mis en relation avec les propriétés de conduction thermiques résultantes dans ce matériau. Il est à noter que jusqu'à présent dans tous les composés  $SrCuO_2$  substitués (par du  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), les anomalies de la conduction thermique, mesurées suivant la direction parallèle et perpendiculaire aux chaînes de spins, n'ont révélé aucun décalage de ce pic en termes de température suite à l'introduction d'impuretés [66, 65, 50, 115].

Le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  a été sélectionné pour cette étude du fait qu'il présente l'aspect

dual de la substitution simultanée sur les sites du  $Sr^{2+}$  par du  $La^{3+}$  et sur le site du  $Cu^{2+}$  par du  $Cu^+$ . Ainsi, pour un taux de dopage de 1%, les variations structurales les plus significatives sont attendues dans ce composé. En effet, les ions  $Cu^+$  étant des ions  $3d^{10}$ , ils sont plus stables en coordinence tétraédrique [158], ce qui est susceptible de modifier l'environnement local de ces ions de plan carré à tétraédrique au sein des chaînes de spin. Ceci pourrait induire une distorsion locale très importante des chaînes, qui aurait pour conséquence d'impacter un certain nombre de sites  $Cu^{2+}$  voisins.

L'acquisition des diffractogrammes à  $T=20K$ ,  $37K$ ,  $50K$  et  $80K$  a été réalisée entre  $2\theta = 10 - 100^\circ$ , avec un pas de  $0.008^\circ$ . Un diagramme de diffraction a également été collecté à  $300K$ , dans les mêmes conditions expérimentales que pour les composés substitués sur le site du cuivre. Les diagrammes de diffraction collectés sont donnés sur la figure 3.3.



**Figure 3.3** Diagrammes de diffraction de rayons X, collectés sur les poudres de composition  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , à  $T=20$ ,  $37$ ,  $50$ ,  $80$  et  $300K$ .

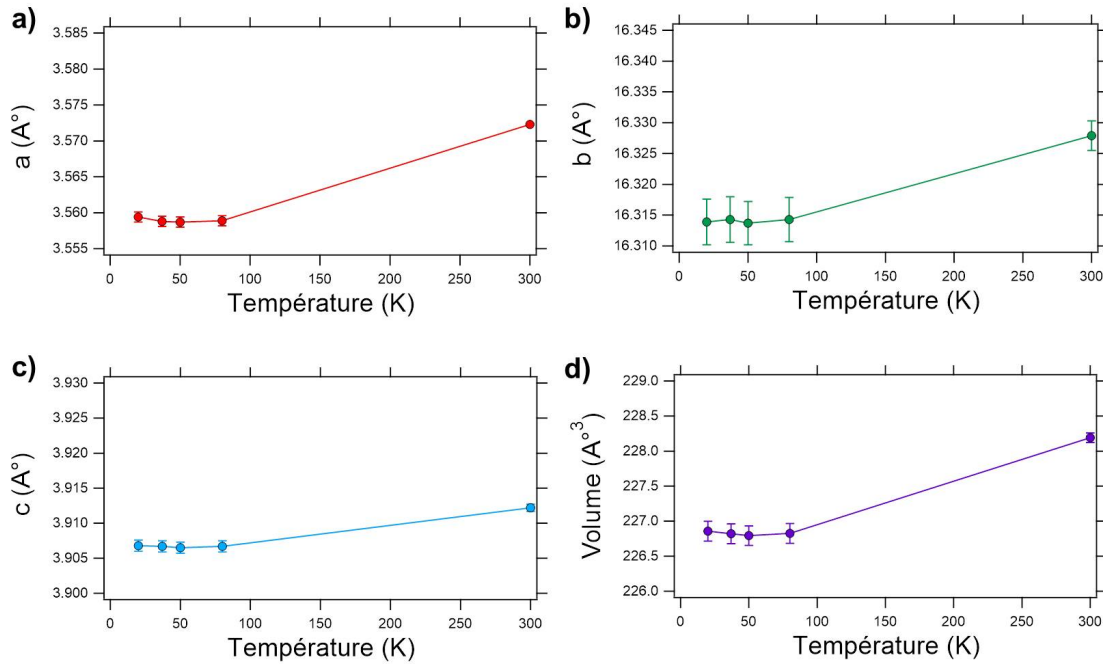
<b>T = 300K</b>	$SrCuO_2$	$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$
<b>a</b> (Å)	3.5718(2)	3.5723(1)
<b>b</b> (Å)	16.3287(7)	16.3278(5)
<b>c</b> (Å)	3.9131(7)	3.9125(5)
<b>y Sr</b> (x=0; z=0.25)	0.3312(2)	0.3313(2)
<b>y Cu</b> (x=0; z=0.25)	0.0622(5)	0.0614(4)
<b>y O1</b> (x=0; z=0.25)	0.9454*	0.9454*
<b>y O2</b> (x=0; z=0.25)	0.1765*	0.1765*
$\chi^2$	5.52	4.83

**Table 3.6** Paramètres structuraux des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  extraits des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X des composés à  $T=300K$ . Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement.

Les affinements de la structure du composé aux différentes températures ont été réalisés dans le mode Cyclique du logiciel *Fullprof*. Les paramètres de maille résultants sont donnés dans le tableau 3.7. Les positions atomiques des ions  $Sr^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  ainsi que leurs facteurs d'agitation thermiques sont récapitulés dans le tableau 3.8

### — Discussion

Les résultats des affinements de la structure du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  à 300K, présentés dans le tableau 3.6, montrent une augmentation du paramètre de maille  $a$ , comparé au composé pur  $SrCuO_2$ , les paramètres  $b$  et  $c$  restant inchangés, dans la limite des barres d'erreurs de l'affinement. Les résultats montrent également que les positions atomiques des ions  $Cu^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  ne subissent aucune évolution suite à la substitution.



**Figure 3.4** Évolution des paramètres de maille (a)  $a$ , (b)  $b$  (c)  $c$  et (d) le volume de la maille cristalline en fonction de la température pour le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Extraits à partir des affinements de structures réalisés sur les diffractogrammes obtenus par diffraction de rayons X à basse température.

Température (K)	$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$				
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\chi^2$	Volume (Å <sup>3</sup> )
20	3.5594(7)	16.3139(37)	3.9068(8)	7.72	226.85(14)
37	3.5588(7)	16.3143(37)	3.9067(8)	5.99	226.82(14)
50	3.5587(7)	16.3137(35)	3.9065(8)	5.69	226.79(13)
80	3.5589(7)	16.3143(36)	3.9067(8)	6.56	226.82(14)
300	3.5723(1)	16.3279(24)	3.9122(5)	4.67	228.19(7)
<b>Coefficients de dilatation thermique (<math>K^{-1}</math>)</b>	$1.2910^{-5}$	$3.110^{-6}$	$4.910^{-6}$		

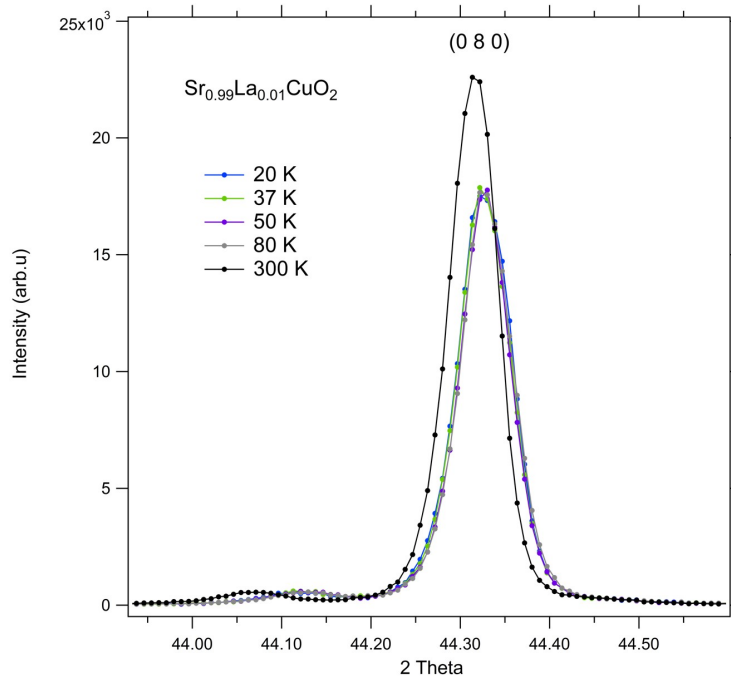
**Table 3.7** Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermiques de la maille du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , extraits à partir affinements de structure Rietveld ,réalisés sur les diagrammes de diffraction X du composés à T=20, 37, 50, 80 et 300K.

Température (K)	$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$									
	$Sr/La$			$Cu$			$O1$			$O2$
	$x=0; z=0.25$			$x=0; z=0.25$			$x=0; z=0.25$			$x=0; z=0.25$
	y	Beq ( $\text{\AA}^2$ )	y	Beq ( $\text{\AA}^2$ )	y	Beq ( $\text{\AA}^2$ )	y	Beq ( $\text{\AA}^2$ )	y	Beq ( $\text{\AA}^2$ )
20	0.3313(2)	0.27(9)	0.0630(28)	0.32(1)	0.9454*	0.5*	0.1765*	0.5*	0.1765*	0.5*
37	0.3313(1)	0.29(8)	0.0630(28)	0.36(1)	0.9454*	0.5*	0.1765*	0.5*	0.1765*	0.5*
50	0.3314(1)	0.29(8)	0.6310(27)	0.34(11)	0.9454*	0.5*	0.1765*	0.5*	0.1765*	0.5*
80	0.3313(1)	0.30(8)	0.6302(27)	0.34(11)	0.9454*	0.5*	0.1765*	0.5*	0.1765*	0.5*
300	0.3313(2)	0.35(2)	0.0614(4)	0.38(1)	0.9454*	0.5*	0.1765*	0.5*	0.1765*	0.5*

**Table 3.8** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique des ions  $Sr^{2+}$ ,  $Cu^{+2}$  résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  à T=20, 37, 50, 80 et 300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement.

Comme dans le cas des dopages sur le site du Cu, nos mesures de diffraction de rayons X, ne nous permettent pas de conclure sur les valeurs effectives des angles de liaisons Cu-O1-Cu au sein des chaînes. Seules les expériences de diffraction de neutrons seront en mesure de nous apporter une telle réponse. Ces expériences seront discutées dans la section 3.3 de ce chapitre. L'étude menée en fonction de la température montre une augmentation des valeurs des paramètres de maille, plus marquée sur le passage entre 80 et 300K. Ceci traduit la dilatation thermique de la maille cristalline, avec des coefficients de dilatation  $\alpha = 1.3 \times 10^{-5} K^{-1}$ ,  $3.1 \times 10^{-6} K^{-1}$  et  $4.9 \times 10^{-6} (K^{-1})$ . Ces coefficients sont extraits en supposant une dilatation linéaire de la maille cristalline à basse température, entre 80K et 300K. Cet effet de la température peut directement être constaté sur les diffractogrammes, où il induit un décalage des positions de Bragg des raies diffractées, en termes de  $2\theta$ , comme cela est montré, à titre d'exemple, pour la raie (0 8 0), sur la figure 3.5. D'autre part, nous mettons en évidence une augmentation progressive des facteurs d'agitation thermiques  $Beq$  des ions  $Cu^{2+}$  et  $Sr^{2+}$ , à mesure que la température augmente, comme cela est normalement attendu. Par ailleurs, les valeurs des coefficients de Debye-Waller de ces deux atomes (Cu et Sr) sont plus faibles dans le composé dopé que dans le composé pur  $SrCuO_2$ .

Enfin, la figure 3.5 met en évidence une augmentation des intensités de la raie (0 8 0) en fonction de la température. Cette augmentation des intensités intégrées a été notée sur l'ensemble des raies (0 k 0), ou (h k l), avec une composante k majoritaire. Nous attribuons cette évolution au développement d'une orientation préférentielle, suivant l'axe cristallographique  $b$ , probablement due à une réhomogénéisation des monocristaux suite à l'augmentation des températures durant la mesure (passage de 20K à 300K).



**Figure 3.5** Zoom sur la raie (0 8 0) mettant en évidence le développement d'une orientation préférentielle suite au chauffage et un décalage de la réflexion de Bragg lors du passage de 80K à 300K.

### 3.2.2 Composés $Sr_2CuO_3$ pur et dopés

Les paramètres structuraux extraits des affinements réalisés, sur les composés  $Sr_2CuO_3$  pur ou dopé par du  $Ni^{2+}$ , à hauteur de 1 ou 2%, sont donnés dans le tableau 3.9. Les positions atomiques de l'ion oxygène (O2) et cuivre sont fixées par la symétrie du groupe d'espace, nous ne commenterons donc ici, que l'évolution des paramètres de maille ainsi que les positions atomiques des atomes de strontium, suite à la substitution. Les valeurs des paramètres structuraux résultants des affinements de structure, dans le composé pur  $Sr_2CuO_3$ , sont similaires à celles rapportées dans la littérature [12, 83].

Les positions des atomes de  $Cu$  et  $O2$  étant contraintes par les symétries de leurs sites respectifs, les valeurs des angles de liaisons Cu-O2-Cu, au sein des chaînes de spins, suivant la direction cristallographique  $b$ , sont considérées constantes à  $180^\circ$ , dans l'ensemble du composé pur et des composés substitués.

<b>T = 300K</b>		$Sr_2CuO_3$	$Sr_2CuO_{0.99}Ni_{0.01}O_3$	$Sr_2CuO_{0.98}Ni_{0.02}O_3$
<b>a</b> (Å)		12.7079(12)	12.7050(16)	12.7069(13)
<b>b</b> (Å)		3.9142(3)	3.9134(5)	3.9142(1)
<b>c</b> (Å)		3.5002(3)	3.4994(5)	3.5002(4)
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> )		174.10(4)	173.98(6)	174.09(4)
<b>Sr</b> (y=0.5 ; z=0)	<b>x</b>	0.3504(15)	0.3466(27)	0.34621(30)
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.55(2)	0.57(4)	0.57(1)
<b>Cu/Ni</b> (y=0.5 ; z=0)	<b>x</b>	0.5*	0.5*	0.5*
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.59(1)	0.61(5)	0.62(3)
<b>O1</b> (y=0.5 ; z=0)	<b>x</b>	0.1546*	0.1546*	0.1546*
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.70*	0.70*	0.70*
<b>O2</b> (y=0 ; z=0)	<b>x</b>	0*	0*	0*
	<b>Beq</b> (Å <sup>2</sup> )	0.70*	0.70*	0.70*
$\chi^2$		5.22	4.70	6.25

**Table 3.9** Paramètres structuraux des composés  $Sr_2CuO_3$ ,  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$ , et  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$ , extraits des affinements de structure Rietveld réalisés sur le diagramme de diffraction X des composés à T=300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement.

#### — Discussion

Les résultats de l'étude de la structure des composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec x=0.01 ou 0.02 révèlent l'absence de variation des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Ceci montre que la substitution du  $Cu^{2+}$  par des ions  $Ni^{2+}$ , ne perturbent pas la structure cristalline des composés, pour les taux de dopage considérés.

Par ailleurs, nous montrons que les coordonnées (x) des ions  $Sr^{2+}$  diminuent légèrement suite à la substitution des ions de  $Cu^{2+}$  par les ions  $Ni^{2+}$ . Étant donné que ces derniers sont contenus dans les plans  $CuO_4$ , portés sur les axes  $a$  et  $b$  de la structure cristalline, les diminutions des valeurs des coordonnées (x) des ions de  $Sr^{2+}$  résultent du fait que les ions  $Ni^{2+}$  possèdent des rayons ioniques plus faibles que les ions  $Cu^{2+}$  (0.49Å contre 0.57 Å)[124]. En effet, cette

différence de rayons ioniques pourrait, localement, causer une striction des distances Cu-O1 et donc diminuer les distances interatomiques Cu-Sr, suivant l'axe  $a$ . Un tel changement se traduirait par la variation observée pour les positions atomiques des ions  $Sr^{2+}$ , du fait que les positions des ions  $Cu^{2+}$  sont, elles, fixées par symétrie.

Enfin, les angles de liaisons Cu-O2-Cu, au sein des chaînes de spins sont inchangés par la substitution par du  $Ni^{2+}$ , du fait que les coordonnées des atomes impliqués dans la liaison sont fixés par la symétrie du groupe d'espace. Nous pourrions donc, par la suite, attribuer les propriétés physiques résultantes dans les composés dopés  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$ , à la présence de l'impureté en excluant la possibilité d'un changement de la géométrie des chaînes de spins.

### 3.3 Étude de la structure cristalline et magnétique par diffraction de neutrons

L'utilisation de neutrons pour réaliser des expériences de diffraction constitue un atout majeur. En effet, l'amplitude de diffusion des neutrons ne dépend pas du numéro atomique ( $Z$ ), comme c'est le cas avec les rayons X, puisque le neutron interagit avec le noyau atomique et non avec le nuage électronique. Ceci donne lieu à des amplitudes de diffusion aléatoires d'un élément à l'autre du tableau périodique, et permet par exemple de distinguer les isotopes d'un même élément. Les longueurs de diffusion des neutrons par les différents éléments ( $b$ ) se trouvent autour de  $10^{-12}cm$ . Cette propriété donne des amplitudes de diffusion permettant de détecter précisément certains atomes légers comme l'oxygène, que nous pourrions exploiter pour la détermination des positions atomiques de cet élément lors de nos études. En effet, la connaissance des positions des oxygènes, au sein des chaînes de spins dans  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  est cruciale pour l'interprétation du changement des propriétés physiques résultant de la substitution. De plus, le neutron porteur d'un moment magnétique  $S=1/2$ , et peut donc interagir avec les moments magnétiques créés par les spins et orbites des composés magnétiques, permettant de résoudre la structure magnétique des matériaux présentant un ordre donné.

#### 3.3.1 Diffraction de neutrons sur poudres

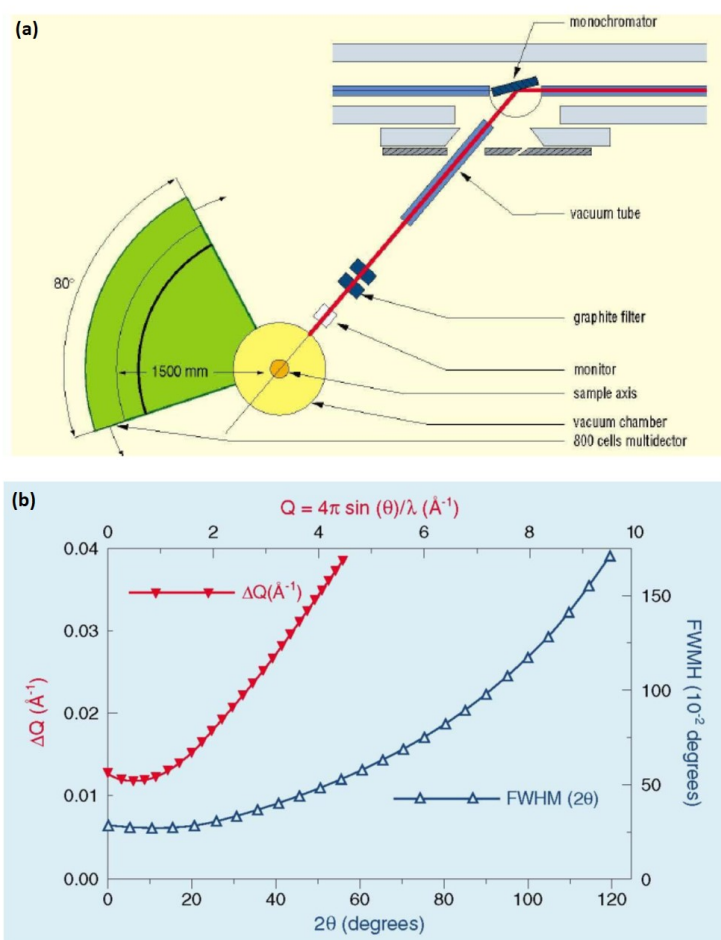
Des mesures de diffraction de neutrons sur poudres ont été réalisées sur les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Nos mesures avaient pour objectif, d'une part, de sonder la mise en ordre magnétique dans ces matériaux tout en déterminant l'influence du dopant sur la structure magnétique des composés substitués ; d'autre part, de déterminer les positions des atomes dans la maille cristalline et, plus précisément, celles des oxygènes au sein des chaînes de spins. Ceci, afin de pouvoir conclure quant à l'impact de la substitution sur les angles de liaison Cu-O1-Cu au sein des chaînes.

##### 3.3.1.1 Le diffractomètre G.4.1

Les études de diffraction de neutrons sur poudre ont été réalisées sur le diffractomètre deux-axes, à neutrons froids, G4.1 du Laboratoire Léon Brillouin en collaboration avec Françoise Damay. Cet instrument est particulièrement adapté à l'étude des structures magnétiques de



composés sous forme de poudre, objectif premier de nos mesures, du fait qu'il présente une très bonne résolution instrumentale à bas angles de diffusion, où le facteur de forme magnétique est le plus important. G.4.1 est muni d'un monochromateur en graphite pyrolytique orienté (002); la longueur d'onde utilisée lors de nos mesures était de  $2.43 \text{ (\AA)}$ . Le détecteur est composé de 800 cellules permettant l'acquisition simultanée de tous les neutrons diffusés, et donc de réaliser l'acquisition d'un diagramme de diffraction, dans une gamme angulaire de diffusion  $2\theta$  de  $80^\circ$ . Nos mesures ont été réalisées dans le domaine  $2\theta = [3 - 83]^\circ$  avec un pas de  $0.1^\circ$  (pas entre les cellules du multidétecteur). Le système de refroidissement utilisé est un cryostat orange standard. Le principe de fonctionnement du diffractomètre G4.1 est schématisé sur la figure 3.6.a et l'évolution de la résolution de l'instrument en fonction du vecteur de diffusion  $Q$  est présenté sur la figure 3.6.b.



**Figure 3.6** (a) Schéma de principe du fonctionnement du diffractomètre à neutrons froids G.4.1. (b) Évolution de la résolution instrumentale de l'appareil en fonction du vecteur de diffusion  $Q$  (<http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/g41-llb.pdf>).

### 3.3.1.2 Étude de la structure magnétique par diffusion de neutrons

L'étude des structures magnétiques par diffusion de neutrons est faite par le suivi des évolutions des nombres et intensités des raies diffractées du composé mesuré en fonction d'un paramètre externe tel que la température, afin de mettre en évidence la transition d'une phase désordonnée vers une phase présentant un ordre magnétique donné. Nous nous intéresserons, dans cette partie, au cas d'une structure antiferromagnétique. En effet, une transition de phase magnétique est attendue dans le composés  $SrCuO_2$  à  $T_N \sim 2K$  du quasi-ordre à longue distance  $1D$  vers un ordre antiferromagnétique.

#### Cas d'une structure antiferromagnétique sondée par diffusion de neutrons

Prenons le cas simple hypothétique d'un ordre antiferromagnétique tridimensionnel à longue portée, colinéaire et commensurable, avec tous les spins des ions magnétiques voisins alignés antiparallèlement, soit une aimantation nette  $M = 0$ . Cette structure magnétique s'additionne à la structure nucléaire du composé ; nous observons alors l'apparition de nouvelles raies suivant un vecteur de propagation  $\vec{q} = \frac{1}{M}\vec{a}^* + \frac{1}{N}\vec{b}^* + \frac{1}{L}\vec{c}^*$ , exprimé en fonction des vecteurs unitaires de l'espace réciproque ( $a^*$ ,  $b^*$ , et  $c^*$ ).  $\vec{q}$  décrit la période magnétique dans les trois directions de l'espace réciproque au moyen des facteurs de modulation de la structure nucléaire  $M$ ,  $N$  et  $L$ .

Dans le cas d'une structure magnétique telle que décrite précédemment, les facteurs  $M$ ,  $N$  et  $L$  valent alors 2, le vecteur de propagation correspondant a pour coordonnées  $q(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . L'ordre antiferromagnétique tridimensionnel ainsi établi, provoque le dédoublement de la maille nucléaire dans les trois directions de l'espace.

Nous pouvons alors réécrire le facteur de diffusion atomique  $f_j$ , en tenant compte de l'interaction dipolaire entre les neutrons et les moments magnétiques des atomes, comme :

$$f = b + \frac{\gamma r_0}{2} f_{mag}(Q) M_{\perp} S \quad (3.15)$$

où :

$b$  : Facteur de forme nucléaire isotrope,

$f_{mag}(Q)$  : Facteur de forme magnétique de l'atome, en fonction de  $Q$ , le vecteur de diffusion, avec :  $\vec{Q} = G + \vec{q}$ .  $G$  : Nœud du réseau réciproque et  $\vec{q}$  : Vecteur de propagation de la structure magnétique,

$r_0$  : Le rayon classique de l'électron libre  $r_0 = 2.810^{-15}cm$  et  $\frac{\gamma r_0}{2} = 0.2710^{-12}cm$  ,

$\gamma$  : Rapport gyromagnétique du neutron  $\gamma = 1.832 s^{-1}T^{-1}$ ,

$M_{\perp}$  : Composante du moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion  $Q$ ,

$S$  : Spin du neutron.

Le facteur de structure magnétique s'écrit alors :

$$F_M(\vec{Q}) = \frac{\gamma r_0}{2} \sum_j f_{mag,j}(\vec{Q}) m_j(\vec{q}) \exp[2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j + \varphi] \quad (3.16)$$

avec :

$m_j$  : Le moment magnétique de l'atome positionné à  $r_j$ ,

$\varphi$  : Déphasage, dans le cas d'une structure magnétique modulée.

Le moment magnétique s'écrit alors :

$$\vec{m} = \vec{g} \vec{J} \mu_B \quad (3.17)$$

où :

$\mu_B$  : Le magnéton de Bohr ,

$g$  : Facteur de Landé,

$J$  : Le moment angulaire total de couplage spin orbite :  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,

$L$  : Moment orbitalaire,

$S$  : Moment du spin,

Pour les ions de métaux de transition 3d, les électrons se situent sur les couches électroniques externes. Sous l'influence du champ cristallin, le moment orbital vaut 0 et le moment total provient alors essentiellement du spin :  $\vec{J} = \vec{S}$  , avec  $g \sim 2$  valeur adoptée pour l'électron libre, et :  $\vec{m} = 2S(S+1)\mu_B$

L'intensité diffractée est donc exprimée en fonction des facteurs de structures magnétiques et nucléaire comme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = F_N F_N^* + \vec{P}_i (F_N^* \vec{F}_M + F_N \vec{F}_M^*) + F_M \vec{F}_M^* + i \vec{P}_i (F_M^* \wedge F_M) \quad (3.18)$$

où :

$iP$  : Polarisation du faisceau de neutrons incidents. Dans le cas d'un faisceau non polarisé, l'intensité est alors écrite comme :

$$I = F_N^2 + F_M^2 \quad (3.19)$$

### 3.3.1.3 Études de diffraction menées sur les poudres de $SrCuO_2$ pur et dopé par du $Mg$ ou du $La$

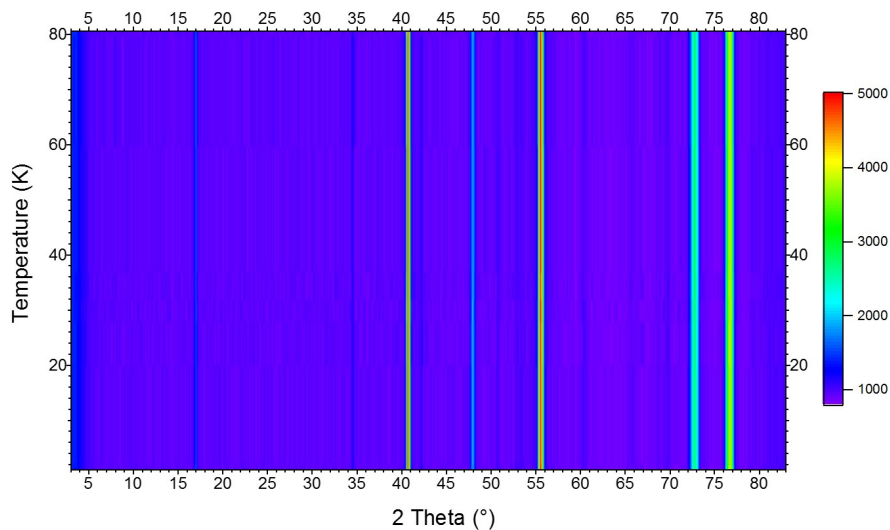
Des diffractogrammes des composés  $SrCuO_2$  pur et dopés par du  $Mg^{2+}$  ou du  $La^{3+}$  ont été collectés à des températures de 1.5K, 20K, 28K, 32K, 37K, 60K et 80K ; une mesure à 2K a également été réalisée pour le composé pur. Comme dans le cas des mesures de diffraction de rayons X sur le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , ces températures d'étude ont été choisies afin d'encadrer le domaine de température où le pic de conduction thermique émerge dans le

composé  $SrCuO_2$  pur [50]. Ceci, afin que les changements des paramètres structuraux, mis en évidence, puissent être corroborés aux mesures de conduction thermique réalisées sur ces mêmes composés.

Des mesures de chaleur spécifique et de diffraction de neutrons sur un monocristal de composition  $SrCuO_2$ , réalisées par *Matsuda et al.*, et *Zaliznyak et al.*, [96, 95] mettent en évidence l'établissement d'un ordre magnétique statique en dessous de  $T = 5K$ , puis une transition vers un ordre antiferromagnétique en dessous de 2K. Nos mesures avaient donc pour objectif de caractériser la structure magnétique des composés étudiés et l'influence du dopant sur celle-ci.

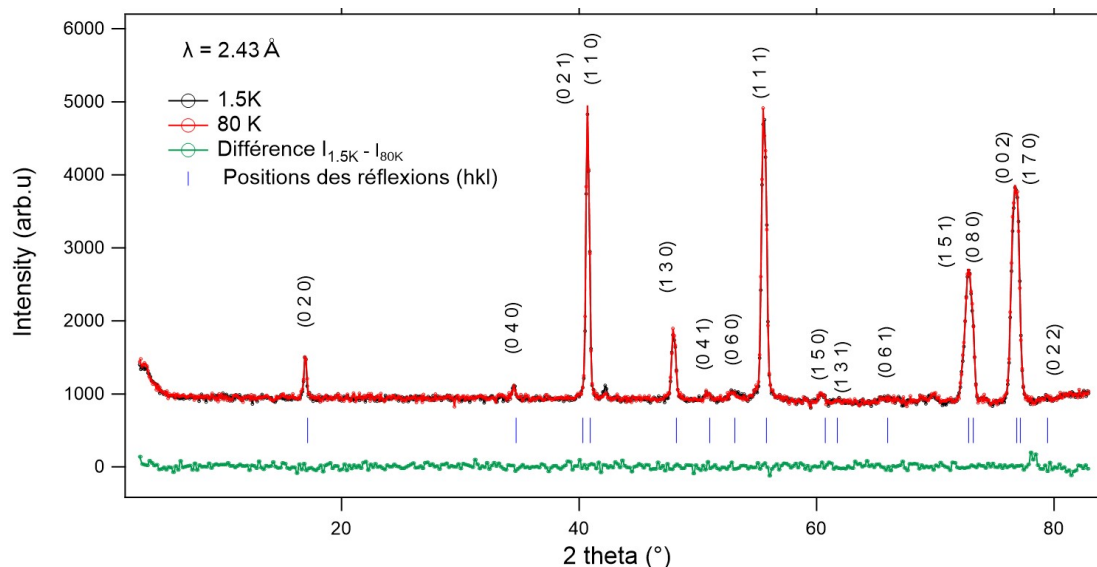
Toutes nos mesures ont été réalisées sur des poudres de monocristaux broyés, afin de nous affranchir de toutes contributions magnétiques provenant de la phase parasite  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , formée lors de la synthèse de  $SrCuO_2$ , à l'état solide. Les poudres mesurées ont été introduites dans des tubes capillaires en vanadium, ce dernier élément possédant une longueur de diffusion de neutrons de 0.38 fm, la faible épaisseur du porte-échantillon présente une contribution négligeable aux intensités diffractées par les poudres. Les masses de composés utilisées sont de 1 à 2g, du fait que l'intensité diffractée est proportionnelle à la quantité de matière qui doit être comprise entre 1 et 5g environ.

Les diffractogrammes obtenus pour le composé pur  $SrCuO_2$  ont été concaténés, la carte d'intensités résultantes est montrée par la figure 3.7. Nos mesures de l'évolution de la structure nucléaire en fonction de la température ne font apparaître aucune raie de Bragg magnétique supplémentaire à la structure nucléaire, lorsque nous abaissons la température de 80K à 1.5K. De même, aucune évolution des intensités intégrées des raies ou de leurs largeurs à mi-hauteur n'est constatée dans le composé pur ou dans les composés dopés, en fonction de la température.



**Figure 3.7** Carte en fausses couleurs de l'évolution des intensités des réflexions collectées sur les diagrammes de diffraction du composé  $SrCuO_2$ . Les mesures ont été réalisées sur le diffractomètre G.4.1. à 1.35K, 2K, 20K, 28K, 32K, 37K, 60K et 80K.

Un exemple de résultat typique pour les diagrammes calculés à partir des affinements de structure est donné sur la figure 3.8. Le résultat présenté correspond au composé  $SrCuO_2$ , pour une mesure réalisée à 1.5K. Les résultats des affinements des paramètres de maille aux températures de mesure sont donnés dans les tableaux 3.10, 3.11, et 3.12 pour, respectivement, les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .



**Figure 3.8** Diagrammes de diffraction collectés pour le composé  $SrCuO_2$  à  $T=1.5$  (en noir) et 80K (en rouge), sur le diffractomètre à neutrons froids G.4.1. La différence entre les deux diffractogrammes (en vert) montre l'absence de tous pics de Bragg magnétiques supplémentaires. Les marqueurs bleus indiquent les positions des réflexions de Bragg, calculées pour la structure nucléaire du composé.

Température (K)	$SrCuO_2$				
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Volume ( $\text{Å}^3$ )	$\chi^2$
<b>1.35</b>	3.5556(16)	16.32249(40)	3.9139(7)	227.14(19)	5.53
<b>2</b>	3.5569(17)	16.3289(44)	3.9133(8)	227.25(21)	5.90
<b>20</b>	3.5572(17)	16.3295(43)	3.9134(8)	227.31(21)	5.71
<b>28</b>	3.5562(18)	16.3273(44)	3.9138(8)	227.24(22)	6.07
<b>32</b>	3.5557(17)	16.3255(44)	3.9138(8)	227.19(21)	6.19
<b>37</b>	3.5556(16)	16.3261(42)	3.9138(7)	227.19(20)	5.70
<b>60</b>	3.5581(18)	16.3260(47)	3.9140(9)	227.36(23)	6.44
<b>80</b>	3.5560(17)	16.3252(43)	3.9143(8)	227.23(21)	6.27

**Table 3.10** Paramètres de maille du composé  $SrCuO_2$  extraits à partir affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé, collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à  $T=1.35\text{K}$ , 2K, 20K, 28K, 32K, 60K et 80K.

Température (K)	$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$				
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Volume ( $\text{Å}^3$ )	$\chi^2$
1.35	3.5599(2)	16.3263(6)	3.9132(1)	227.43(2)	6.05
20	3.5590(2)	16.3245(6)	3.9137(1)	227.38(2)	7.85
28	3.5587(2)	16.3243(6)	3.9137(1)	227.35(2)	7.51
32	3.5589(2)	16.3244(6)	3.9138(1)	227.37(2)	7.85
37	3.5589(2)	16.3242(6)	3.9137(1)	227.37(2)	8.26
60	3.5591(2)	16.3240(7)	3.9137(1)	227.38(2)	8.46
80	3.5591(3)	16.3225(6)	3.9137(1)	227.36(3)	8.05

**Table 3.11** Paramètres de maille du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  extraits à partir affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé, collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35K, 20K, 28K, 32K, 60K et 80K.

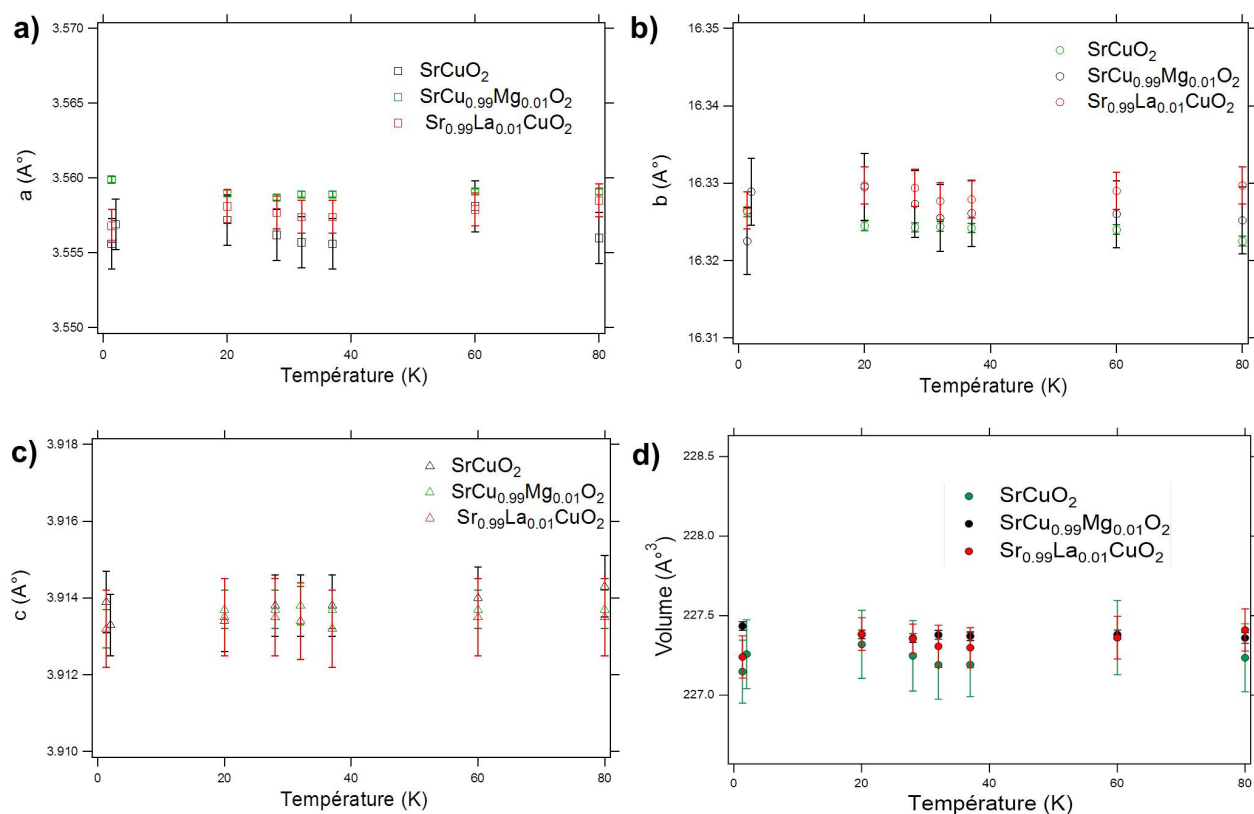
Température (K)	$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$				
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Volume ( $\text{Å}^3$ )	$\chi^2$
1.35	3.5568(11)	16.3265(24)	3.9132(5)	227.24(13)	7.72
20	3.5581(10)	16.3297(24)	3.9135(1)	227.38(10)	5.99
28	3.5577(9)	16.3294(23)	3.9135(5)	227.35(9)	5.69
32	3.5574(11)	16.3277(24)	3.9134(5)	227.30(13)	6.56
37	3.5574(10)	16.3279(24)	3.9132(5)	227.29(12)	6.23
60	3.5579(11)	16.3290(25)	3.9135(5)	227.36(13)	6.51
80	3.5585(11)	16.3297(24)	3.9135(5)	227.41(13)	6.80

**Table 3.12** Paramètres de maille du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , extraits à partir affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé, collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35, 20, 28, 32, 60 et 80K.

### — Discussion des résultats des affinements des paramètres de maille

Les paramètres  $a$ ,  $b$ , et  $c$  extraits des affinements de structures des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et  $La_{0.01}Sr_{0.99}CuO_2$ , sont comparables, dans la gamme de température de mesure, dans la limite des barres d'erreurs. Ces résultats vont de pair avec les mesures de diffraction de rayons X à 300K, qui montrent, pour un taux de dopage de 1%, l'absence d'une quelconque influence du dopant sur les dimensions et donc sur le volume de la maille cristalline. La figure 3.9 résume les résultats obtenus pour l'évolution des paramètres de maille des poudres des compositions précédentes aux températures de mesure correspondantes.

Les résultats des affinements des coordonnées ( $y$ ) de l'ensemble des atomes Sr, Cu et O, ainsi que leurs facteurs d'agitations thermiques sont présentés dans les tableaux 3.13, 3.14, et 3.15 pour, respectivement, les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et  $La_{0.01}Sr_{0.99}CuO_2$ .



**Figure 3.9** Évolution des paramètres de maille (a)  $a$ , (b)  $b$  (c)  $c$  et (d) le volume de la maille cristalline en fonction de la température et de la nature de la substitution dans les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Extraits à partir des affinements de structures réalisés sur les diffractogrammes collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1.

### — Discussion des résultats des affinements des positions atomiques

Les positions atomiques des ions  $Sr^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ , extraites des affinements de structure des trois composés étudiés, possèdent des valeurs relativement proches des valeurs rapportées dans la littérature pour le composé pur  $SrCuO_2$  [82, 85]. Les positions atomiques des deux types d'ions oxygène ont également pu être affinées et montrent un bon accord avec les valeurs données dans la littérature [85, 82]. Du fait de l'invariance des paramètres structuraux des composés substitués en comparaison avec les composés purs, les angles de liaisons Cu-O1-Cu, au sein des chaînes de spins, sont conservés avec  $Cu - O1 - Cu \sim 175.3^\circ$ . Cependant, cette dernière conclusion ne représente qu'une première approximation de la description de la géométrie des chaînes de spins. En effet, comme énoncé précédemment, le diffractomètre G.4.1. bénéficie d'une très bonne résolution instrumentale à basse valeur de  $Q$ , ce qui est particulièrement adapté à l'étude des structures magnétiques. Toutefois, les changements de structure attendus étant "subtils" pour les taux de dopage employés, une détermination précise des paramètres structuraux n'est en pratique pas possible sur G.4.1 du fait que l'étude est réalisée dans une gamme de  $2\theta$  assez restreinte, et que la résolution instrumentale est décroissante à mesure que les valeurs du vecteur de diffusion  $Q$  croît (*cf.* Fig. 3.6).

Température (K)	<i>SrCuO<sub>2</sub></i>							
	<i>Sr</i>		<i>Cu</i>		<i>O1</i>		<i>O2</i>	
	x=0 ; z=0.25	Beq (Å <sup>2</sup> )	x=0 ; z=0.25	Beq (Å <sup>2</sup> )	x=0 ; z=0.25	Beq (Å <sup>2</sup> )	x=0 ; z=0.25	Beq (Å <sup>2</sup> )
	y		y		y		y	
1.35	0.3318(6)	0.28(4)	0.0596(17)	0.32(2)	0.9464(15)	0.51(4)	0.1782(30)	0.52(1)
2	0.3310(7)	0.29(5)	0.0595(18)	0.32(2)	0.9465(16)	0.51(4)	0.17807(32)	0.55(1)
20	0.3314(7)	0.29(4)	0.0594(17)	0.33(2)	0.9465(15)	0.53(5)	0.1788(30)	0.53(1)
28	0.3312(7)	0.32(4)	0.0592(18)	0.32(2)	0.9470(16)	0.53(4)	0.1775(32)	0.54(2)
32	0.3315(7)	0.32(4)	0.0593(19)	0.33(2)	0.9458(17)	0.54(5)	0.1776(32)	0.54(1)
37	0.3312(6)	0.34(2)	0.0595(17)	0.35(3)	0.9466(15)	0.54(5)	0.17862(30)	0.55(2)
60	0.3309(7)	0.34(3)	0.0591(19)	0.35(3)	0.9468(16)	0.55(4)	0.17855(32)	0.56(2)
80	0.3317(6)	0.35(3)	0.0595(19)	0.35(2)	0.9466(16)	0.55(5)	0.1776(32)	0.57(2)

**Table 3.13** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique associés, résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé *SrCuO<sub>2</sub>*, collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35, 2, 20, 28, 37, 60, et 80K.



Température (K)	$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$											
	Sr			Cu/Mg			O1			O2		
	x=0; z=0.25			x=0; z=0.25			x=0; z=0.25			x=0; z=0.25		
	y	Beq ( $\text{Å}^2$ )	y	Beq ( $\text{Å}^2$ )	y	Beq ( $\text{Å}^2$ )	y	Beq ( $\text{Å}^2$ )	y	Beq ( $\text{Å}^2$ )	y	Beq ( $\text{Å}^2$ )
1.35	0.3310(1)	0.28(2)	0.0598(5)	0.35(2)	0.9467(10)	0.52(4)	0.1770(10)	0.62(3)				
20	0.3309(1)	0.31(2)	0.0591(15)	0.33(3)	0.9451(11)	0.57(6)	0.1746(11)	0.65(4)				
28	0.3309(1)	0.30(1)	0.0599(16)	0.35(2)	0.9447(12)	0.54(5)	0.1742(11)	0.63(3)				
32	0.3319(1)	0.29(1)	0.0592(15)	0.38(2)	0.9439(11)	0.50(4)	0.1743(11)	0.61(3)				
37	0.3309(1)	0.30(1)	0.0591(5)	0.36(2)	0.9444(12)	0.54(5)	0.1733(11)	0.64(4)				
60	0.3309(1)	0.30(1)	0.0592(5)	0.35(3)	0.9454(12)	0.54(5)	0.1736(12)	0.65(4)				
80	0.3309(1)	0.32(2)	0.0595(5)	0.33(3)	0.9458(11)	0.59(6)	0.1743(11)	0.70(4)				

**Table 3.14** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique associés, résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35, 20, 28, 37, 60, et 80K.

Température (K)	$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$							
	$Sr/La$		$Cu$		$O1$		$O2$	
	$x=0; z=0.25$	$Beq (\text{Å}^2)$	$x=0; z=0.25$	$Beq (\text{Å}^2)$	$x=0; z=0.25$	$Beq (\text{Å}^2)$	$x=0; z=0.25$	$Beq (\text{Å}^2)$
1.35	y		y		y		y	
	0.3301(12)	0.34 (1)	0.0606(25)	0.37 (3)	0.9511(31)	0.50(4)	0.1810(33)	0.54(4)
20	y		y		y		y	
	0.3301(12)	0.34(1)	0.0610(24)	0.37 (2)	0.9509(29)	0.52(5)	0.1813(31)	0.54(5)
28	y		y		y		y	
	0.3301(11)	0.35(2)	0.0604(23)	0.37(2)	0.9511(28)	0.52(3)	0.1813(30)	0.58(3)
32	y		y		y		y	
	0.3301(12)	0.35(1)	0.0605(25)	0.38(2)	0.9508(31)	0.54(2)	0.1813(32)	0.58(4)
37	y		y		y		y	
	0.3302(12)	0.35(2)	0.0609(24)	0.38(1)	0.9507(30)	0.55(4)	0.18107(31)	0.54(3)
60	y		y		y		y	
	0.3305(12)	0.36(1)	0.0609(25)	0.38(2)	0.9504(30)	0.55(2)	0.18204(32)	0.57(4)
80	y		y		y		y	
	0.3301(13)	0.35(2)	0.0609(25)	0.39(1)	0.9501(32)	0.58(3)	0.1807(33)	0.59(3)

**Table 3.15** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique associés, résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à  $T=1.35, 20, 28, 37, 60$ , et  $80K$ .

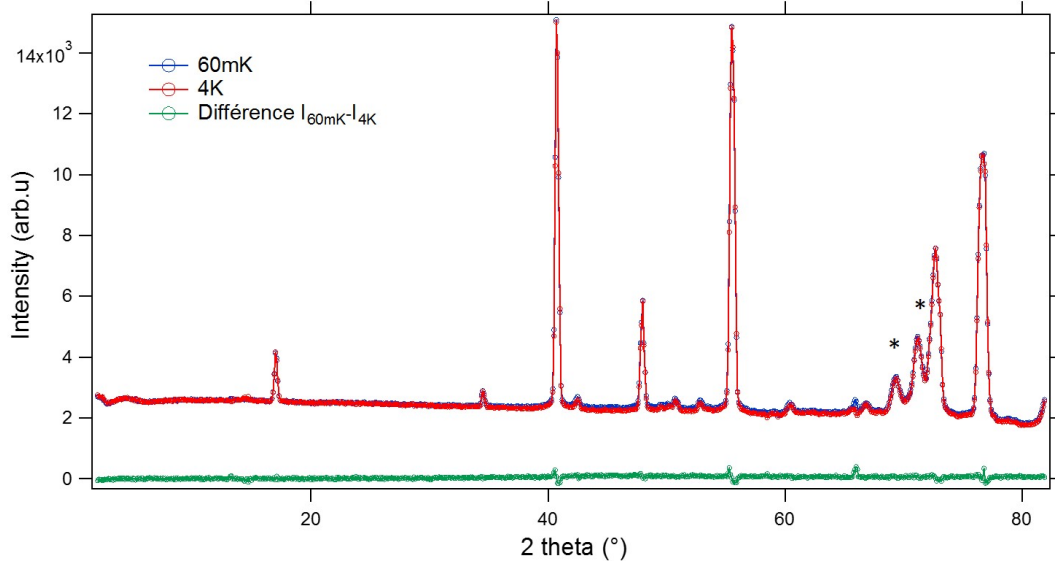
Il est donc nécessaire d'avoir recours à des techniques permettant des déterminations plus précises des paramètres atomiques, telle que la diffraction de neutrons sur monocristal, sur un diffractomètre à neutrons chauds, comme cela sera abordé en section 3.3.2, pour le composé  $La_{0.01}Sr_{0.99}CuO_2$ .

— **Discussion autour de la structure magnétique**

L'absence de transition magnétique dans les composés dopés, dans la gamme de température de mesures, peut être interprétée en utilisant les travaux de *Simutis et al.*, [99]. En effet, les auteurs rapportent des mesures de spectroscopie de muons sur des composés  $SrCuO_2$  dopés par du  $Ni^{2+}$ , avec différentes teneurs allant de 0.25% à 1%. Les résultats montrent que des taux de dopage à hauteur de 0.5% suffisent à supprimer l'ordre magnétique dans les composés  $SrCu_{(1-x)}Ni_xO_2$  correspondants. De plus, les mêmes auteurs rapportent que des taux de dopages plus faibles que 0.5% en  $Ni^{2+}$  déplacent la température de transition magnétique vers des températures plus basses, du fait que le dopage par des impuretés non-magnétiques réduit les longueurs de corrélation spin-spin  $\xi$ , et perturbe donc l'établissement d'un ordre magnétique à longue portée. Un autre paramètre dont il faut tenir compte est les fluctuations quantiques de spins, qui croissent en fonction de la température. Celles-ci trouvent leur origine dans l'interaction magnétique frustrée au sein des chaînes, et sont en compétition avec l'ordre magnétique. Les deux paramètres combinés agissent ainsi en défaveur de l'établissement de l'ordre antiferromagnétique à longue portée. Ces mêmes paramètres peuvent également partiellement expliquer l'absence de transition magnétique dans le composé pur.

En effet, *Zaliznyak et al.*, [96] montrent que les moments magnétiques du  $Cu^{2+}$  au sein des chaînes, se trouvent réduits à  $0.06\mu_B$  dans la phase magnétique ordonnée, probablement dû à la nature frustrée de l'interaction inter-chaînes de superéchange ferromagnétique qui tend à favoriser les fluctuations des moments magnétiques de spins et réduire le moment magnétique moyen porté par les ions  $Cu^{2+}$  dans la phase ordonnée. De même, les auteurs montrent que l'ordre antiferromagnétique n'est pas tout à fait tridimensionnel mais présente un arrangement en couches [a,c], avec un vecteur de propagation magnétique incommensurable (0.5006, 0, 0.5), avec des longueurs de corrélation de  $\xi_c > 200c$  et  $\xi_a = 60(25)a$  suivant les axes cristallographiques, respectivement,  $c$  et  $a$ . La longueur de corrélation suivant  $b$ , elle, n'est que de  $\xi_b = 2.2(3)b$ . Ceci soulève un point supplémentaire très important qui est que les mesures réalisées, lors de ce travail de thèse, ont été effectuées sur des poudres de monocristaux broyés. Les intensités mesurées sont donc moyennées dans les trois directions de l'espace, et étant donnée les différentes longueurs de corrélations magnétiques suivant les trois axes cristallographiques, les conditions de la mise en évidence d'un tel ordre ne sont pas optimales.

Afin de corroborer cette hypothèse, et être certains que la transition magnétique ne se produit pas à plus basse température, nous avons réalisé des mesures à très basse de température, 60 mK, sur le composé  $SrCuO_2$  pur. La mesure a été réalisée en utilisant un circuit de réfrigération à dilution. La poudre du composé a été placée dans une cellule, sous haute pression d'Hélium gazeux de 40 bar, puis scellée avant d'être introduite dans le cryostat.



**Figure 3.10** Diagrammes de diffraction collectés pour le composé  $SrCuO_2$  à  $T=60$  mK (en bleu) et 4K (en rouge), sur le diffractomètre à neutrons froids G.4.1. La différence entre les deux diffractogrammes (en vert) montre l'absence de tous pics de Bragg magnétiques supplémentaires. Les astérisques désignent les pics associés à la diffraction de l'enceinte de refroidissement du cryostat utilisé.

Deux mesures ont été réalisées sur le composé pur à 60 mK et 4K. La différence entre les deux diffractogrammes est donnée sur la figure 3.10. Celle-ci ne fait apparaître aucun pic de Bragg magnétique supplémentaire à la structure nucléaire. Ces résultats suggèrent deux explications possibles pour l'absence de signature de la transition magnétique :

- D'une part, l'amointrissement des moments magnétiques portés par les ions de  $Cu^{2+}$  dans la phase ordonnée, de l'ordre de  $0.06\mu_B/Cu^{2+}$  [96], en dessous de la limite de détection de G4.1 ( $0.1 \mu_B$ ), dû aux fluctuations quantiques de spins.

- D'autre part, la liste des réflexions collectées à bas  $Q$ , où les pics associés à la phase antiferromagnétique sont attendus, consiste en les raies  $(0\ k\ 0)$ , ou des raies  $(h\ k\ l)$  à forte composante  $k$ , comme indiqué sur la figure 3.8. Ainsi, une seconde raison pour laquelle l'ordre antiferromagnétique n'est pas mis en évidence pourrait être que les longueurs de corrélations magnétiques sont différentes dans les trois directions de l'espace, corroborant les résultats de Zaliznyak *et al*, dans [96], à savoir que les longueurs de corrélations suivant l'axe  $b$  ( $\xi_b$ ) sont très faibles comparées aux longueurs de corrélation  $\xi_c$  et  $\xi_a$  dans la phase ordonnée dans  $SrCuO_2$ . Ceci conduit à un élargissement conséquent des raies de diffraction de la phase magnétique ordonnée à basse valeur de  $Q$ , avec : La pleine largeur à mi-hauteur  $FWHM \propto \frac{1}{\xi}$ .

Les expériences de diffraction de neutron sur poudre n'ayant pas permis l'étude de la phase magnétique ordonnée, des mesures de chaleur spécifique, présentées dans le chapitre IV nous permettront, toutefois, de sonder l'impact de la substitution sur la transition antiferromagnétique.

Par ailleurs, afin de nous assurer de l'absence de variations des angles de liaisons Cu-O1-Cu au sein des chaînes de spins, nous avons réalisé une étude approfondie de la structure du composé

$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  par diffraction de neutrons sur monocristal. Ce composé a été choisi du fait que les changements les plus importants liés à la substitution sont attendus pour le cas du dopage par du  $La^{3+}$ , en raison de la substitution mixte hors des chaînes de spins par du  $La^{3+}$  et au sein des chaînes de spins par du  $Cu^+$ . Cette étude fera l'objet de la section suivante.

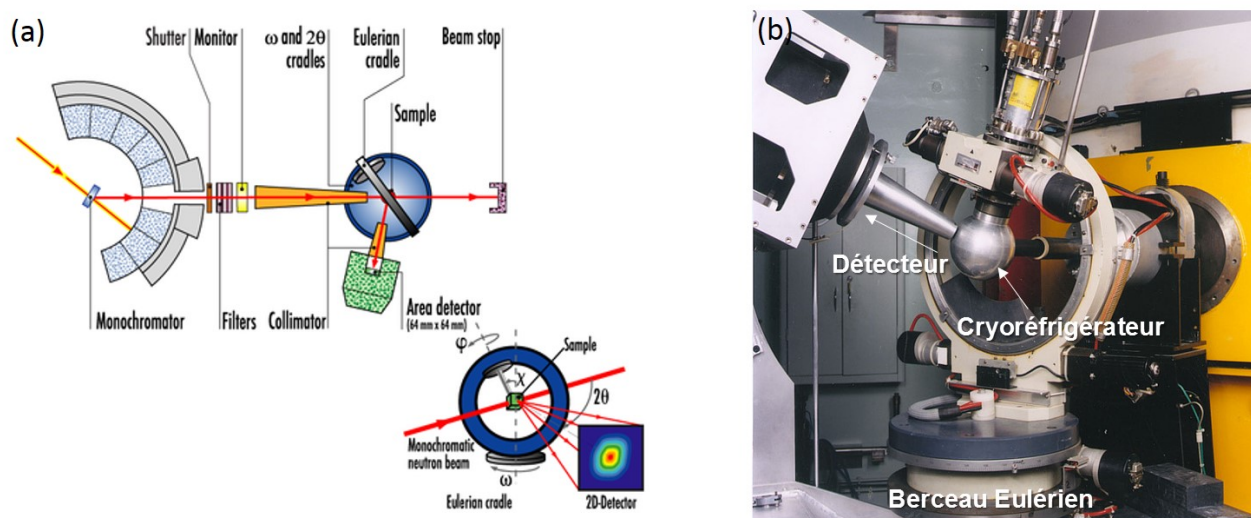
### 3.3.2 Diffraction de neutrons sur monocristal

#### 3.3.2.1 Le diffractomètre D9

Les études de diffraction de neutrons sur monocristal ont été réalisées sur le diffractomètre quatre-cercles à neutrons chauds D9, à l'Institut Laue Langevin en collaboration avec Dr. Oscar Ramon Fabelo Rosa.

Lors des mesures de diffraction, les neutrons incidents sur l'échantillon sont monochromatisés au moyen d'un cristal de Cu (220). Grâce aux très petites longueurs d'ondes accessibles sur cet instrument [0.25-0.85] Å, il est possible de sonder de très faibles variations de positions atomiques, dans la structure cristalline des composés analysés. Ce diffractomètre se trouve donc être particulièrement adapté à nos études puisque les changements attendus dans notre cas, avec un taux de dopage à 1%, sont très faibles.

Dans la géométrie quatre cercles, le porte échantillon est un berceau Eulérien possédant trois degrés de liberté, représentés par les angles de rotations  $\varphi, \omega, \chi$  sur la figure 3.11.a, en plus de l'angle  $2\theta$  du détecteur bidimensionnel.



**Figure 3.11** (a) Principe de fonctionnement du diffractomètre à neutrons chauds D9 et représentation des angles  $\varphi, \omega, \chi$  du berceau Eulérien, dans le repère de l'échantillon. (b) Image de l'environnement de l'échantillon sur le diffractomètre D9 (<https://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d9/description/instrument-layout/>).

L'angle  $\varphi$  correspond à la rotation de l'échantillon autour de lui-même,  $\omega$  à la rotation de tout le berceau Eulérien et  $\chi$  la rotation suivant le cercle du berceau, définie comme  $\chi = 0$  quand l'axe  $\varphi = z$ , l'axe de l'échantillon.

L'échantillon que nous souhaitons étudier est monté sur une épingle en aluminium, collé au moyen de ciment, le tout monté sur le cercle du berceau Eulérien. L'échantillon est ensuite centré dans le faisceau de neutrons (ouverture de  $0.6 \times 0.6 \text{ cm}^2$ ) au moyen d'une caméra.

Le cristal est alors entouré d'une protection cylindrique en aluminium et l'ensemble est disposé dans une enveloppe sphérique en aluminium, les deux séparés par un vide secondaire afin d'optimiser l'isolation thermique de l'échantillon. Le circuit de réfrigération utilisé pour les mesures réalisées à basse températures consiste en un cryoréfrigérateur fonctionnant en circuit fermé (*cf.* Fig. 3.11.b).

Avant toutes mesures, il est nécessaire de repérer trois réflexions, suivant les trois axes cristallographiques de l'échantillon afin d'établir la matrice d'orientation de ce dernier, en fonction des angles  $\varphi, \omega, \chi$ , dans le repère de l'instrument. Pour cela, une simulation des intensités intégrées des réflexions attendues dans le composé est réalisée. La première étape consiste donc à détecter les réflexions sélectionnées, possédant les plus grandes intensités intégrées avec des valeurs de Q faibles. Ce choix de la valeur du vecteur Q permet de réduire le nombre d'indices (h k l) relatifs à des raies pouvant se trouver à des valeurs de  $2\theta$  proches. Le détecteur est donc placé de telle sorte à satisfaire la condition de Bragg. Un scan sur les angles précédents est alors réalisé, de telle sorte à détecter la tache de diffraction associée à la raie recherchée (surface du détecteur  $0.25 \times 0.25^\circ$ ). Cette tâche est ensuite ramenée au centre du détecteur par l'optimisation des valeurs de ces mêmes angles. Les indices (h k l) de la raie et les valeurs ( $\varphi, \omega, \chi$ ) sont ensuite stockées dans la matrice d'orientation. Cette procédure est réitérée pour les trois raies et permet l'établissement de la matrice d'orientation du composé.

Cette première étape peut s'avérer particulièrement compliquée si l'orientation du cristal étudié est inconnue. C'est pourquoi, la connaissance d'au moins une direction cristallographique dans le repère de l'échantillon est nécessaire.

### 3.3.2.2 Étude de diffraction menée sur un monocristal de $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$

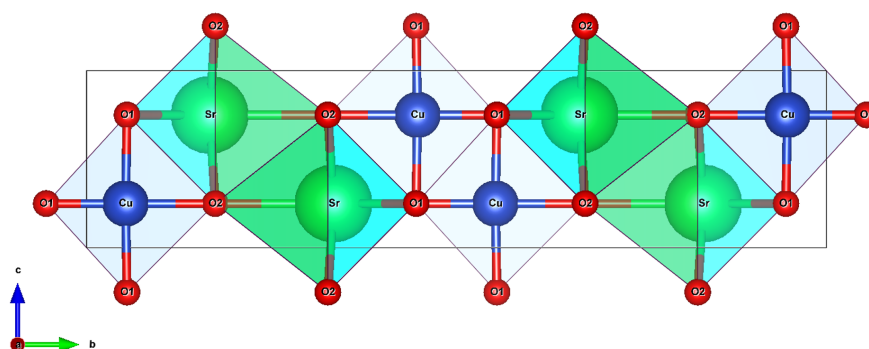
Notre étude a été menée sur un cristal de composition  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Cette composition a été choisie du fait de la substitution conjuguée par du  $La^{3+}$  et du  $Cu^+$  respectivement, sur le site du  $Sr^{2+}$  et du  $Cu^{2+}$  qui devrait exacerber l'impact du dopant pour ce type de substitution. Le cristal étudié avait pour dimensions  $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$ . Nous avons réalisé l'acquisition de 819, 670, 786 et 1198 réflexions à respectivement 20K, 37K, 50K, 80K puis 300K. Comme dans le cas de la diffraction de neutrons sur poudre, ces températures ont été choisies afin de se situer autour du domaine de température où le pic de conduction thermique apparaît.

Les affinements de structures Rietveld ont été réalisés sur les intensités intégrées des raies collectées. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.16 et 3.17.

Comme dans le cas de la diffraction sur poudre, seul le paramètre (y) a été affiné pour les positions atomiques, x et y étant fixés. Les distances Cu-O1 (suivant  $b$  et  $c$ ) sont indiquées sur la figure 3.12.

Température (K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$
20	3,5641(2)	16,3173(1)	3,9122(5)	227,51(4)	2,64
37	3,5632(4)	16,3144 (1)	3,9123(1)	227,42(3)	4,70
50	3,5635(3)	16,3125(2)	3,9119(2)	227,39(3)	2,07
300	3,5756(1)	16,3268(2)	3,9161(1)	228,61(4)	1,18
<b>Coefficients de dilatation thermique (<math>K^{-1}</math>)</b>	$1.1510^{-5}$	$2.1010^{-6}$	$3.5510^{-6}$		

**Table 3.16** Paramètres de maille du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  déterminés par diffraction de neutrons sur monocristal, sur le diffractomètre à neutrons chauds D9, à T=20K, 28K, 50K, et 300 K.



**Figure 3.12** Projection dans le plan  $[b,c]$  de la structure nucléaire du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  indiquant les positions des atomes de Sr, Cu, O1 et O2, dans la maille cristalline.

### 3.3.2.3 Discussion

Les résultats de nos affinements de structure montrent une bonne concordance entre les intensités intégrées calculées et mesurées (*cf.* Tab. 3.16). Les résultats issus des affinements de structures montrent que la structure cristalline du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  reste inchangée, en fonction de la température. De même, nous noterons une bonne concordance entre les paramètres de maille et les positions atomiques obtenues et celles rapportées dans littérature pour le composé pur  $SrCuO_2$  [82, 85]. Une augmentation des paramètres de maille et des facteurs d'agitation thermiques isotropes est mise en évidence, lorsque la température augmente, exprimant la dilatation thermique de la maille. Les coefficients de dilatation thermiques suivant les directions  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont en accord avec ceux précédemment calculés à partir des expériences de diffraction X donnés sur le tableau 3.7.

De même, nous mettons en évidence un raccourcissement de la distance Cu-O2, suivant l'axe  $b$ , passant de  $1.93\text{Å}$  à  $1.92\text{Å}$ , respectivement, dans les composés pur et dopé au  $La^{3+}$  [85] et aucune évolution des deux distances Cu-O1. L'atome d'oxygène O2 étant lié à l'atome de Sr/La, nous pouvons en conclure que les changements observés sont la conséquence de la

substitution. En effet, le rayon ionique du  $La^{3+}$  en coordinence (7) est inférieur à celui du  $Sr^{2+}$ , (1.24 Å contre 1.35 Å)[124], le dopage par du  $La^{3+}$  peut, localement, engendrer la contraction de la liaison Cu-O2. De plus, la contraction de la liaison Cu-O2 pourrait s'accompagner d'un changement des angles Cu-O1-Cu dans les plans  $CuO_4$ , au voisinage directe de l'impureté.

	T (K)	y	Beq (Å <sup>2</sup> )
<b>Positions atomiques</b>			
<b>Sr/La</b> (x=0 ; z=0.25) Occ : 0.99 Sr/0.01 La	<b>20</b>	0.3308(9)	0.37(1)
	<b>37</b>	0.3307(1)	0.34(1)
	<b>50</b>	0.3306(1)	0.39(1)
	<b>300</b>	0.3306(9)	0.67(1)
<b>Cu</b> (x=0 ; z=0.25) Occ : 1	<b>20</b>	0.0609(1)	0.35(1)
	<b>37</b>	0.0611(1)	0.33(1)
	<b>50</b>	0.0611(1)	0.38(1)
	<b>300</b>	0.0610(1)	0.63(7)
<b>O1</b> (x=0 ; z=0.25) Occ : 1	<b>20</b>	0.9441(1)	0.51(1)
	<b>37</b>	0.9442(2)	0.56(1)
	<b>50</b>	0.944(1)	0.45(1)
	<b>300</b>	0.9446(1)	0.84(1)
<b>O2</b> (x=0 ; z=0.25) Occ : 1	<b>20</b>	0.1787(1)	0.51(1)
	<b>37</b>	0.1788(1)	0.49(1)
	<b>50</b>	0.1791(1)	0.51(1)
	<b>300</b>	0.1788(1)	0.76(1)
<b>Angles de liaisons Cu-O1-Cu</b>			
<b>Cu-O1-Cu (°)</b> suivant <i>c</i>	<b>20</b>	175.1(2)	
	<b>37</b>	174.9(3)	
	<b>50</b>	174.9(2)	
	<b>300</b>	174.6(2)	
<b>Cu-O1-Cu (°)</b> suivant <i>b</i>	<b>20</b>	92.44(14)	
	<b>37</b>	92.53(15)	
	<b>50</b>	92.53(14)	
	<b>300</b>	92.69(13)	
<b>Distances interatomiques Cu-O</b>			
<b>Cu-O1 (suivant <i>c</i>)</b> (Å)	<b>20</b>	1.957(1)	
	<b>37</b>	1.958(2)	
	<b>50</b>	1.958(1)	
	<b>300</b>	1.960(1)	
<b>Cu-O1 (suivant <i>b</i>)</b> (Å)	<b>20</b>	1.905(3)	
	<b>37</b>	1.906(3)	
	<b>50</b>	1.907(3)	
	<b>300</b>	1.901(3)	
<b>Cu-O2 (suivant <i>b</i>)</b> (Å)	<b>20</b>	1.923(3)	
	<b>37</b>	1.922(3)	
	<b>50</b>	1.926(3)	
	<b>300</b>	1.923(2)	

**Table 3.17** Positions atomiques, facteurs d'agitation thermiques, angles de liaisons Cu-O1-Cu et distances interatomiques Cu-O, résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les intensités intégrées des raies collectées sur le diffractomètre à neutrons chauds D9 , à T=20K, 28K, 50K, et 300 K pour le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ ,



En effet, la création de  $Cu^+$  au sein des chaînes, comme cela est indiqué par les mesures de conductivité optique (*cf.* Annexe 2) et sera corroboré par les mesures de diffusion inélastique de neutrons au chapitre V, devrait induire des variations des angles Cu-O1-Cu, localement, assez importantes, du fait que le  $Cu^+$  portant des orbitales  $3d^{10}$  pleines, est plus stable en configuration tétraédrique, lorsqu'il est coordonné (4) [158]. Notre étude ne nous a pas permis de démontrer un tel changement de la géométrie des chaînes de spins, dans la limite des barres d'erreur des affinements de structure, la valeur rapportée dans la littérature pour les angles Cu-O1-Cu étant de  $174.9$  (3)°. L'absence de variation de la moyenne des angles Cu-O1-Cu peut être due soit à un taux de dopage faible et au caractère très local de ces distorsions des chaînes, soit à la conservation de la géométrie plan carré autour du  $Cu^+$ .

Bien que les impacts constatés du dopage de  $SrCuO_2$  par du  $La^{3+}$  soient subtils, l'effet attendu sur les propriétés physiques de ce composé est important du fait de l'effet conjugué de la substitution sur les deux sites du  $Sr^{2+}$  et du  $Cu^{2+}$ . Les mesures de caractérisation magnétiques et thermiques au chapitre IV corroborent cette hypothèse.

L'absence d'impact mesurable sur la géométrie des chaînes de spins dans le cas du dopage par du  $La^{3+}$  nous permet de nous attendre à l'absence de variations mesurables des angles de liaisons Cu-O1-Cu dans les composés où la substitution est purement réalisée sur le site du  $Cu^{2+}$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Pd^{2+}$ ). Cependant, il ne peut être exclu que lors de la substitution par du  $Zn^{2+}$  (ion  $3d^{10}$ ), le dopant puisse modifier de manière très locale son environnement direct au sein des chaînes (plan carré  $\rightarrow$  tétraédrique), de manière similaire au dopage par du  $Cu^+$ .

Enfin, comme dans le cas des mesures de DRX en fonction de la température, nous observons une augmentation des intensités intégrées des raies (0 k 0) ou (h k l) avec une composante k majoritaire. Cette augmentation d'intensité est associée, comme dans le cas précédent, à un développement de l'orientation préférentielle suivant la direction  $b$ , probablement due à une recristallisation et homogénéisation du monocristal lors du chauffage.

#### — Discussion des mesures réalisées sur le composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$

Nos mesures de diffraction de rayons X, de diffraction de neutrons sur poudres et sur monocristal, nous ont permis de réaliser une caractérisation complète de la structure cristalline du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Les résultats obtenus montrent un bon accord pour ce qui est des paramètres de maille et des coefficients de dilatation thermique extraits par les différentes techniques, en supposant une évolution linéaire des dimensions de la maille cristallographique en fonction de la température, entre 80K et 300K. La dilatation thermique constatée suivant  $a$  est plus significative que celles calculées suivant les deux autres axes cristallographiques.

Les résultats obtenus par les différentes techniques, pour les positions atomiques dans le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , sont concordants dans l'ensemble. Par ailleurs, étant donné les différents degrés de sensibilités des trois techniques employées, les changements subtils au sein des chaînes n'ont pu être mis en évidence que par diffraction de neutrons sur monocristal (contraction des distances Cu-O2). La diffraction de rayons X et de neutrons sur poudre présentant les limitations suivantes :

- La faible sensibilité aux atomes d'oxygène dans le cas des rayons X,
- La gamme restreinte de mesures en  $2\theta$ , dans le cas de la diffraction de neutrons sur poudre, qui ne permet pas d'atteindre des valeurs de vecteur de diffusion  $Q$  élevées et donc de sonder les faibles variations de la structure cristalline.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les caractérisations structurales réalisées sur les monocristaux du composé à double chaînes de spins  $SrCuO_2$ , pur et substitué :  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ , avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}$ , et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ ; ainsi que du composé parent à simples chaînes de spins  $Sr_2CuO_3$  pur et substitué :  $SrCu_{(1-x)}Ni_xO_2$ , avec  $x=0.01$  ou  $0.02$ . Les caractérisations structurales ont été effectuées par diffraction de rayons X et diffraction de neutrons sur poudre et par diffraction de neutrons sur monocristal afin de sonder l'impact de la substitution sur les paramètres structuraux des deux cuprates.

— Impact de la substitution sur les paramètres structuraux

- Nos mesures de diffraction de rayons X ont montré l'absence de variations des paramètres structuraux dans l'ensemble des composés substitués en comparaison avec les composés purs  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , exception faite, du cristal  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ , où une légère augmentation du paramètre de maille  $a$  est mise en évidence.
- Nos mesures de diffraction de neutrons sur poudre avaient pour objectif de déterminer les positions atomiques des ions oxygènes dans la structure cristalline de nos composés. Les affinements de structures réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  montrent que la température et la présence de dopants n'ont pas d'influence sur la structure cristalline des trois matériaux.
- Les expériences de diffraction de neutrons sur monocristal et les mesures de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , réalisées en faisant varier la température, ont révélé des coefficients de dilatation thermique comparables de la maille cristalline. Les mesures de diffraction de neutrons sur monocristal montrent une contraction des distances Cu-O2. Ces changements, bien que subtils, nous permettent de nous attendre à des impacts, *a priori*, plus marqués lors de la substitution par du  $La^{3+}$  sur les propriétés physiques de ce composé. Ceci est dû à la substitution conjuguée hors des chaînes par du  $La^{3+}$  et dans les chaînes par du  $Cu^{+}$ .

— Impact de la substitution sur la transition magnétique dans le composé pur et les composés dopés

Les expériences de diffraction de neutrons sur poudres, menées sur les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  ne nous ont pas permis de mettre en évidence la transition magnétique 1D-ordre à longue portée attendue dans ces matériaux, aussi bien dans le composé pur que dans ceux substitués. L'absence de la signature de la transition magnétique

est associé à la présence d'une interaction frustrée au sein des chaînes de spins qui induit des fluctuations de spins, amoindrissant le moment magnétiques portés par les ions de  $Cu^{2+}$ , dans la phase ordonnée. De même, l'ordre magnétique dans  $SrCuO_2$  a antérieurement été décrit comme une structure magnétique en couches, avec de grandes longueurs de corrélation dans les plans (h 0 l), et des longueurs de corrélation très faibles suivant l'axe  $b$ . Ce paramètre joue en la défaveur de la mise en évidence de cet ordre magnétique du fait que les raies de diffraction magnétique à bas angles sont majoritairement des raies (0 k 0).

Enfin, les résultats de nos caractérisations structurales montrent l'absence d'une influence mesurable du dopant lorsqu'il est incorporé à hauteur de 1-2%, au sein de la structure cristalline des deux cuprates à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Cette information constitue un élément fondamental pour l'interprétation des propriétés physiques mesurées dans les composés dopés comme étant dues à la nature du dopant et non à une variation des angles de liaison Cu-O-Cu au sein des chaînes de spins.

L'impact du dopant sur les propriétés physiques des deux cuprates à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  sera sondé par la mesure de leurs propriétés magnétiques et thermiques. Ces mesures feront l'objet du chapitre IV.



## Chapter 4

# Caractérisations magnétiques et thermiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Caractérisations magnétiques des composés <math>SrCuO_2</math> et <math>Sr_2CuO_3</math> purs et dopés</b>	<b>140</b>
4.1.1	Susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés	140
4.1.2	Résonance magnétique nucléaire des matériaux $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ et $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$	160
<b>4.2</b>	<b>Caractérisations thermiques des composés <math>SrCuO_2</math> purs et dopés</b>	<b>167</b>
4.2.1	Théorie de la conduction thermique par les phonons et excitations de spins dans les systèmes isolants 1D	167
4.2.2	Propriétés de conduction thermique des composés $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$	172
4.2.3	Conduction thermique du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	174
4.2.4	Conduction thermique du composé $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$	175
<b>4.3</b>	<b>Mesures de chaleur spécifique dans les matériaux <math>SrCuO_2</math>, <math>SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2</math> avec (<math>M = Mg^{2+}</math> ou <math>Zn^{2+}</math>) et <math>Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2</math></b>	<b>181</b>
4.3.1	Principe de la mesure et conditions expérimentales	181
4.3.2	Chaleur spécifique du composé $SrCuO_2$	183
4.3.3	Étude du dopage par une impureté de spin $S=0$	197
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>199</b>

---

Ce chapitre est divisé en deux parties et traite, respectivement, des propriétés magnétiques et thermiques des cuprates 1D  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs et dopés. Dans la première partie, nous présenterons les résultats des mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec ( $M = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$ ),  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ ,  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec ( $x=0.01$  ou  $0.02$ ). Les signatures de la présence de l'impureté non-magnétique seront discutées. Les résultats des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire conduites sur les composés  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$  seront également présentées et discutées.

La seconde partie de ce chapitre traite des mesures de conduction thermique réalisées sur les composés  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ ,  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ ; les conductions thermiques des deux composés seront présentées et comparées à celle du composé pur. Nous discuterons ensuite les résultats des mesures de chaleur spécifique réalisées avec ou sans l'application de champ magnétique, pour l'étude de la transition du régime 1D vers la phase magnétique ordonnée, rapportée dans  $SrCuO_2$ , et l'impact des dopants sur l'établissement de l'ordre à longue portée dans les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec ( $M = Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

---

## 4.1 Caractérisations magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés

### 4.1.1 Susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés

#### 4.1.1.1 Principe de la technique expérimentale

Des mesures de susceptibilité magnétique statique ont été conduites sur l'ensemble des monocristaux des cuprates à chaînes de spins de compositions :  $SrCuO_2$ ,  $Sr_2CuO_3$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec ( $M = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$ ),  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ ,  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec ( $x=0.01$  ou  $0.02$ ). Toutes les mesures ont été réalisées dans un magnétomètre à SQUID de la compagnie Quantum Design MPMS. Le principe de fonctionnement du magnétomètre à SQUID consiste à introduire l'échantillon possédant de faibles dimensions (quelques  $mm^3$ ), supposé ponctuel, au centre d'une bobine supraconductrice. La détection se fait au moyen de deux bobines de détection couplées à un SQUID, boucle supraconductrice fermée par deux jonctions Josephson opposées et sensible aux faibles variations de flux magnétique. L'échantillon est soumis à un champ magnétique statique et déplacé le long des boucles de la bobine. Le flux magnétique créé au sein de l'échantillon induit un courant dans chaque boucle de la bobine, dépendant de la position de ce dernier. Le courant total mesuré est alors converti en tension et permet la détermination du moment magnétique de l'échantillon et donc de sa susceptibilité magnétique  $\chi$ , avec :

$$\chi = \left( \frac{dM}{dH} \right)_T \quad (4.1)$$

où :

$M$  : Correspond à l'aimantation ou moment magnétique mesuré en (emu/mol),

$H$  : Le champ magnétique appliqué en (A/m) ou T.

Les échantillons préalablement pesés et orientés par diffraction LAUE sont disposés sur une languette en papier, puis collés au moyen de ruban adhésif en polyimide de type Kapton, résistant à basse température et dépourvu d'une quelconque contribution au signal magnétique. L'ensemble échantillon + languette est alors introduit dans une paille en plastique, montée sur une tige, qui en permet l'introduction dans le SQUID, et la translation pendant la mesure.

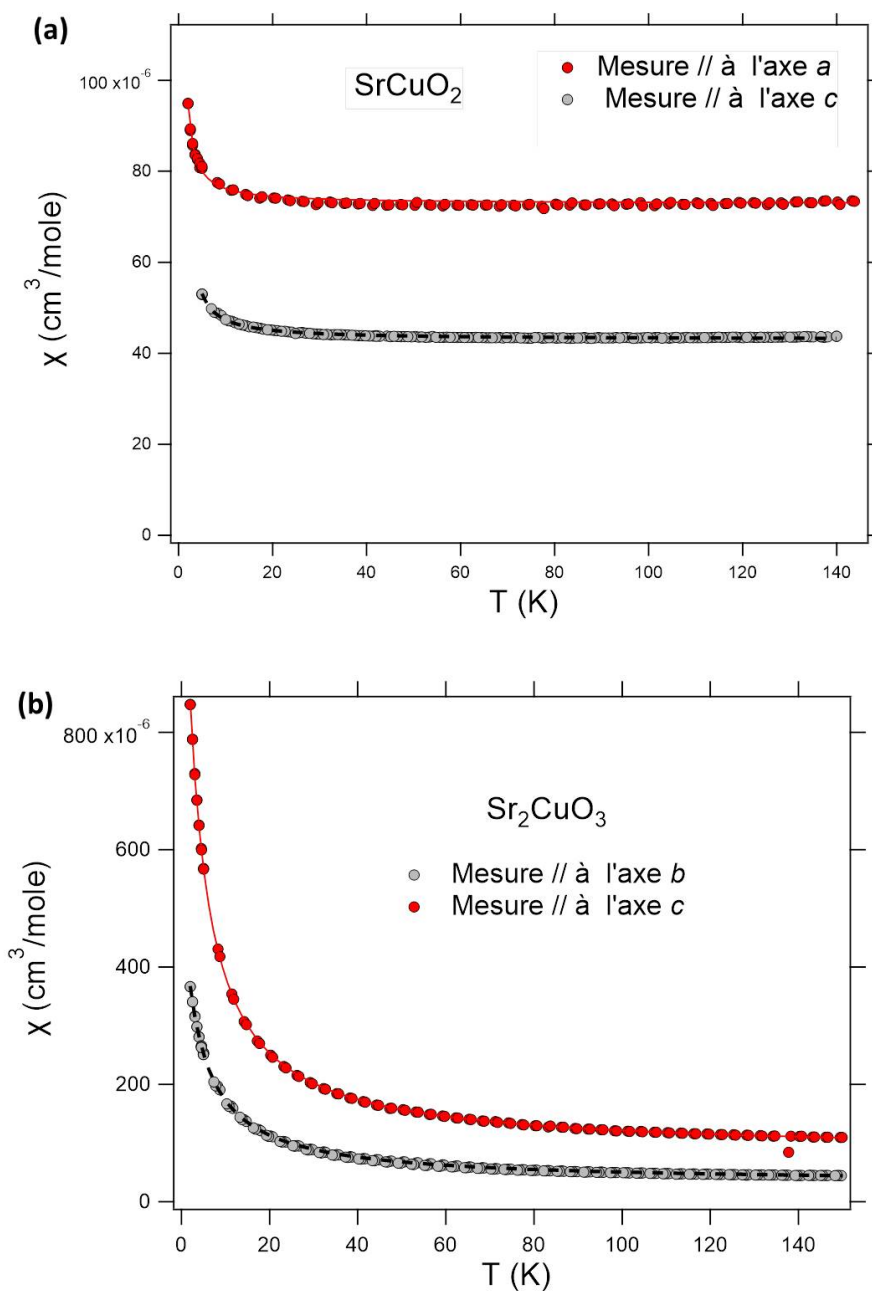
Une fois les échantillons centrés, leurs susceptibilités magnétiques ont été mesurées sous un champ statique de 1000 Oe (0.1 T) en modes Zéro Field Cooled (ZFC) et Field Cooled (FC) pour vérifier la superposabilité des deux courbes ainsi enregistrées. L'acquisition en mode ZFC consiste à mesurer l'aimantation d'un échantillon que l'on refroidit en fonction de la température, en l'absence de champ magnétique externe. L'acquisition en mode FC consiste, quant à elle, à mesurer l'aimantation de l'échantillon lorsqu'il est soumis à un champ magnétique, en fonction de la température, lorsque ce dernier est refroidi ou réchauffé. Les courbes de susceptibilité magnétique ont été enregistrées entre 2 et 275 K. Toutes les mesures ont été réalisées sur les monocristaux bruts de croissance (sans recuit préalable). Les mesures ont systématiquement été réalisées avec le champ appliqué parallèlement à l'axe des chaînes de spins, où, l'impact du dopant peut être mis en évidence. Pour les composés purs, des mesures supplémentaires ont été effectuées perpendiculairement aux chaînes de spins.

#### 4.1.1.2 Susceptibilités magnétiques des composés purs $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$

Les susceptibilités magnétiques des composés à doubles et simples chaînes de spins, mesurées en fonction de la température dans les directions cristallographiques  $c$  et  $b$ , respectivement, pour  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , c'est à dire dans la direction des chaînes de spins, sont données sur la figure 4.1. Ces courbes sont obtenues en réalisant le rapport entre l'aimantation mesurée et l'intensité du champ magnétique appliqué, rapportées au nombre de moles. Les courbes obtenues pour les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  sont très similaires à celles rapportées par [84, 11, 92, 103, 65].

Le comportement magnétique des deux matériaux, présente :

- Une contribution paramagnétique, à basse température, qui se traduit par un accroissement de la susceptibilité magnétique due à l'augmentation des corrélations magnétiques préalablement à la transition vers le régime ordonné, et aux spins non appariés engendrés par la présence de défauts,



**Figure 4.1** Susceptibilités magnétiques des composés (a) $SrCuO_2$  et (b)  $Sr_2CuO_3$  sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant les directions  $a$  et  $c$ , et  $b$  et  $c$  pour, respectivement,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Les lignes en tirets correspondent aux résultats des fits par l'équation 4.2.



- Un plateau à haute température qui inclut les contributions des chaînes de spins et une composante indépendante de la température qui vaut environ  $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mole}$ . En somme, La susceptibilité magnétique des deux composés à chaînes de spins comporte trois contributions [93, 11, 159, 95], et s'écrit comme :

$$\chi = \chi_{Curie} + \chi_{spins} + \chi_0 \quad (4.2)$$

où :

$\chi_{Curie}$  : Correspond à une contribution paramagnétique de type Curie-Weiss, avec :

$$\chi_{Curie} = nN_A \frac{(g\mu_B)^2}{4k_B} \frac{1}{T - \theta_{CW}} = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (4.3)$$

et :

$C$  : Constante de Curie, avec :  $C = nN_A \frac{(g\mu_B)^2}{4k_B}$ ,

$\theta_{CW}$  : Température de *Curie-Weiss*,

$g$  : Facteur de Landé pour le spin du cuivre,  $g = 2.1$ [29],

$\mu_B$  : Magnéton de Bohr,

$n_s$  : Nombre de chaînes par unité d'aire, perpendiculairement à la direction des chaînes de spins avec :  $n_s = \frac{4}{ab}$  dans le cas du composé  $SrCuO_2$ [50]

$N_A$  : Nombre d'Avogadro.

Dans l'expression 4.2, la contribution paramagnétique de *type* Curie-Weiss est uniquement due aux impuretés présentes dans le système [159] et domine la partie à basse température de la susceptibilité magnétique, contrairement à ce qui est attendu pour une contribution de Curie-Weiss "réelle" qui correspond à une approximation de la fonction de Brillouin, valide à haute température. Par conséquent, les valeurs de  $\theta_{CW}$  présentées dans la suite n'ont pas de signification physique étant donné que les systèmes étudiés sont dominés par les contributions des impuretés. C'est pourquoi ces valeurs ne seront pas discutées.

$\chi_{Spins}$  : Correspond à la susceptibilité magnétique des chaînes linéaires de spins 1/2 qui suit une loi de *Bonner-Fischer* [160, 93] avec une correction logarithmique [161]. L'expression de la susceptibilité magnétique des chaînes de spin 1/2 de Heisenberg isotrope a initialement été proposée par *Eggert et al.*, [93] puis revisitée par *D.C. Johnston et al.*, [159], valide pour  $T < 0.1J$  :

$$\chi_{spins} = \frac{n_s (g\mu_B)^2}{J\pi^2} \left( 1 + \frac{1}{2 \ln\left(\frac{7.7J}{k_B T}\right)} \right) \quad (4.4)$$

où :

$J$  : Valeur de l'interaction de superéchange, antiferromagnétique dans le cas d'une mesure réalisée le long des chaînes de spins,

$\chi_0$  : Composante indépendante de la température, exprimée comme :

$$\chi_0 = \chi_{VV} + \chi_{dia} \quad (4.5)$$

avec :

$\chi_{VV}$  : Paramagnétisme de *Van Vleck* des couches électroniques à moitié pleine  $3d_{x^2-y^2}$  des ions  $Cu^{2+}$ . Contribution liée aux transitions électroniques induites par le champ magnétique,

$\chi_{dia}$  : Diamagnétisme des électrons de cœur.

Les *fits* des courbes de susceptibilité magnétique mesurées pour les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  ont été réalisés en utilisant l'équation 4.2. La procédure du *fit* consiste à estimer la somme des contributions: paramagnétique de type Curie-Weiss  $\chi_{Curie}$  et la composante indépendante de la température  $\chi_0$ , pour en extraire les paramètres  $C$ ,  $\theta_{CW}$  et  $\chi_0$ . La contribution  $\chi_{Curie}$  est ensuite soustraite de  $\chi_{tot}$ ,  $\chi_0$  est fixée et le *fit* de  $\chi_{spin}$  est réalisé afin d'en extraire la valeur de  $J$ . Les résultats obtenus pour les paramètres  $J$ ,  $C$  et  $\theta_{CW}$  sont présentés dans le tableau 4.1.

Composé	$C$ ( $cm^3.K.mol^{-1}$ )	$J_{AF}$ (K)	$\theta_{CW}$ (K)	$\chi_0$ ( $cm^3.mol^{-1}$ )
$SrCuO_2$	$3.9 \cdot 10^{-5} \pm 9.0 \cdot 10^{-7}$	$2009 \pm 200$	$1.09 \pm 0.09$	$4.3 \cdot 10^{-5} \pm 2.1 \cdot 10^{-8}$
$Sr_2CuO_3$	$1.9 \cdot 10^{-3} \pm 1.1 \cdot 10^{-5}$	$2406 \pm 200$	$-3.93 \pm 0.04$	$3.0 \cdot 10^{-5} \pm 2.7 \cdot 10^{-7}$

**Table 4.1** Paramètres résultants des *fits* des susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  purs.

## — Discussion

### - Transition magnétique 1D-Ordre à longue portée

Les mesures de susceptibilité magnétique des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  ne montrent pas de signatures des transitions magnétiques de l'ordre antiferromagnétique à longue portée vers le régime unidimensionnel où seules les interactions magnétiques entre proches voisins demeurent. Ces transitions sont attendues respectivement, à  $T_N \sim 2$  K et 5K pour  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  [45, 95]. L'absence de signature de la transition magnétique est très probablement due à la composante paramagnétique importante de Curie qui en masque la trace. D'autre part, et comme discuté au paragraphe 2.4 de la section 3.3, la frustration engendrée par l'interaction de superéchange ferromagnétique inter-chaînes dans  $SrCuO_2$  tend à amoindrir les moments magnétiques portés par les ions de cuivre dans la phase ordonnée. En plus de ces effets de frustration, les fluctuations quantiques de spins, présentes dans les deux composés à simples et doubles chaînes, agissent en défaveur de l'établissement du régime antiferromagnétique ordonné. L'effet de ces fluctuations est déjà fortement marqué par la réduction remarquables des températures de transitions de Néel qui ne représentent, respectivement, que  $\frac{k_B T_N}{J_{AF}} = 1.1 \cdot 10^{-3}$  et  $2.5 \cdot 10^{-3}$  pour les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  [95]. La réduction de  $T_N$  est plus

importante dans le composé à doubles chaînes subissant les effets combinés de la frustration et des fluctuations quantiques.

*Motoyama et al.*, [92] rapportent des mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur les deux matériaux bruts de croissance puis recuits sous argon à 875°C. Leurs résultats montrent une nette diminution de la contribution de Curie faisant apparaître les transitions magnétiques, dans les deux composés, suite aux recuits. Les auteurs ont donc attribué ce comportement à l'élimination d'un excès d'oxygène provenant des conditions de croissance cristalline. L'effet du traitement thermique post-croissance cristalline de nos composés sur la transition vers l'ordre antiferromagnétique à longue portée sera plus largement discuté à la section 4.3.

#### - Contribution paramagnétique de Curie

La contribution de Curie s'explique par la présence de spins non-appariés résultants de défauts cristallins, et/ou la présence de phases parasites hydroxydes  $SrCu(OH)_4$  et  $Sr_2Cu(OH)_6$ , suite à l'exposition, même très brève, des monocristaux à l'air. En effet, ces dernières phases donneraient des contributions magnétiques non-négligeables devant les faibles susceptibilités magnétiques des échantillons mesurés ( $10^{-1}$  contre  $10^{-4} cm^3/mole$  dans les composés à chaînes de spins) [126]. Néanmoins, les monocristaux possédant une faible surface de contact avec l'air ambiant, l'impact des hydroxydes qui se seraient formés en surface de nos matériaux ne constitue pas la cause majeure de la composante paramagnétique mesurée, d'autant plus que l'ensemble des composés étudiés par magnétométrie ont été extraits par clivage des monocristaux bruts de croissance préalablement aux mesures.

Les susceptibilités magnétiques mesurées dans le composé  $SrCuO_2$  : parallèlement (axe  $c$ ) et perpendiculairement aux chaînes de spins (axe  $a$ ) aux chaînes de spins, et dans le composé  $Sr_2CuO_3$  : parallèlement (axe  $b$ ) et perpendiculairement aux chaînes de spins (axe  $c$ ) sont comparables. La susceptibilité magnétique mesurée suivant l'axe  $a$  et l'axe  $c$ , respectivement, dans  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  présente quant à elle une amplitude plus significative. Ceci montre bien l'anisotropie magnétique des matériaux étudiés avec une réponse magnétique plus faibles dans la direction des chaînes de spins où les interactions antiferromagnétiques entre plus proches voisins sont présentes. Les courbes mesurées en ZFC ou FC sont superposables, comme cela est attendu.

Les mesures d'aimantation isothermes, réalisées parallèlement aux chaînes de spins, pour les matériaux  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  révèlent une dépendance purement paramagnétique, confirmée par la parfaite linéarité de  $M$  en fonction du champ appliqué, à basse température (voir Annexe 4). L'aimantation n'atteint pas la saturation jusqu'aux champs les plus intenses utilisés, ces derniers restant faibles devant les interactions de couplages antiferromagnétiques, telles qu'extraites des *fits* (cf. Tab. 4.1). A plus haute température, cette linéarité est perdue du fait de la contribution provenant des chaînes de spins (Annexe 4) . Les valeurs  $J_{AF}$  obtenues sont de 2000K et 3000K, respectivement, dans  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Celles-ci sont en bon accord avec celles rapportées dans [92, 103, 84, 24].

#### 4.1.1.3 Susceptibilité magnétique des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ dopés sur le site du $Cu^{2+}$

##### — Composés $SrCuO_2$ dopés sur le site du $Cu^{2+}$

Les mesures de susceptibilités magnétiques des composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}CuO_2$  avec  $M = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$  ont été réalisées dans la direction des chaînes de spins et perpendiculairement à celles-ci, suivant les axes  $a$  et  $c$ , sous un champ magnétique de 1000 Oe.

Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 4.2 et les résultats des *fits* utilisant l'équation 4.2 dans le tableau 4.2.

Composé	$C$ ( $cm^3.K.mol^{-1}$ )	$J_{AF}$ (K)	$\theta_{CW}$ (K)	$\chi_0$ ( $cm^3.mol^{-1}$ )
$SrCuO_2$	$3.9 \cdot 10^{-5} \pm 9.0 \cdot 10^{-7}$	$2009 \pm 200$	$1.09 \pm 0.09$	$4.3 \cdot 10^{-5} \pm 2.1 \cdot 10^{-8}$
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	$9.0 \cdot 10^{-4} \pm 3.3 \cdot 10^{-6}$	$1845 \pm 200$	$-0.57 \pm 0.06$	$3.5 \cdot 10^{-5} \pm 7.8 \cdot 10^{-8}$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	$3.2 \cdot 10^{-4} \pm 6.1 \cdot 10^{-6}$	$1801 \pm 200$	$-0.63 \pm 0.07$	$1.4 \cdot 10^{-4} \pm 1.5 \cdot 10^{-7}$
$SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$	$9.1 \cdot 10^{-4} \pm 2.8 \cdot 10^{-5}$	$1700 \pm 200$	$0.28 \pm 0.05$	$5.7 \cdot 10^{-5} \pm 8.2 \cdot 10^{-7}$

**Table 4.2** Paramètres résultants des *fits* des susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg, Zn$  ou  $Pd$ .

Afin de déterminer le taux de dopant au sein des chaînes, l'expression proposée par *Sirker et al.* [162] et utilisée par *Simutis et al.* et *Karmakar et al.* dans [99, 103] a été employée :

$$\chi(x, T) = \frac{N_A(g\mu_B)^2}{k_B} \left\{ \frac{x}{4T} \frac{1-x}{2-x} [1(1-x)^{J/T} + (1-x)^{J/T} [(1-x + \frac{xJ}{T})\chi_{Bulk} + x\chi_{boundary}]] \right\} \quad (4.6)$$

où :

$x$  : représente le taux d'impuretés (dopant) dans les chaînes,

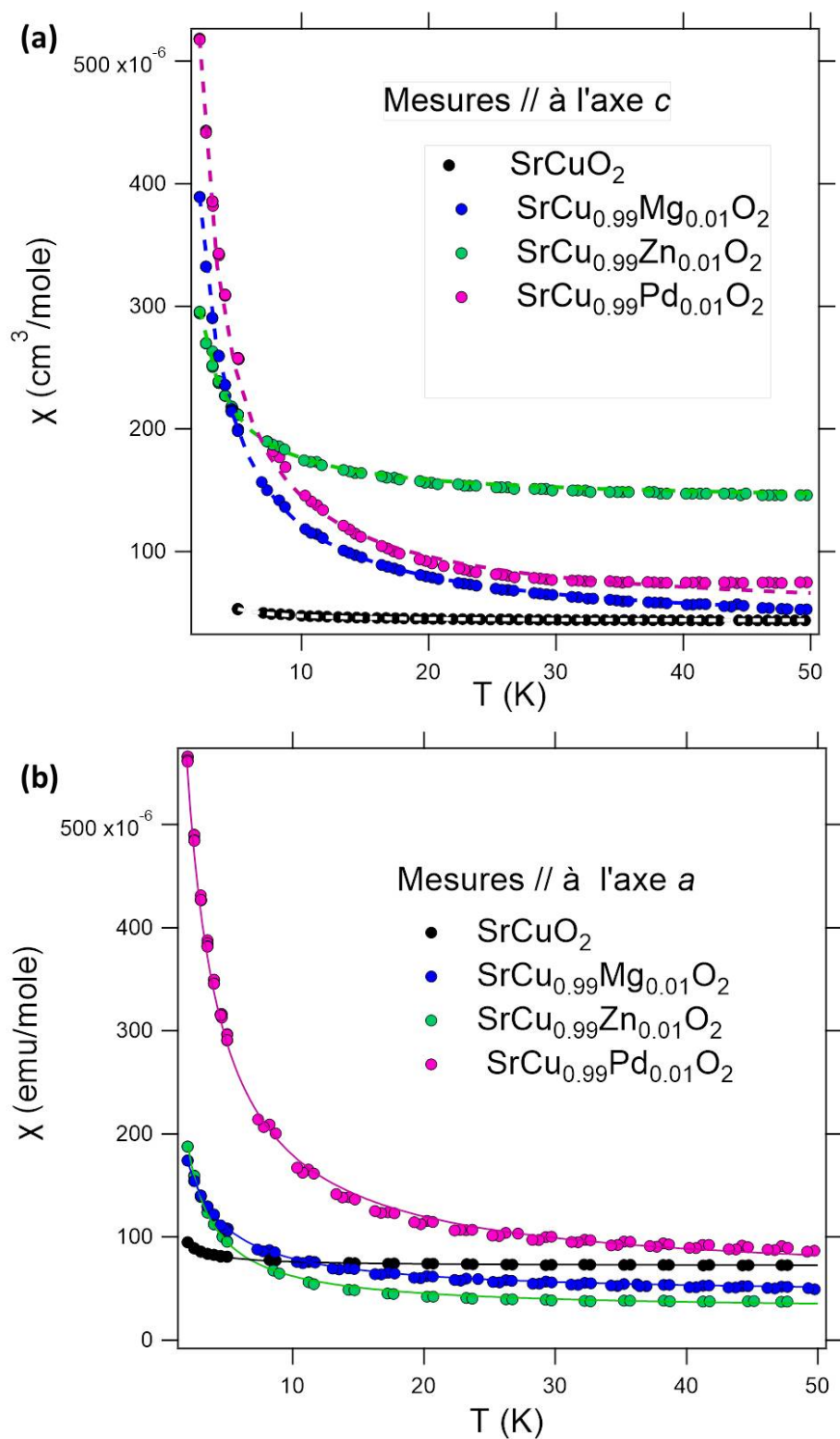
$\chi_{Bulk}$  : La contribution magnétique des chaînes de spins, donnée par l'équation 4.4,

$\chi_{Boundary}$  : La susceptibilité magnétique due aux spins libres aux extrémités des chaînes de nombre spins impaire, avec [163] :

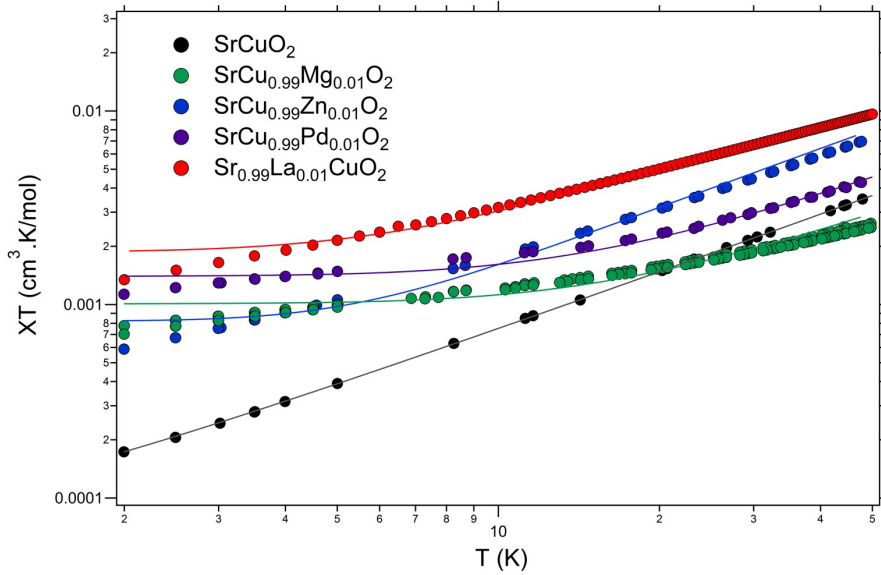
$$\frac{1}{\chi_{Boundary}} = 12T \ln \frac{2.9J}{T} \quad (4.7)$$

Cette expression est valide au-dessus de la température de mise en ordre magnétique  $T_N$  et pour des températures  $T < 0.1 J$ .

Afin de réaliser nos *fits* au moyen de l'équation 4.6, les valeurs déterminées pour les intégrales de superéchange antiferromagnétique  $J_{AF}$  obtenues par l'équation 4.2 ont été utilisées. De plus, les *fits* ont été réalisés dans la gamme de température  $1.9 < T < 50K$ . Les taux de dopants détectés au sein des chaînes, par cette expression, sont présentés dans le tableau 4.3.



**Figure 4.2** Susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg, Zn$  ou  $Pd$ , mesurées sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant (a) l'axe  $c$  et (b) l'axe  $a$ . Les lignes en tirets correspondent aux résultats des fits par l'équation 4.2.



**Figure 4.3** Fits des courbes de susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg, Zn, Pd$  ou  $La$ , mesurées suivant l'axe  $c$  avec la formule proposée par *Sirker et al.*, [162].

Composé	Taux d'impuretés (%)
$SrCuO_2$	$0.15 \pm 0.01$
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	$0.94 \pm 0.01$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	$0.74 \pm 0.01$
$SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$	$1.30 \pm 0.01$

**Table 4.3** Taux d'impuretés (dopants) extraits des *fits* des susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$ .

## — Discussion

### — Impacts de la substitution

Les susceptibilités magnétiques mesurées dans les composés dopés montrent la même allure que celle du composé pur.

Par ailleurs, lorsqu'une impureté non-magnétique ( $Mg^{2+}, Zn^{2+}$ , ou  $Pd^{2+}$ ) est introduite au sein des chaînes, celle-ci peut donner lieu à deux mécanismes :

- Soit l'impureté de spin  $S=0$  est écrantée par les spins portés par les ions de  $Cu^{2+}$  voisins, par un effet *Kondo* en "soignant" l'impureté, comme cela a été proposé par *Eggert et al.*, ou encore *Karmakar et al.*, [103, 164, 165], dans les cas du dopage par du  $Ni^{2+}$ .
- Soit la chaîne est rompue par l'élément étranger en créant deux segments de chaînes de longueurs finies. Dans ce cas, nous nous attendons à une augmentation de la constante de *Curie* et une diminution des constantes de couplage  $J_{AF}$ .

Dans le premier cas, schématisé sur la figure 4.4, les spins des nuages électroniques voisins des ions  $Cu^{2+}$  autour de l'impureté se polarisent antiferromagnétiquement avec les paires de spins portées sur les orbitales pleines  $2p^6, 3d^{10}$  et  $4d^8$  des ions  $Mg^{2+}, Zn^{2+}$  et  $Pd^{2+}$ . Cela cause la

“suppression” de trois sites magnétiques par dopant, via la création d’états singulets  $S=0$ . Ce mécanisme a été suggéré pour expliquer le comportement des composés  $SrCuO_2$  dopés par du  $Ni^{2+}$ , les ions  $Ni^{2+}$  portant un moment de spin théorique  $S=1$  mais se comportant comme une impureté écrantée de  $S=0$ . Ce mécanisme a également été rapporté pour les substitutions réalisées sur les plans carrés  $CuO_4$  de cuprates supraconducteurs, par du  $Ni^{2+}$  ou du  $Zn^{2+}$ , par exemple, dans  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [166, 167]. Toutefois, et comme expliqué à la section 1.7, le  $Ni^{2+}$  étant un ion  $3d^8$ , il est plus probable que celui-ci adopte sa forme bas spin ( $S=0$ ) en coordinence 4, dans les plans carrés d’oxygènes, comme cela a été démontré par des mesures récentes de spectroscopies d’absorption X [107].

D’autre part, les mesures réalisées sur l’ensemble des composés substitués montrent de manière systématique une augmentation de la contribution paramagnétique à la susceptibilité magnétique, qui se traduit par l’accroissement de la constante de Curie  $C$  et ce, quelle que soit la direction de mesure. L’augmentation de la constante de Curie, suite à la substitution, suggère que le second mécanisme est plus probable. En effet, les chaînes de spins sont, initialement, supposées infinies dans le composé pur  $SrCuO_2$ . La segmentation des chaînes par un dopant conduit alors à la formation de segments de chaînes de nombre de spins pair ou impair. Dans le cas des chaînes à nombre de spins impair, les moments de spin non-appariés présentent une contribution paramagnétique qui s’additionne à  $C$ , entraînant l’évolution constatée pour cette grandeur, suite à la substitution.

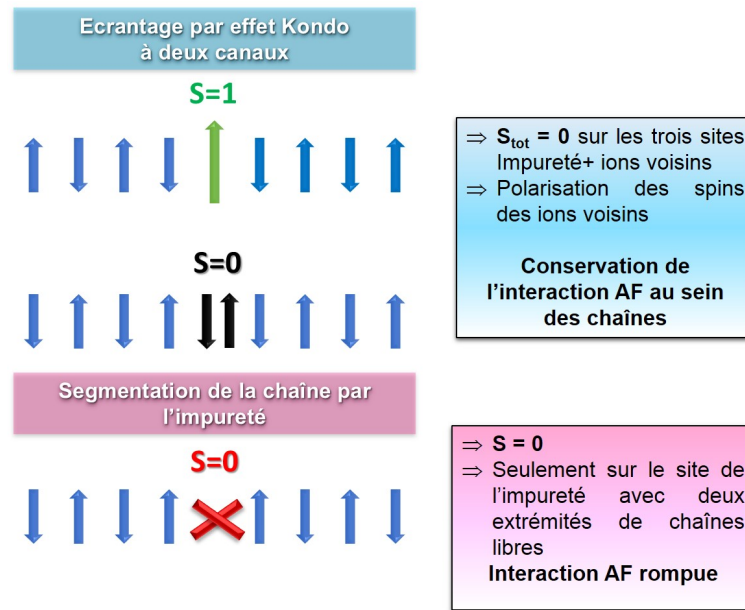
De plus, les résultats révèlent une tendance à la diminution des constantes de couplage anti-ferromagnétiques moyennes lors du dopage par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$ . La diminution de  $J_{AF}$  découle de ruptures locales des chemins d’interaction de superéchange entre deux ions  $Cu^{2+}$  voisins, causées par les dopants non-magnétiques (*cf.* Fig. 4.4). Cette observation joue en faveur de la description précédente de la brisure des chaînes par les impuretés.

Les ions  $Mg^{2+}$  possédant le même rayon ionique que les ions  $Cu^{2+}$  en coordinence plan carré ( $0.57 \text{ \AA}$ ), contre  $0.60 \text{ \AA}$  et  $0.64 \text{ \AA}$  pour, respectivement, le  $Zn^{2+}$  et le  $Pd^{2+}$  [124], nous pouvons nous attendre à ce que l’impact du dopage sur  $J_{AF}$  soit plus notable pour ces deux éléments. En effet, ces derniers peuvent induire une légère distorsion des chaînes, au voisinage du site du dopant, relaxée sur plusieurs sites voisins, modifiant de manière locale l’intégrale de recouvrement entre les orbitales des ions  $Cu^{2+}$  et  $O^{2-}$ . Ceci est reflété par l’évolution de  $J_{AF}$  constatée d’après les résultats donnés sur le tableau 4.2  $J_{AF,Mg} > J_{AF,Zn} > J_{AF,Pd}$ .

#### — Estimation du taux de substitution

Les taux de dopage déduits des *fits* réalisés au moyen de l’expression 4.6 sont proches de 1% pour le cas des composés  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ . Ces résultats sont en accord avec les mesures d’analyses élémentaires présentées à la section 2.3.4.4.

Dans le cas du composé dopé par du  $Zn^{2+}$ , la teneur estimée de dopant au sein des chaînes de spins ne représente que deux tiers de la valeur nominale. Trois causes peuvent être à l’origine de ce résultat :



**Figure 4.4** Schéma des deux mécanismes de réponses possibles de la chaîne de spin antiferromagnétique à la présence d'une impureté de spin  $S=0$  ou  $1$ .

- La première est que la concentration en dopant n'est pas uniforme tout le long du cristal: En effet, il peut arriver que pendant la croissance cristalline du matériau, les changements de composition et/ou de volume de la zone solvante modifient les coefficients de partage du dopant entre la phase solide et le liquide, modulant la concentration de dopant le long du cristal. Ceci est vérifié par les résultats des mesures ICP-AES conduites sur deux parties d'un monocristal de composition  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , révélant des taux de substitution de 0.824% et 1.341%.

- La seconde raison est qu'une partie du  $Zn^{2+}$  substitue le site du  $Sr^{2+}$  : Cette interprétation peut être confrontée aux analyses élémentaires ICP-AES qui révèlent un taux de  $Zn^{2+}$ , dans le cristal, de  $\approx 1\%$  . Les mesures magnétiques n'étant sensibles qu'au signal provenant des chaînes, celles-ci ne sont pas en mesure de sonder les dopants éventuellement localisés hors des chaînes, du fait qu'elles ne présentent pas d'impact direct sur celles-ci.

- La dernière raison est que seules les ségments de chaînes de nombre de spins impaires contribuent l'augmentation de la composante paramagnétique de *Curie* dont sont extraits les taux de dopants dans les chaînes de spins.

— Susceptibilité magnétique  $\chi_0$  dans le composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$

Nous mettons en évidence, à haute température, une augmentation de la composante de la susceptibilité magnétique du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , par rapport au composé pur et au reste des matériaux substitués, seulement lorsque la mesure est réalisée dans la direction des chaînes de spins, Fig. 4.2.a. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ce comportement :

a) La présence d'impuretés (non-contrôlées) ferro- ou ferri-magnétiques : En effet, les isothermes d'aimantation mesurées pour  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (Annexe 4) révèlent un écart au comportement linéaire attendu à basse température (paramagnétique), indiquant la présence



d'une composante magnétique supplémentaire (ferro- ou ferrimagnétique). Néanmoins, l'aimantation du composé dopé reste inférieure à celle du composé pur et ce, quelque soit la valeur du champ magnétique appliqué, ce qui suggère, le cas échéant, une quantité d'impuretés très faibles (ces impuretés non-désirées peuvent provenir des précurseurs employés pour la synthèse). De plus, nos mesures ICP-AES présentant une sensibilité accrue, ne révèlent aucune trace d'impureté pouvant être ferromagnétique dans la matrice de ce composé.

b) Une erreur d'alignement du cristal lors de la mesure : Étant donnée la différence entre les susceptibilités magnétiques des directions  $a$  et  $c$  (cf. Fig. 4.1), une erreur d'alignement du cristal pourrait aussi donner lieu à l'augmentation de  $\chi_0$  mesurée. Toutefois, ce même écart de la susceptibilité magnétique a été rapporté par *K.Karmakar et al.*, [168] sur des cristaux de même composition  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , synthétisés dans les mêmes conditions, sans que l'auteur ne propose d'explication à ce comportement.

Ce résultat laisse penser que l'origine de l'augmentation de  $\chi_0$  mesurée sur nos monocristaux ne serait pas la présence d'impuretés ou une erreur d'alignement. Afin de trouver une explication satisfaisante à ce comportement, analysons les deux composantes de  $\chi_0$  :  $\chi_{dia}$  et  $\chi_{VV}$ ,

c) Une modification de la contribution diamagnétique de cœur à haute température ( $\chi_{dia}$ ) : Un tel effet de la substitution n'est pas envisageable, compte tenu du faible écart entre les valeurs des constantes de *Pascal* diamagnétiques entre les ions natifs et substituants. Celles-ci ne fournissent donc pas d'explications à l'écart observé [169].

d) Une modification de la contribution paramagnétique de Van Vleck à haute température ( $\chi_{VV}$ ) : Les raisons suivantes peuvent être à l'origine d'un changement de  $\chi_{VV}$  :

- Rayon ionique de l'élément étranger et désordre : La raison de l'augmentation de  $\chi_0$  ne peut pas, uniquement, provenir du désordre induit par la différence des rayons ionique des dopants, étant donné que le dopage comparable par le  $Pd^{2+}$  (avec :  $r_{ion}^{Pd^{2+}} > r_{ion}^{Zn^{2+}}$ ) qui n'induit pas de tels changements de la réponse magnétique.

- La géométrie des ions de dopant au sein des chaînes : En effet, les ions  $Mg^{2+}(2p^6)$  et  $Pd^{2+}(4d^8)$  sont stables en coordinence plan carré [170, 171, 172], alors que les ions  $Zn^{2+}$  comportant des orbitales  $3d^{10}$  pleines, il est très probable que ces derniers adoptent une géométrie tétraédrique comme dans le cas du  $Cu^+$ , abordé à la section 3.3.2.2. Cela induit un changement la composante de spins projetée dans la direction  $c$ . D'ailleurs, le même comportement est mis en évidence dans le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  et sera discuté plus loin à la section 4.1.1.4. La réponse paramagnétique supplémentaire proviendrait alors conjointement des moments de spins célibataires, des segments de chaînes de nombre de spins impairs, au voisinage direct du dopant, mais aussi de spins localisés plus loin du site substitué, déconfinés par la relaxation de la distorsion locale créée par la géométrie tétraédrique sur un certain nombre de sites. Néanmoins, cela devrait alors donner lieu à une valeur de constante de Curie ( $C$ ) plus importante dans ce composé que dans les composés dopés par du  $Mg^{2+}$  et  $Pd^{2+}$ , ce qui n'est pas observé. Afin d'expliquer cela, une autre hypothèse est envisageable, en

l'occurrence, la substitution hors des chaînes par des ions  $Zn^{2+}$  qui en minimiserait la teneur au sein des chaînes de spins. Intéressons-nous à l'effet que produirait une telle substitution:

- Substitution des ions  $Sr^{2+}$  par les ions  $Zn^{2+}$ : Dans ce cas, le taux de dopant de 0.74% détecté dans les chaînes (cf. Tab. 4.3) provient à la fois des ions  $Zn^{2+}$  ( $< 1\%$ ) localisés au sein des chaînes de spins et des interruptions de chaînes supplémentaires provoquées par la géométrie tétraédrique de l'environnement de ces ions. L'impact du dopant serait alors moins marqué sur la constante de Curie du fait que le taux effectif de  $Zn^{2+}$  au sein des chaînes de spins est  $< 1\%$ .

Enfin, le "shift" de susceptibilité magnétique observé serait le produit de l'effet combiné d'une augmentation de la contribution paramagnétique de Curie et du désordre induit au sein des chaînes de spins. Ce désordre local peut changer la contribution paramagnétique de Van Vleck (projection de spins), cette dernière étant sensible à la symétrie locale autour des ions de  $Cu^{2+}$ , et/ou potentiellement favoriser l'interaction de superéchange ferromagnétique dans les double-chaînes. En effet, *Motoyama et al.*, [92] rapportent des valeurs de  $\chi_{VV} = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mole}$  suivant les axes  $b$  et  $c$  et  $7.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mole}$ , suivant l'axe  $a$ . Les seuls ions présentant une contribution paramagnétique étant les ions  $Cu^{2+}$ , cela montre la dépendance de  $\chi_{VV}$  de l'environnement local de ces ions. Cela peut expliquer la valeur de  $\chi_0$  extraite du fit de la courbe de susceptibilité magnétique de  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (cf. Tab. 4.2) et qui est supérieure à celle du composé pur  $SrCuO_2$ . Notons que l'augmentation de  $\chi_0$  a été observée dans les composés  $Sr_2CuO_3$  dopés par du  $Ca^{2+}$  à hauteur de 50% [65]. Les composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Ca_2CuO_3$  formant une solution solide, le dopage par du  $Ca^{2+}$  ne donne lieu à ce changement de la susceptibilité magnétique qu'à des forts taux de dopages, fournissant un argument supplémentaire à l'hypothèse du désordre.

— **Composés  $Sr_2CuO_3$  dopés sur le site du  $Cu^{2+}$**

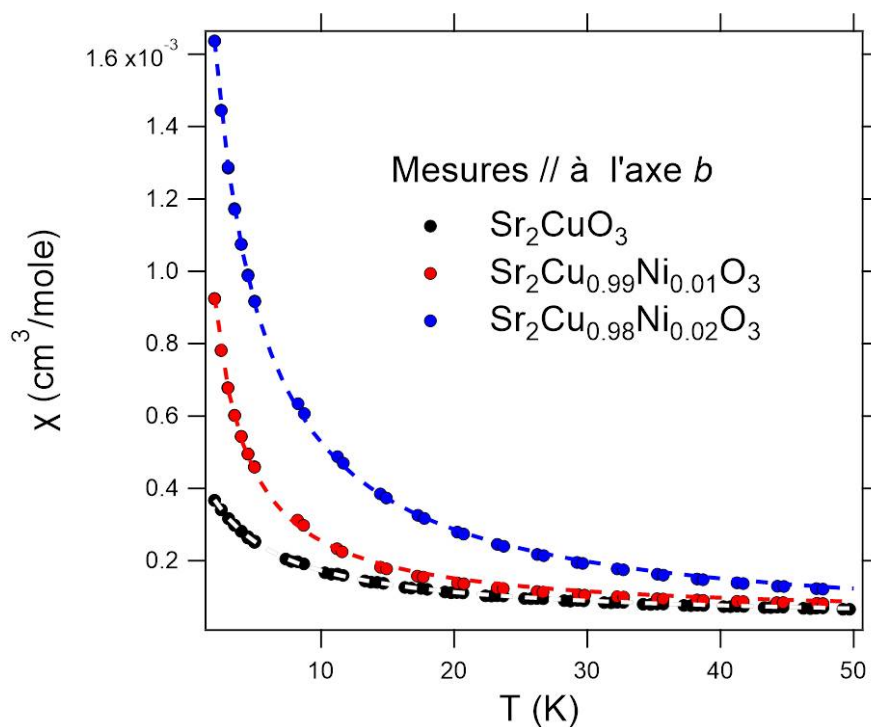
Les susceptibilités magnétiques des composés  $SrCu_{(1-x)}Ni_xO_2$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$  ont été mesurées suivant l'axe  $b$ , direction des chaînes de spins, sous un champ magnétique de 1000 Oe.

Les résultats de nos mesures sont présentés sur la figure 4.5.

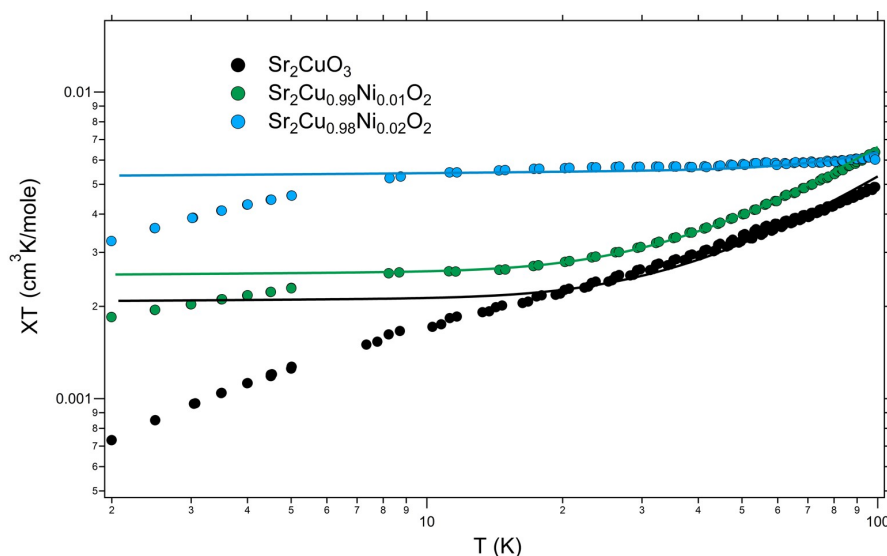
Les fits des courbes obtenues ont été réalisés en utilisant les équations 4.2 et 4.6 et sont présentés sur les figures 4.5 et 4.6. Les paramètres résultants sont donnés dans le tableau 4.4 et 4.5. Les fits par l'équation 4.2 permettant la déduction du taux d'impuretés non-magnétiques dans les chaînes de spins a été réalisé dans le domaine de température  $1.9 < T < 100K$ .

Composé	$C (\text{cm}^3 \cdot K \cdot \text{mol}^{-1})$	$J_{AF} (K)$	$\theta_{CW} (K)$	$\chi_0 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$Sr_2CuO_3$	$4.0 \cdot 10^{-4} \pm 1.1 \cdot 10^{-5}$	$2406 \pm 200$	$-3.93 \pm 0.04$	$3.0 \cdot 10^{-5} \pm 2.7 \cdot 10^{-7}$
$Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$	$9.1 \cdot 10^{-4} \pm 4.0 \cdot 10^{-5}$	$1726 \pm 200$	$-0.47 \pm 0.04$	$4.4 \cdot 10^{-5} \pm 1.7 \cdot 10^{-7}$
$Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$	$1.8 \cdot 10^{-3} \pm 7.4 \cdot 10^{-5}$	$1748 \pm 200$	$-1.72 \pm 0.04$	$2.1 \cdot 10^{-5} \pm 8.6 \cdot 10^{-7}$

**Table 4.4** Paramètres résultants des fits des susceptibilités magnétiques des composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x= 0.01$  ou  $0.02$ .



**Figure 4.5** Susceptibilités magnétiques des composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$ , mesurées sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe  $b$ . Les lignes en tirets correspondent aux résultats des fits par l'équation 4.2.



**Figure 4.6** Fits des courbes de susceptibilités magnétiques des composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$ , mesurées suivant l'axe  $b$  avec la formule proposée par Sirker *et al.*, [162].

#### — Discussion

#### — Impacts de la substitution

Les études des susceptibilités magnétiques des composés  $Sr_2CuO_3$  dopés par les ions  $Ni^{2+}$  révèlent, dans l'ensemble, le même comportement magnétique que le composé pur. La contribution paramagnétique de Curie croît proportionnellement aux taux de substitution lors du

passage d'un taux de dopage de 1% à un taux de dopage de 2% en  $Ni^{2+}$ . est extrait Ceci est une indication de l'incorporation effective du dopant au sein des chaînes, ainsi qu'en atteste la diminution de  $J_{AF}$ , comme dans le cas des composés  $SrCuO_2$  substitués.

Par ailleurs, et en toute rigueur, si l'on considère qu'une impureté non-magnétique telle que le  $Ni^{2+}$  segmente la chaîne substituée en deux segments de longueurs données, nous nous retrouvons alors dans l'un des deux cas de figures suivants : Les deux chaînes de spins créées possèdent un nombre de spin pair/impair ou l'une des deux chaînes de spins compte un nombre de spin paire et la seconde chaîne un nombre de spins impaire.

Ainsi, la proportionnalité observée pour  $C$  ne traduit pas nécessairement l'incorporation d'un taux de dopant rigoureusement deux fois plus important dans le cas du dopage par 2% (valeur nominale) de  $Ni^{2+}$  que dans le cas du dopage à 1%.

Composé	Taux d'impuretés (%)
$Sr_2CuO_3$	$0.04 \pm 0.01$
$Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$	$2.7 \pm 0.05$
$Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$	$4.9 \pm 0.05$

**Table 4.5** Taux d'impuretés (dopants) extraits des *fits* des susceptibilités magnétiques des composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$ . Les barres d'erreurs sont celles données par le *fit* mathématique de l'équation 4.6. Celles-ci ne rendent pas compte de la déviation observée à basse température.

#### — Estimation du taux de substitution

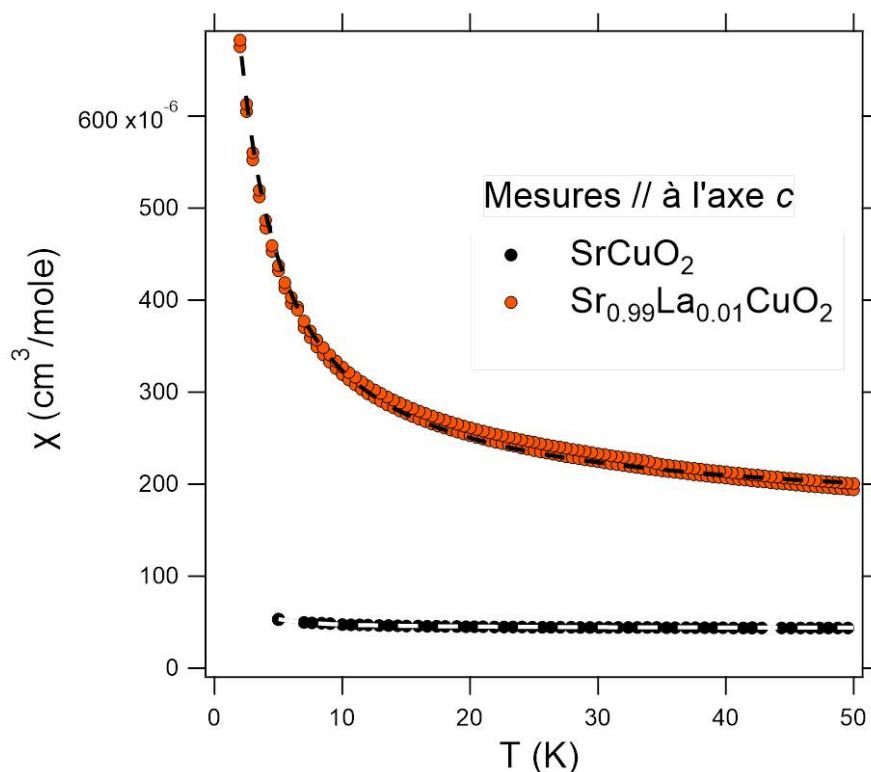
Les taux d'impuretés extraits, donnés dans le tableau 4.5 sont de 2.7% et 4.9 % respectivement lors de la substitution par 1% et 2% de  $Ni^{2+}$ , soit deux fois plus importants que le taux de dopage nominal. Ces valeurs doivent être considérées avec précaution, compte tenu de la déviation observée à basse température entre le *fit* et les courbes de susceptibilités mesurées, provenant de l'établissement des corrélations magnétiques avant la transition vers le régime antiferromagnétique longue portée vers 5K. Cette déviation a également été observée lors de l'étude des composés  $SrCuO_2$  dopés par du  $Ni^{2+}$ . L'impact de celle-ci sur les paramètres résultants des *fits* est, toutefois, plus important pour les matériaux  $Sr_2CuO_3$  dopé par du  $Ni^{2+}$  du fait que la température de transition vers l'ordre magnétique est plus grande dans ce dernier composé  $T_N = 5$  K contre 2 K [103, 95, 92], restreignant d'avantage le domaine de validité de l'équation 4.6. Les deux taux d'impuretés extraits respectent la proportionnalité des taux de dopage nominaux et effectifs, dans les monocristaux tels que déterminés par les mesures ICP-AES 2.3.4.4.

#### 4.1.1.4 Susceptibilité magnétique des composés $SrCuO_2$ dopés sur le site du $Sr^{2+}$

Les susceptibilités magnétiques des composés  $Sr_{0.99}R_{0.01}CuO_2$  avec  $R = La^{3+}$  ou  $K^+$  ont été mesurées suivant la direction des chaînes de spins sous un champ magnétique de 1000 Oe.

Les résultats de nos mesures sont présentés sur la figure 4.7 pour le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Le *fit* obtenu pour la courbe de susceptibilité magnétique, en utilisant l'équation 4.6, est représenté sur la figure 4.3. Les paramètres résultants de ce *fit* et celui réalisé par l'équation 4.2, sont donnés dans le tableau 4.6 et 4.7.

Les mesures magnétiques du composé  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  sont données sur la figure 4.8 pour différentes région du cristal.



**Figure 4.7** Susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  mesurées sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe  $c$ . Les lignes en tirets correspondent aux résultats des fits par l'équation 4.2.

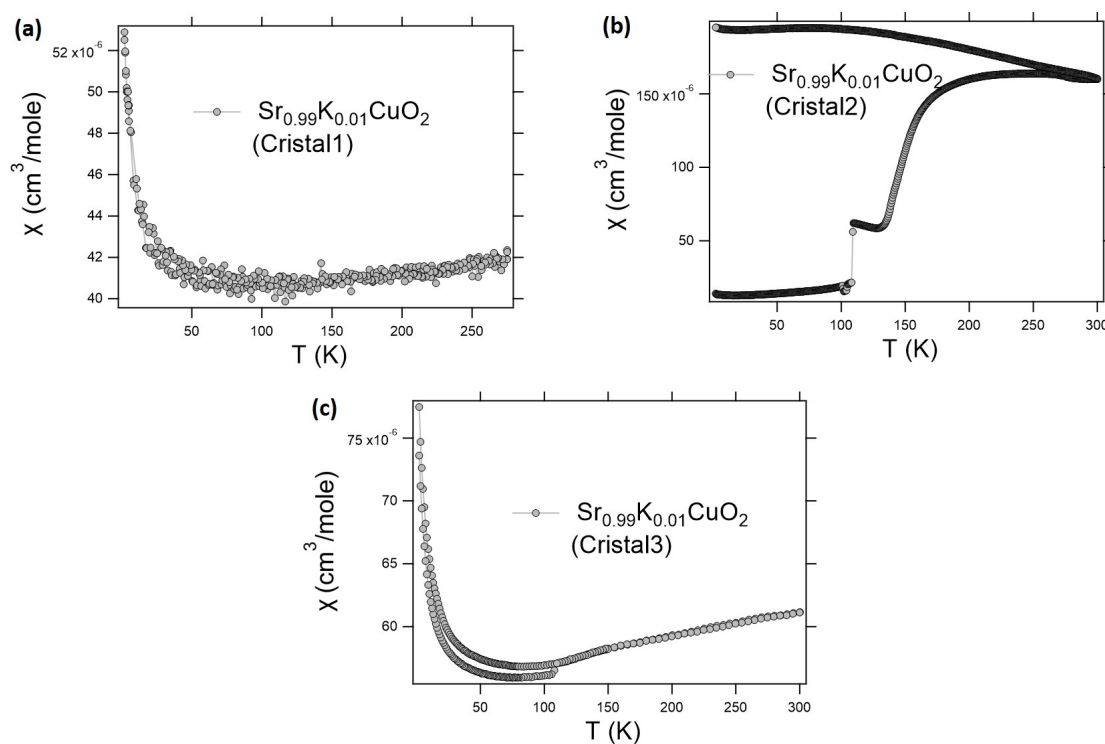
Composé	$C (cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1})$	$J_{AF} (K)$	$\theta_{CW} (K)$	$\chi_0 (cm^3 \cdot mol^{-1})$
$SrCuO_2$	$3.9 \cdot 10^{-5} \pm 9.0 \cdot 10^{-7}$	$2009 \pm 200$	$1.09 \pm 0.09$	$4.3 \cdot 10^{-5} \pm 2.1 \cdot 10^{-8}$
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	$1.8 \cdot 10^{-3} \pm 2.75 \cdot 10^{-5}$	$1803 \pm 200$	$-1.64 \pm 0.07$	$1.7 \cdot 10^{-4} \pm 9.2 \cdot 10^{-7}$

**Table 4.6** Paramètres résultants des *fits* des susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

#### — Discussion

##### — Impacts de la substitution par du $La^{3+}$

Les paramètres extraits des *fits* de la susceptibilité magnétique du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  montrent une diminution de la constante de couplage antiferromagnétique  $J_{AF}$  et une augmentation de la constante de Curie, plus importants que lorsque les substitutions sont réalisées sur le site du  $Cu^{2+}$ . Comme dans les cas du dopage sur le site du  $Cu^{2+}$ , les évolutions de ces deux paramètres est due à la création d'ions non-magnétiques  $Cu^+$  au sein des chaînes, qui provoquent l'interruption de ces dernières en segments de longueurs finies.



**Figure 4.8** Susceptibilités magnétiques du composés  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  mesurées sur trois parties distinctes du cristal, sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe  $c$ .

Composé	Taux d'impuretés (%)
$SrCuO_2$	$0.15 \pm 0.01$
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	$2.21 \pm 0.06$

**Table 4.7** Taux d'impuretés (dopants) extraits des *fits* des susceptibilités magnétiques des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Les barres d'erreurs sont celles données par le *fit* mathématique de l'équation 4.6. Celles-ci ne rendent pas compte de la déviation observée à basse température.

Si de plus, les ions  $Cu^+$  adoptent une coordination tétraédrique, la relaxation de la distorsion ainsi induite sur le site substitué donnera lieu à une contribution paramagnétique plus forte, comme expliqué pour le cas du dopage par du  $Zn^{2+}$ . De plus, la substitution hors des chaînes par du  $La^{3+}$ , peut causer du désordre local au sein des chaînes de spins voisines et induire localement des changements/interruption des intégrales de recouvrement; les ions  $La^{3+}$  possédant des rayons ioniques plus faibles que les ions  $Sr^{2+}$  en coordination 7 (1.10 contre 1.18 Å) [124]

— Estimation du taux de substitution

Le taux de substitution déduit à partir des mesures magnétiques de  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  est de 2.21% (cf. Fig. 4.3), deux fois supérieur à la valeur nominale. Bien que l'effet attendu de la substitution soit plus important dans le cas de composé, du fait du dopage au sein des chaînes par du  $Cu^+$  et à l'extérieur de celles-ci, la surestimation du taux de dopants vient plus probablement de la déviation observée, à basse température. Cette déviation entre le *fit* et la susceptibilité magnétique mesurée du composé [103, 99], également observée pour les cristaux  $Sr_2CuO_3$  purs et dopés, est due au développement de corrélations magnétiques à l'approche de la transition vers le régime ordonné.

— Susceptibilité magnétique  $\chi_0$

Il est intéressant de constater que, comme dans le cas de  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , la susceptibilité magnétique de  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , à haute température, présente un écart à la susceptibilité magnétique du composé pur. A la différence que les mesures d'aimantation n'indiquent, dans ce cas, pas de comportement ferromagnétique associé à la présence d'une quelconque impureté (Annexe 4). Cette observation corrobore l'implication du changement d'environnement local des ions  $Cu^{2+}$  dans l'apparition de ce signal magnétique supplémentaire, en promouvant la contribution paramagnétique de Van Vleck et/ou l'interaction de superéchange ferromagnétique inter-chaînes qui feraient apparaître une contribution de spins supplémentaire.

— Cas de la substitution par du  $K^+$

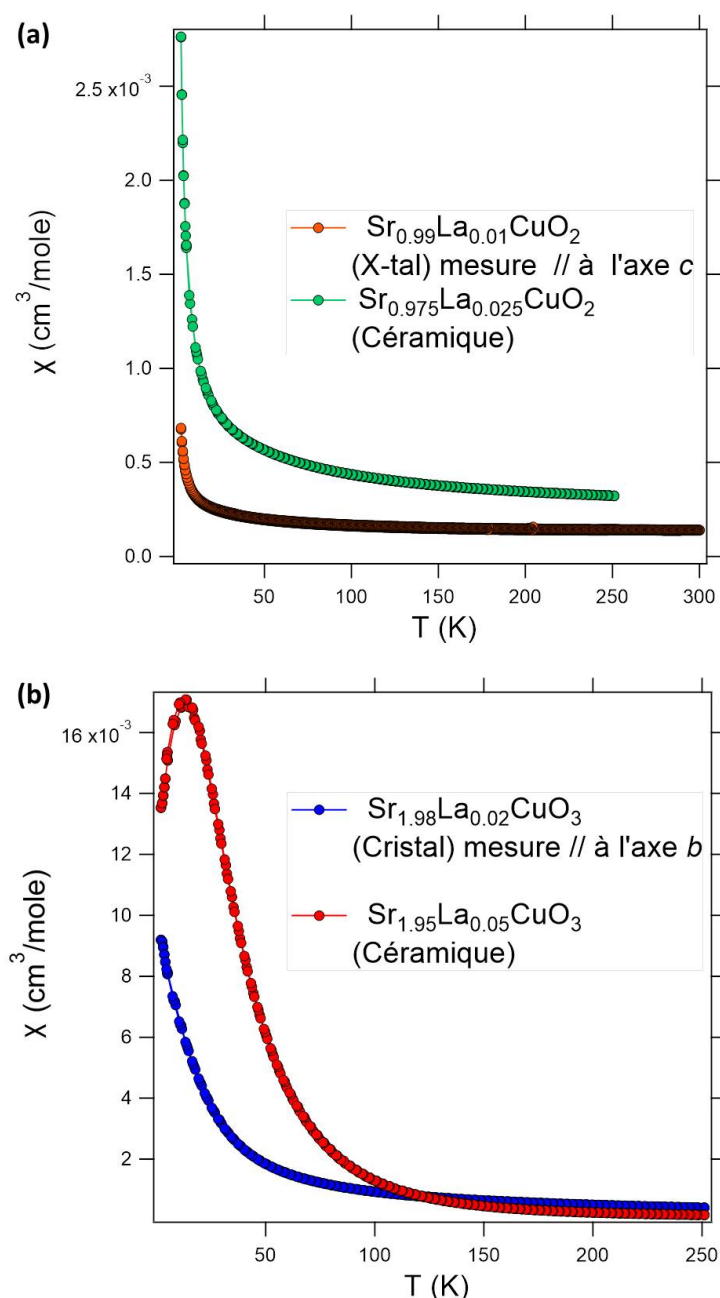
Les mesures magnétiques du composé  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  montrent un comportement dissimilaire aux mesures réalisées sur l'ensemble des composés étudiés, purs ou dopés, à ce stade de l'étude. En effet, les courbes obtenues en mesures ZFC et FC ne sont pas superposables, laissant supposer l'apparition d'une contribution de nature ferromagnétique donnant lieu à l'irréversibilité observée. Pour cela, les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur différentes parties du cristal. Ces dernières montrent des comportements distincts, suggérant qu'en plus de la présence d'impureté ferromagnétiques (Précurseur  $K_2CO_3$  utilisé pur à 99%) la répartition du dopant n'est pas homogène sur tout le long du cristal. La forme des courbes obtenues ne satisfait pas la loi de Curie-Weiss, c'est pourquoi une extraction correcte des paramètres  $C$  et  $J_{AF}$ , n'a pas été possible pour ce composé.

Rappelons que les mesures ICP-AES, exposées à la section 2.3.4.4 n'ont pas permis de quantifier précisément le taux de  $K^+$  dans les monocristaux  $SrCuO_2$  dopés par du  $K^+$ . Dans le cas de ce composé, nous avons également procédé à la recherche d'éléments ferromagnétiques que nous n'avons pas pu mettre en évidence probablement dû aux taux très faibles de ces derniers.

Les effets du dopant seront discutés à la section 4.2.4 de ce chapitre à la lumière de mesures de conduction thermique du composé  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ . Ces mesures mettent en évidence un impact mesurable de l'impureté, en dépit de la faible teneur en  $K^+$  dans le monocristal.

#### 4.1.1.5 Susceptibilité magnétique des composés $Sr_2CuO_3$ dopés sur le site du $Sr^{2+}$

Le dopage sur le site du  $Sr^{2+}$  du composé à simple chaîne de spins  $Sr_2CuO_3$  a été réalisé par du  $La^{3+}$ .



**Figure 4.9** (a) Susceptibilités magnétiques du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  (monocristal), mesurée sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe  $c$ , et  $Sr_{0.975}La_{0.025}CuO_2$  (céramique); (b) Susceptibilités magnétiques du composé  $Sr_{1.99}La_{0.01}CuO_3$  (monocristal), mesurée sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe  $b$ , et  $Sr_{1.975}La_{0.025}CuO_3$  (céramique).



Les diagrammes de diffraction de rayons X du composé résultant font apparaître une phase parasite de composition  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ .

La contribution magnétique de cette phase a été mise en évidence lors des mesures magnétiques réalisées sur poudres du composé  $(Sr_{0.975}La_{0.025})_2CuO_3$  et présentant une transition de Néel à 13.8 K, comme le montre la figure 4.9.b. Ces mesures, combinées aux mesures de DRX, mettent en évidence la présence d'une compétition entre les phases  $Sr_2CuO_3$  et  $La_2CuO_4$ . La température de fusion de la phase  $La_2CuO_4$  étant de 1320 °C [173], supérieure à la température de fusion du composé  $Sr_2CuO_3$  qui est de 1220°C, la croissance d'un monocristal exempt de phase parasite n'est pas réalisable suivant le chemin de cristallisation décrit au chapitre II. C'est pourquoi celle-ci n'a pas été entreprise au cours de travail de thèse. Il est important de noter que cette phase parasite n'est pas formée lorsque le composé parent  $SrCuO_2$  est dopé par la même teneur de  $La^{3+}$  (cf. Fig. 4.9.a).

#### 4.1.1.6 Conclusion

Les susceptibilités magnétiques mesurées dans les composés à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  indiquent le même impact du dopage par une impureté non-magnétique à savoir :

- Une augmentation de la contribution paramagnétique de Curie.
- Une diminution des constantes de couplage antiferromagnétiques,
- Dans le cas d'un changement de l'environnement local de coordination autour de l'impureté, une augmentation plus significative des constantes de Curie et l'addition une contribution à haute température provoquant un accroissement de la susceptibilité magnétique  $\chi_0$ .

Les taux de dopants extraits des *fits* de susceptibilité magnétique sont relativement proches des taux de substitution nominaux, et ceux déterminés par les mesures d'analyse élémentaire ICP-AES, dans le cas des composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ , avec  $M = Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$ . Une sous-estimation de la teneur en dopant est constatée dans le composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  indiquant une probable substitution du  $Sr^{2+}$  par les ions  $Zn^{2+}$ . *A contrario*, une surestimation de la concentration en  $La^{3+}$ , et  $Ni^{2+}$  dans, respectivement,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  est mise en évidence. Cette surestimation est due à l'approche de la transition vers le régime magnétique ordonné, à basse température, qui est à l'origine de la déviation entre notre *fit* et nos mesures expérimentales dans cette région de températures. L'écart entre le *fit* et les données expérimentales donne alors lieu à la surestimation du taux de substitution observé.

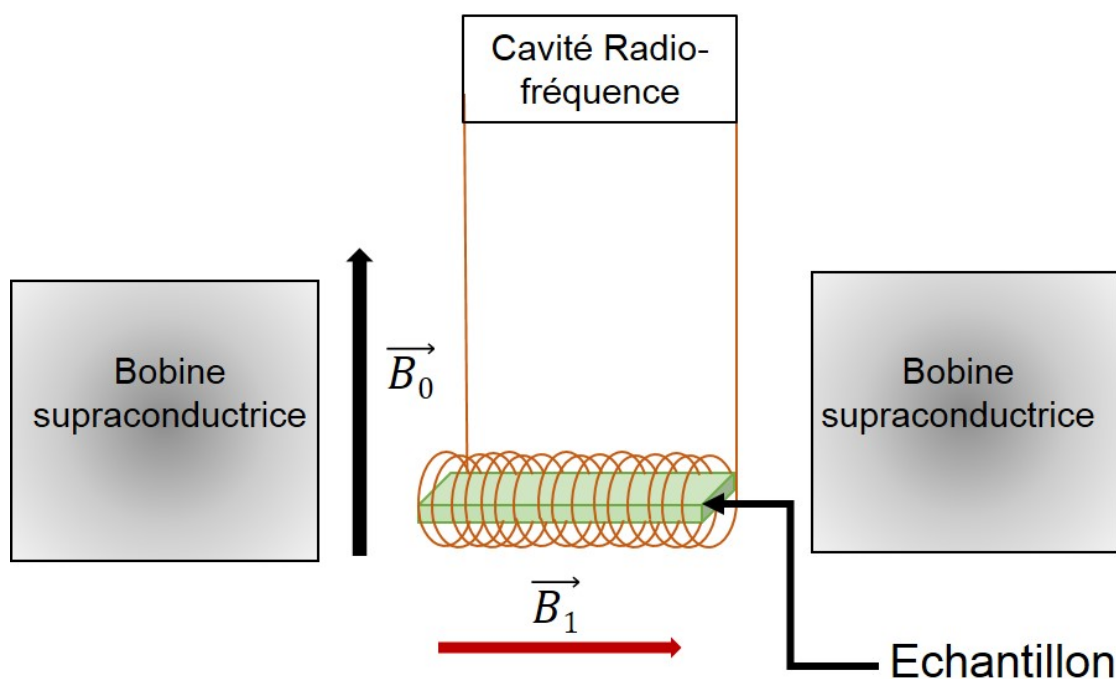
Enfin, malgré la présence de la double chaîne de spins dans  $SrCuO_2$ , le dopage par une impureté de  $S = 0$ , semble avoir le même impact que sur le système à chaîne de spins unique  $Sr_2CuO_3$ . Cette conclusion nous permettra de traiter le système  $SrCuO_2$  comme un composé à chaînes de spins linéaires, dans la suite de ce travail.

#### 4.1.2 Résonance magnétique nucléaire des matériaux $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ et $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$

Dans cette section, nous présenterons les résultats des mesures de résonance magnétique nucléaire, réalisées sur les monocristaux  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ . Nous commencerons par une brève introduction du principe de la mesure, et de la technique expérimentale, puis nous discuterons les résultats obtenus pour les deux composés. Les mesures de RMN du solide ont été réalisées par Y. Utz et H-J.Grafe au Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) Dresden [30, 107]. Les monocristaux de compositions  $SrCuO_2$ , et  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  ayant déjà été mesurés, par le passé, seuls les monocristaux  $SrCuO_2$  dopés par du  $Mg^{2+}$  et du  $Pd^{2+}$  ont été étudiés, dans le cadre de cette collaboration. Des mesures similaires sur des cristaux de composition  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  sont envisagées.

##### 4.1.2.1 Mesures expérimentales

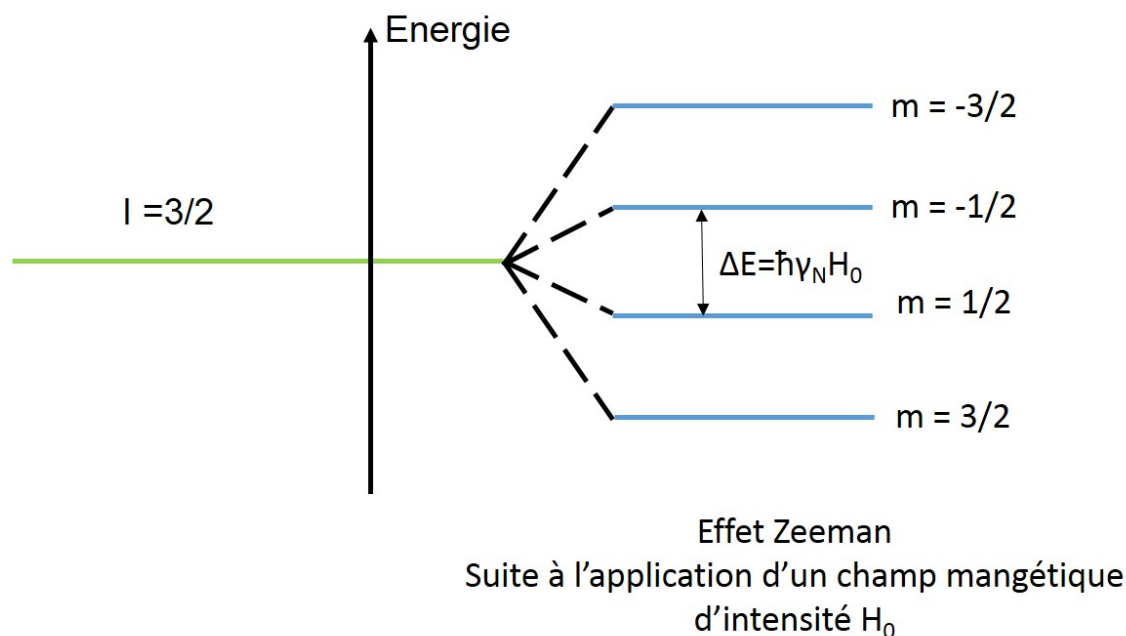
Lors d'une mesure RMN, l'échantillon étudié est entouré d'une petite bobine constituant une cavité radiofréquence, le tout étant introduit dans une bobine supraconductrice permettant de générer des champs magnétiques de forte intensité, comme cela est schématisé sur la figure 4.10.



**Figure 4.10** Schéma de principe du montage utilisé pour la réalisation de mesures RMN.

Les mesures ont été réalisées en mode dynamique au moyen d'un champ alternatif pulsé suivant une variante de la méthode d'écho de spin [174, 175], qui sera détaillée davantage dans ce paragraphe.

En pratique, un premier champ magnétique statique intense  $\vec{B}_0$ , généré par la bobine supraconductrice, est appliqué dans la direction que nous noterons  $z$  et permet de polariser les moments magnétiques de l'échantillon dans la direction du champ appliqué, donnant ainsi une aimantation  $M_0$ . L'application du champ lève la dégénérescence des états de spins nucléaires par effet Zeeman, comme indiqué sur la figure 4.11.

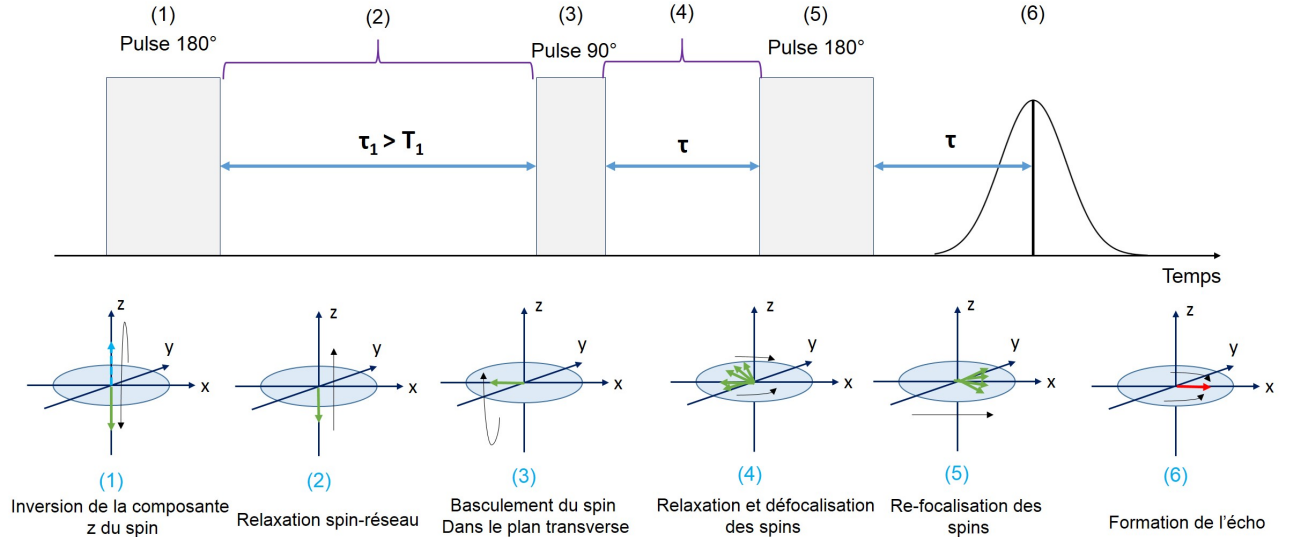


**Figure 4.11** Effet Zeeman suite à l'application d'un champ magnétique  $H_0$  et levée de dégénérescence des états de spins nucléaires pour noyau de spin  $I = \frac{3}{2}$ .

Un second champ magnétique transverse pulsé  $\vec{B}_1$ , généré par la petite bobine, est ensuite appliqué, perpendiculairement à  $z$ , avec une fréquence  $\omega$  pendant un temps de pulse ( $t$ ); cette excitation est absorbée par l'échantillon. Le champ pulsé  $\vec{B}_1$  induit des interactions entre les différents niveaux d'énergies, induisant le flip (flop) de l'aimantation des moments de spin, à la fréquence de résonance. L'angle de rotation du spin dépend de la valeur de  $\vec{B}_1$ . La relaxation des moments magnétiques a lieu jusqu'au retour à leur position d'équilibre thermodynamique. La mesure consiste alors à déterminer l'aimantation  $M_z(\tau)$ , pour un temps de relaxation  $\tau$ , durant ce processus de relaxation. La mesure de  $M_z(\tau)$  permet d'accéder aux deux temps de relaxation caractéristiques. Le temps de relaxation longitudinal spin-réseau  $T_1$  et le temps de relaxation transverse spin-spin  $T_2$ , avec  $T_1 \gg T_2$ . Le champ pulsé est généré par la cavité radiofréquence qui permet également la détection du signal de sortie, grâce à la différence de potentiel induite au sein de la bobine par la précession des moments de spins; ce signal très faible amplifié au moyen d'un amplificateur.

Plus précisément, les mesures d'écho de spins ont été réalisées suivant la séquence présentée sur la figure 4.12 qui inclut une première étape d'inversion de spins avant d'entamer la méthode Hahn spin écho classique. Un premier pulse  $\vec{B}_1$  permet donc de renverser les spins, initialement polarisés suivant  $z$ , de  $180^\circ$ , et de lire la valeur de  $M_0$  à l'équilibre, après un temps de relaxation

$\tau_1 > T_1$ , permettant le retour des spins à leurs positions d'équilibre par la relaxation spin-réseau. Un pulse de  $90^\circ$  permet de renverser les spins nucléaires, qui précessent à présent de manière individuelle, à différentes fréquences propres, dans le plan transverse  $[x, y]$ . Après un temps  $\tau$ , un second pulse de  $180^\circ$  est émis, qui permet de rassembler les spins, en les refocalisant et de créer un écho de spin à un temps  $\tau$ . On mesure ainsi l'aimantation résultante suivant  $z$ ,  $M_z(\tau)$  qui représente l'aire intégrée de l'écho [174, 175].



**Figure 4.12** Étapes de réalisation d'une mesure spin echo.

Les mesures présentées dans la suite ont été réalisées avec une fréquence du champ oscillant de 80 MHz, en faisant varier le champ magnétique avec des pas de 1 mT et pour un temps  $\tau_1 = 4\mu s$ . Le champ magnétique  $\vec{B}_0 = 7$  T a été appliqué suivant la direction  $b$  des deux échantillons mesurés.

#### 4.1.2.2 Grandeurs mesurées et intérêt

Le principe des mesures de RMN du solide repose sur l'effet Zeeman. Considérons un noyau atomique portant un spin nucléaire  $\vec{I}$ , avec :

$$\vec{I} = \vec{L} + \vec{S} \quad (4.8)$$

où :  $\vec{L}$  est le moment angulaire orbitaire et  $\vec{S}$ , le spin du nucléon.  $I = \frac{3}{2}$ , dans le cas du  $^{63}Cu$ .

Le spin nucléaire produit un moment magnétique  $\vec{\mu}$ , avec :

$$\vec{\mu} = \frac{h}{2\pi} \gamma_N \vec{I} \quad (4.9)$$

où :  $\gamma_N$  représente le rapport gyromagnétique et vaut 11.296  $\frac{MHz}{T}$  pour le  $^{63}Cu$  [176].

Lorsque ce noyau est soumis à un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , il se produit une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques associés aux différents états de spins  $m=\{-3/2, -1/2, 1/2, 3/2\}$  (cf. Fig. 4.11). Deux niveaux consécutifs étant séparés par une énergie constante [177] :

$$\Delta E_m = \frac{h}{2\pi} \gamma_N \vec{B}_0 \quad (4.10)$$

avec :  $E_m = \frac{h}{2\pi} \gamma_N \vec{B}_0 m$

et :  $\omega_L = -\gamma_N B_0$  représente la fréquence de précession de Larmor des spins nucléaires sous l'effet du champ statique  $\vec{B}_0$

Suite à l'application d'un champ supplémentaire alternatif  $\vec{B}_1$ , tel que décrit au paragraphe précédent, la composante  $z$  de l'aimantation change, et le retour à l'état d'équilibre peut se faire via un processus de relaxation, en échangeant de l'énergie avec l'environnement du noyau atomique. Ceci conduit à des transitions entre les différents états d'énergie  $m$  en changeant leurs populations ( $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ), ( $+\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2}$ ) ou ( $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) avec  $\Delta m = \pm 1$  ou  $\pm 2$ .

Les lignes spectrales correspondant aux fréquences de résonances de ces transitions sont mesurées lors de l'acquisition d'un spectre RMN. La mesure du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  est alors réalisée sur une de ces lignes spectrales (transitions) et permet de sonder l'environnement de ce noyau, avec :

$$M_z = M_0(1 - f(e^{-\frac{T}{T_1}})) \quad (4.11)$$

où :  $f(e^{-\frac{T}{T_1}})$  est une somme dont le nombre de termes dépend de la transition considérée entre les niveaux  $m$ , précédents, et [178] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi k_B T}{h} \int \frac{dq}{\pi} A(\vec{q})_{Transv}^2 \frac{\chi''(q, \omega)}{\omega_{res}} \quad (4.12)$$

où :

$A(\vec{q})_{Transverse}^2$  est défini comme :

$$A_\alpha(\vec{q}) = \sum_j A_{ij}^{\alpha\alpha} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{ij}} \quad (4.13)$$

et représente le tenseur de couplage hyperfin entre le spin nucléaire sur un site  $i$  avec le spin électronique d'un site  $j$ , dans la direction cristallographique  $\alpha$ .

$\omega_{res}$  : La fréquence de la transition,

$\chi''(q, \omega)$  : La partie imaginaire de la susceptibilité dynamique magnétique qui renseigne sur les corrélations dynamiques spin-spin.

Le couplage hyperfin est dû à la création d'un champ magnétique local électronique, lors de l'application du champ  $\vec{B}_0$ . Ce couplage induit une modification des niveaux d'énergie du

noyau atomique, et donc des fréquences de résonances des transitions entre ces ces niveaux. Le tenseur de déplacement hyperfin s'écrit :

$$K_\alpha = \frac{2\pi}{g_e \mu_B h \gamma} \sum_j A_{\alpha\alpha}^{ij} \chi_s$$

$K_\alpha$  communément appelé "Knight shift" est directement proportionnel à la susceptibilité statique locale qui dépend alors de l'environnement local du noyau sondé. Ce dernier paramètre permet de connaître la fréquence correspondant à la transition considérée, dans un environnement donné, en tenant compte de la fréquence du champ appliqué  $\omega_0$ , avec :

$$\omega_{res} = (1 + K_\alpha)\omega_0 \quad (4.14)$$

Les énergies (fréquences) d'excitations utilisées en RMN sont de l'ordre du  $\mu\text{eV}$ .

Les interactions quadripolaires provenant de l'interaction de la charge du noyau avec le champ électrique généré par le nuage électronique peuvent également modifier les énergies séparant les niveaux énergétiques du noyau, et par conséquent, les fréquences des transitions entre ces différents niveaux de  $\nu_Q$ , fréquence associée à l'interaction quadripolaire.

Le temps de relaxation  $T_1$  étant proportionnel aux corrélations dynamiques spin-spin. La mesure de la distribution des temps de relaxations nous permettra de sonder la dynamique de spin dans nos matériaux, et plus précisément le spectre des excitations magnétiques, les spinons, à basse énergie. Les mesures de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  ont été réalisées sur le satellite correspondant à la transition ( $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) du fait qu'elle ne présente pas de recouvrement avec les transitions voisines [30]; spectre donné en Annexe 5.

Par ailleurs, la signature de l'ouverture d'un gap de spin se traduit généralement par une diminution des temps de relaxation en suivant une loi :

$$\frac{1}{T_1} \propto e^{-\frac{\Delta}{T}} \quad (4.15)$$

où :  $\Delta$  est l'amplitude de gap de spin (en meV ou K).

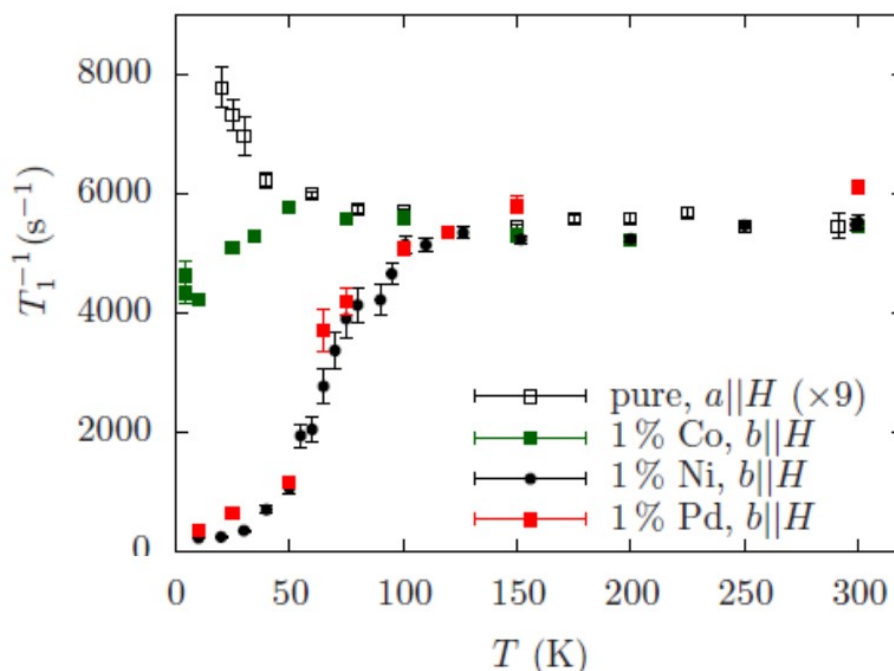
#### 4.1.2.3 Composé $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$

Les mesures de la distribution des temps de relaxation sur le composé  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ , en fonction de la température sont présentées sur la figure 4.13 et comparée au composé  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$  et au composé pur  $SrCuO_2$  de pureté 4N [107].

Le tracé de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température montre une distribution des temps de relaxation à basse température, traduisant une diminution des corrélations dynamiques spin-spin. Le signal mesuré étant d'origine magnétique, il est directement proportionnel à  $\chi''(q, \omega)$ . Ce

comportement traduit l'ouverture d'un pseudogap de spins à basse énergie, comme cela a été rapporté par des mesures similaires dans plusieurs autres composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  substitués par du  $Ca^{2+}$  (5 et 10%) ou  $Ni^{2+}$  (1%) [106, 105, 179, 14, 180]. Le gap de spin est une conséquence de la segmentation des chaînes de spins par une impureté de  $S=0$ . Ceci a pour effet de créer des segments de chaînes de différentes longueurs dont les bords agissent comme des parois de domaines qui confinent les spinons sur la longueur du segment de chaîne créé. Ces segments de chaînes présentent des contributions différentes au spectre d'excitations magnétiques de ces composés. Les chaînes courtes possédant des corrélations spin-spin les moins importantes et vice et versa pour les chaînes longues. Du point de vue de la RMN, les chaînes de différentes longueurs présenteront des temps de relaxation différents, plus courts dans le cas des segments de chaînes courts et plus long dans le cas des chaînes longues. Le système dopé présente donc une distribution de temps de relaxations causant une distribution spatiale de gaps de spins et se traduit "macroscopiquement" par l'ouverture d'un pseudogap de spins. C'est pourquoi la déplétion de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température ne suit pas une loi exponentielle comme cela est proposé par l'équation 4.15. La valeur du gap  $\Delta$  correspond à la température à laquelle la décroissance de  $\frac{1}{T_1}$  débute ( $T^*$ ) soit 100 K dans le composé  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ , c'est à dire, environ  $\sim 8.6$  meV.

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont révélé le même comportement dans une série d'autres composés [14, 180]. Ces mesures seront plus amplement discutées au chapitre V.

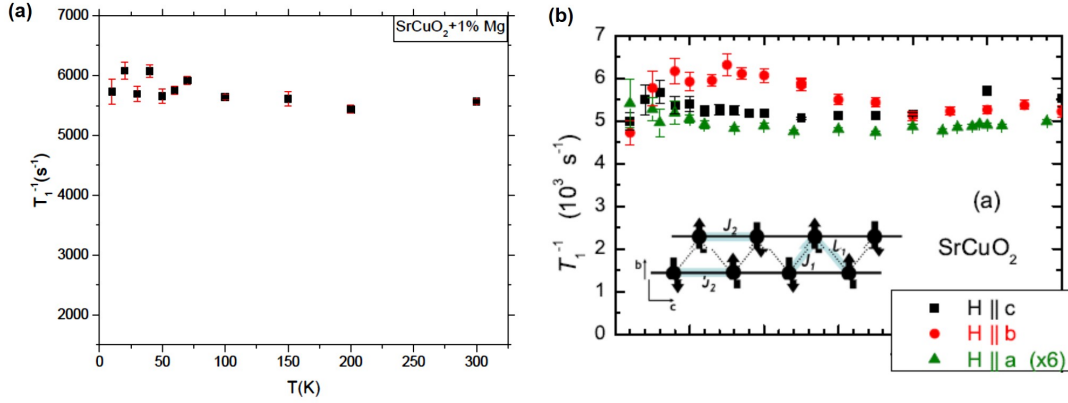


**Figure 4.13** Mesure de l'évolution des temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température dans les composés  $SrCuO_2$  et  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Pd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$ . Figure extraite de [107].

#### 4.1.2.4 Composé $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$

Les mesures de la distribution des temps de relaxation dans le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  en fonction de la température sont présentées sur la figure 4.14.a.

Le tracé de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température ne montre aucune distribution des temps de relaxation dans ce composé. Le même comportement a été rapporté pour un composé  $SrCuO_2$  d'une pureté (2N) de 99%. Les mesures réalisées sur les deux cristaux sont représentées, respectivement, sur les figures 4.14.a et .b. [105].



**Figure 4.14** (a) Mesure de l'évolution des temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température dans le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  (b) Mesure de l'évolution des temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température dans le composé  $SrCuO_2$  de pureté (2N.) [105]

L'évolution du temps de relaxation en fonction de la température ne montre pas, à basse température, la divergence en  $\frac{1}{T_1}$  observée pour le composé  $SrCuO_2$  de pureté (4N) (*cf.* Fig. 4.13) [107], et qui traduit la mise en place des corrélations magnétiques critiques avant le passage vers la phase magnétique ordonnée. L'inverse du temps de relaxation  $\frac{1}{T_1}$  ne montre pas non plus la déplétion à basse température observée dans les matériaux  $SrCuO_2$  dopés par du  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$  due à l'ouverture du pseudogap de spin.

L'absence d'évolution de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température semblerait donc indiquer que les ions  $Mg^{2+}$  ne produisent pas le même effet au sein des chaînes de spins, et ne provoquent pas l'ouverture d'un pseudogap de spin. L'impact de l'impureté  $Mg^{2+}$  consisterait alors uniquement en l'introduction de désordre structural, d'où sa similitude avec un composé  $SrCuO_2$  de faible pureté (2N).

##### — Estimation du taux de substitution

Nous avons tenté d'estimer la concentration en  $Mg^{2+}$  au sein des chaînes de spins à partir des mesures RMN. Le taux de dopage est déduit par analogie aux températures (amplitude) des pseudogaps déterminés dans les composés  $SrCuO_2$  dopés par du  $Ni^{2+}$  qui montrent une bonne linéarité de  $\Delta$  en fonction du taux de substitution. L'estimation du taux de dopage en  $Mg^{2+}$  à partir des résultats des mesures de RMN, donnerait moins de 0.1% d'impureté présente dans les chaînes alors que le taux de dopant dans le même échantillon a été analysé par ICP-AES et révèle un taux de substitution de 0.824 %.



Les mêmes écarts entre les taux de substitution réels (mesurés par ICP) et estimés à partir de mesures RMN ont été rapportés pour les composés  $SrCuO_2$  dopés par du  $Zn^{2+}$ , et élaborés par *K.Karmakar et al.*, [107, 148]. Dans ce cas, les teneurs en dopants extraites à partir des mesures RMN sont de 0.25% et 0.5% pour des taux de dopage nominaux de 1% et 2%, alors que les mesures ICP-AES réalisées sur ces mêmes composés donnent des taux de dopage effectifs de 0.33% et 1.34% [107]. Ces résultats mis ensemble indiquent que, comme postulé au paragraphe 4.1.1.3, une partie du  $Zn^{2+}$  n'irait pas dans les chaînes de spins mais sur les sites du  $Sr^{2+}$ , en diminuant le nombre d'impuretés "perçues" dans les chaînes.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons formuler les hypothèses suivantes pour justifier l'absence de pseudogap de spin dans les cristaux dopés par des ions  $Mg^{2+}$  :

- Par analogie au cas du  $Zn^{2+}$ , une partie des ions  $Mg^{2+}$  substitue les sites du strontium : la quantité de dopant demeurant dans les chaînes serait très faible; cette hypothèse sera discutée plus en détails au chapitre V, à l'occasion des mesures de diffusion inélastiques réalisées sur le même composé.

- La formation de précipités riches en magnésium qui en diminueraient la teneur dans le cristal de manière conséquente : Nos observations en microscopie optique ou électronique ne nous ont pas permis de mettre en évidence la présence d'une telle ségrégation étant donné le faible taux de substituant utilisé. Bien évidemment la surface d'échantillon analysé par MEB étant très faible, il n'est pas exclu que certaines parties du cristal puissent contenir de telles inclusions sans que la répartition en soit homogène.

## 4.2 Caractérisations thermiques des composés $SrCuO_2$ purs et dopés

### 4.2.1 Théorie de la conduction thermique par les phonons et excitations de spins dans les systèmes isolants 1D

Comme abordé au chapitre I, la conduction thermique du cuprate isolant à chaînes de spins  $SrCuO_2$  inclut deux contributions, la première d'origine phononique et la seconde d'origine magnétique. La conduction thermique totale s'écrit alors comme la somme :

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{mag} \quad (4.16)$$

De manière générale, le flux thermique  $\vec{Q}$  traversant un solide soumis à un gradient de température, par unité de surface et de temps est décrit par la loi de Fourier [181] :

$$\vec{Q} = -\kappa(T)\vec{\nabla}(T) \quad (4.17)$$

Le flux de chaleur se propage du point chaud vers le point froid et est exprimé en ( $W.m^{-2}$ ) et la conduction thermique  $\kappa(T)$  du milieu (solide) traversé en ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ).

Le modèle de Drude [68, 182] fournit une première approche de l'expression de  $\kappa$  dans un solide, indépendamment de la nature des particules contribuant au transport de la chaleur, avec :

$$\kappa = \frac{1}{d} C v l \quad (4.18)$$

où :

$d$  : Est la dimensionnalité du système considéré,

$C$  : Correspond à la chaleur spécifique du solide,

$v$  : Représente la vitesse de propagation des paquets de particules (quasi-particules) ou vitesses de groupes,

$l$  : Est le libre parcours moyens des entités contribuant au transport thermique, avec  $l = v \cdot \tau$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation des particules.

Cette expression est obtenue en assimilant les particules en mouvement à un gaz de particules libres, se propageant dans un élément de volume défini. Les détails du développement de l'expression de  $\kappa$  peuvent être consultés dans les références [68].

L'équation 4.18 ne permet pas une description réaliste de la conduction thermique d'un solide, sous cette forme, du fait qu'elle ne rend pas compte de la dépendance en vecteur d'onde  $k$  et en énergie  $\hbar\omega$  des particules (quasi-particules) considérées. Elle reste néanmoins valide, en première approximation, pour la description du transport de chaleur par les phonons, à basse température.

Une formule plus adaptée est dérivée en faisant intervenir la fonction de distribution de Boltzmann [79], avec :

$$\kappa = \frac{1}{d} \frac{1}{(2\pi)^d} \int C_k v_k l_k dk \quad (4.19)$$

où :  $C_k$ ,  $v_k$  et  $l_k$  sont à présent dépendants de  $k$ .

#### 4.2.1.1 Conduction thermique par les phonons

La conduction thermique par les vibrations du réseau cristallins, peut dans un premier temps, être approximée à la relation de Drude 4.18, avec  $d=3$ , dans le cas de nos matériaux, avec :

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l \quad (4.20)$$

Cette expression porte alors le nom de la relation de Debye. Celle-ci ne tient pas compte des mécanismes d'interaction de type phonon-phonon ou phonon-défaut, décrits au chapitre I. Un modèle plus élaboré, le modèle de Callaway [183] est alors utilisé, avec :

$$\kappa = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_c \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.21)$$

où :  $\theta_D$  est la température de Debye,  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ , et  $\tau_c$  est donné par la règle de Mathiessen [184] et regroupe les temps de relaxations liés aux processus d'interactions entre les phonons, défauts et bords (surface) de l'échantillon. Comme dans le cas du modèle de Debye, les vitesses de groupe ( $v$ ) des modes de phonons acoustiques sont supposées indépendantes de  $k$ . Cette hypothèse est valide à basse température, où on peuple la partie linéaire de la dispersion de phonons  $\hbar\omega_k = f(k)$ .

L'expression 4.21 est obtenue en posant :

$$C_{ph} = \int \frac{du_k}{dT} = \int \frac{d}{dT} \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1} dk \quad (4.22)$$

où :  $u_k$  donne le taux d'occupation d'un niveau d'énergie  $\hbar\omega$  par un phonon de vecteur d'onde  $k$  et suit la distribution de Bose-Einstein.

$\tau_c^{-1}$  s'écrit comme une somme de résistances à la propagation des phonons, disposées en parallèle :

$$\tau_c^{-1} = \tau_s^{-1} + \tau_d^{-1} + \tau_p^{-1} \quad (4.23)$$

Le terme  $\tau_s^{-1}$  définit la diffusion du mode de phonon par les bords (surface) de l'échantillon de dimension  $L$ , et est uniquement valide à basse température, avec :

$$\tau_s^{-1} = \frac{\bar{v}}{L} \quad (4.24)$$

Le terme  $\tau_d^{-1}$  correspond à la diffusion des modes de phonons par des défauts ponctuels et s'écrit [68, 185] :

$$\tau_d^{-1} = A\omega^4 \quad (4.25)$$

où :  $A$  est indépendant de la température.  $\tau_d^{-1}$  croît avec la taille du défaut et de l'énergie du mode de phonon mis en jeu.

Comme nous l'avons abordé au chapitre I, les mécanismes d'interactions phonon-défaut sont dominants à basse température.

Le terme  $\tau_p^{-1}$  décrit les interactions de type phonon-phonon qui peut être décomposé en processus normaux et processus Umklapp décrits au chapitre I, possédant des fréquences respectives ( $\tau_N^{-1}$ ) et ( $\tau_U^{-1}$ ).

$$\tau_p^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} \quad (4.26)$$

avec [186, 187, 188, 66, 77] :

$$\tau_N^{-1} = A\omega^\alpha T^{5-\alpha} \quad (4.27)$$

et :

$$\tau_U^{-1} = B\omega^\alpha T^{5-\alpha} \exp\left(-\frac{\theta_D}{bT}\right) \quad (4.28)$$

Les paramètres  $A, B$  et  $b$  sont des constantes et  $\alpha$  dépend de la symétrie du réseau cristallin et de la polarisation du mode de phonon. Les interactions de type phonon-phonon sont dominantes à haute température.

#### 4.2.1.2 Conduction thermique par les excitations magnétiques (spinons)

La conduction thermique par les spinons dans les composés 1D, peut s'écrire à partir de l'équation 4.19, comme :

$$\kappa_{mag} = \frac{1}{(2\pi)} \int C_{mag,k} v_{mag,k} l_{mag,k} dk \quad (4.29)$$

Dans cette équation  $C_{mag,k}$  peut s'écrire :

$$C_{mag,k} = \int \frac{du_k}{dT} = \frac{2n_s}{\pi} \int \frac{d}{dT} \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} + 1} dk \quad (4.30)$$

où :  $u_k$  donne le taux d'occupation d'un niveau d'énergie  $\hbar\omega$  par un spinon de vecteur d'onde  $k$  qui suit la distribution de Fermi-Dirac.

$n_s$  : Représente le nombre de chaînes de spins par unité de surface (transverse à la direction des chaînes de spins) dans une maille cristalline,  $n_s = \frac{4}{ab}$  pour  $SrCuO_2$ .

L'équation 4.29 devient [66, 77] :

$$k_{mag} = \frac{2n_s k_B^2 T}{\pi \hbar} l_{mag}(T) \int_0^{\frac{J\pi}{2k_B T}} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad (4.31)$$

Celle-ci est obtenue en considérant la moyenne des libres parcours moyens magnétiques  $l_{mag}(T)$ .

À basse température ( $T$  tend vers 0), l'expression de  $k_{mag}$  devient :

$$k_{mag} = \frac{\pi n_s k_B^2 T}{3\hbar} l_{mag}(T) \quad (4.32)$$

L'utilisation de la formule 4.32 pour la modélisation des données expérimentales est justifiée, du fait que le pic associé à la conduction thermique d'origine magnétique apparaît dans la région à basse température.

Connaissant  $k_{mag}$ , le libre parcours moyen magnétique peut alors être calculé à partir de l'équation 4.32.

Par analogie avec le transport de la chaleur par les phonons  $l_{mag}^{-1}$  peut s'écrire, selon la règle de Mathiessen [184], sous la forme d'une somme :

$$l_{mag}^{-1} = l_0^{-1} + l_{sp}^{-1} \quad (4.33)$$

Les deux processus d'interaction mis en jeu dans ce cas, sont :

- Les interactions de type spinon-défaut, produisant à basse température, et décrite par  $l_0^{-1}$  qui est un terme indépendant de T,
- Les interactions de type spinon-phonon, décrite par  $l_{sp}^{-1}$ ,
- Les interactions de types spinon-spinon ne se produisent qu'à très haute température ( $T > 0.6J$ ) qui ne sont pas comprises dans la gamme de température de nos mesures [75].

Plusieurs modèles disponibles dans la littérature permettent de réaliser le *fit* des  $l_{mag}$  extraits expérimentalement :

- En considérant une interaction spinon-phonon qui provoque la diffusion du phonon suivant un processus de type Umklapp [50, 45, 60] :

$$l_{mag}^{-1} = l_0^{-1} + \left( \frac{\exp(T_u^*/T)}{A_s T} \right)^{-1} \quad (4.34)$$

où :  $T_u^*$  et  $A_s$  sont des variables libres.

$A_s$  décrit le couplage entre les spinons et les phonons.

- En considérant une interaction spinon-phonon optique qui diffuse le spinon :

$$l_{mag}^{-1} = l_0^{-1} + \left( \frac{\exp(T_0/T) - 1}{A_s} \right)^{-1} \quad (4.35)$$

où :  $T_0$  est une énergie caractéristique du mode optique considéré.

- En utilisant le modèle proposé par Chernyshev et Rozhkov [76], qui tient compte de deux interactions spinon-phonon optique, mettant en jeu deux modes de phonons optiques, les plus couplés aux chaînes :

$$l_{sp}^{-1} = g_{sp}^2 a \frac{2J}{T} \frac{1}{\sinh(\omega_0/T)} \quad (4.36)$$

où :

$g_{sp}$  : Décrit le couplage spinon-phonons ou plus précisément l'évolution de la constante de couplage antiferromagnétique  $J$  en fonction du déplacement atomique engendré par le phonon,

$a$  : Est le paramètre de maille cristallin et  $\omega_0$  la fréquence de vibration du mode de phonon considéré. Les deux modes utilisés par Chernyshev et *al.*, [76] possèdent des énergies caractéristiques de 300 et 740K.  $l_{mag}^{-1}$  devient alors :

$$l_{mag}^{-1} = l_0^{-1} + l_{sp,1}^{-1} + l_{sp,2}^{-1} \quad (4.37)$$

## 4.2.2 Propriétés de conduction thermique des composés $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$

### 4.2.2.1 Principe de la mesure

Les mesures des conductions thermiques des monocristaux  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  et  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  ont été réalisées par G. Horn à l'IFW Dresden. Le principe détaillé de la technique ainsi que la description du montage utilisé peuvent être consultés dans [189, 77, 69, 190, 115]. Les conductions thermiques des deux cuprates ont été sondées par la méthode de l'état stationnaire, parallèlement et perpendiculairement aux chaînes de spins dans les directions cristallographiques  $c$  et  $a$ . Seuls les composés dopés sur le site du  $Sr^{2+}$  ont été mesurés, dans le cadre de cette collaboration; les composés dopés sur le site du  $Cu^{2+}$  (par du  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) ayant été étudiés de manière extensive à l'occasion de nombreux travaux antérieurs [115, 65, 66].

Les mesures de transport sont réalisées au moyen de quatre contacts, sur des échantillons parallélépipédiques, avec l'axe le plus long, déterminant la direction de la mesure. La forme idéale de l'échantillon est un parallélépipède parfait dont l'épaisseur et la largeur sont les plus petites possibles, devant sa longueur. L'échantillon est soigneusement collé sur un doigt froid à une extrémité, et à une chaufferette, résistance de  $2.8k\Omega$ , à l'autre extrémité. La colle utilisée à cet effet est un très bon conducteur thermique de la marque Delta Bond 152. La première extrémité constitue le point froid de l'échantillon, à une température  $T_0$ , et la seconde le point chaud, à une température  $T_1$ . Le principe consiste alors à appliquer un courant sur la résistance, et à mesurer la tension générée, afin d'en déduire la puissance appliquée à l'échantillon. La chaufferette va ainsi induire un flux de chaleur circulant à travers l'échantillon jusqu'au point froid avec une puissance  $P$ . Un thermocouple calibré est apposé sur la surface de l'échantillon, loin des deux points de contacts des extrémités de l'échantillon. Le thermocouple connecté à un voltmètre permet de mesurer la tension induite dans ce dernier  $\Delta V$ , et ainsi de mesurer la différence de température à ces bornes via le coefficient d'étalonnage, lui correspondant. Connaissant la puissance appliquée, les dimensions de l'échantillon, la distance entre les deux points du thermocouple ainsi que la différence de température aux bornes de ce dernier, il est possible de calculer la conduction thermique du matériau, via la relation :

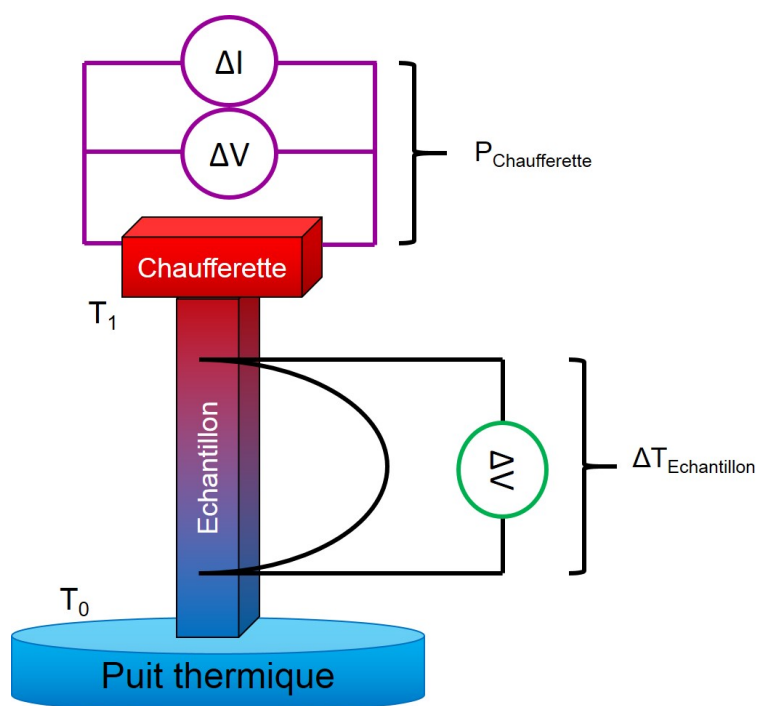
$$\kappa = \frac{Pl}{A\Delta T} \quad (4.38)$$

où  $l$  correspond à la distance entre les deux points de contact du thermocouple et  $A$  la section transverse à la direction de l'écoulement du flux de chaleur.

La différence de température considérée est celle établie une fois l'état stationnaire atteint, c'est à dire à l'équilibre thermodynamique où  $\Delta T$  ne varie plus.

L'échantillon est monté sur une canne et entouré de deux boucliers thermiques antiradiation, pour minimiser les pertes de chaleur par radiation et/ou le transfert de chaleur à l'échantillon via une autre source que la chaufferette (par conduction). L'ensemble du montage est introduit dans de l'Hélium liquide, et la mesure est réalisée sous un vide de  $10^{-5} mbar$ , afin d'éviter la dissipation de la chaleur par la convection du gaz environnant, au voisinage de l'échantillon.

Les mesures de conduction thermique ont été réalisées entre 6K et 300K. Le montage utilisé pour la réalisation des mesures de conduction thermique est schématisé sur la figure 4.15.



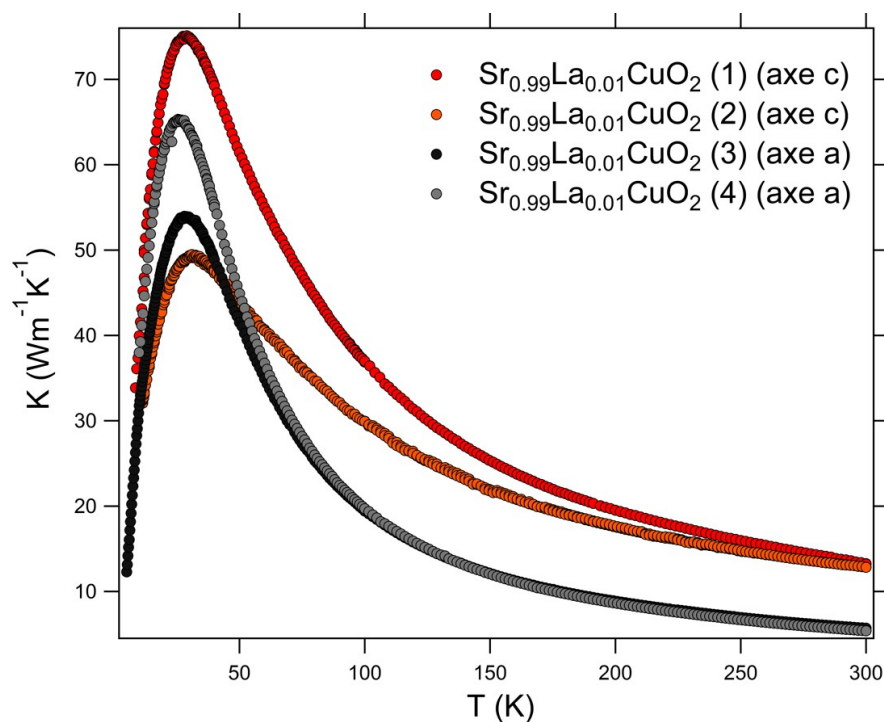
**Figure 4.15** Schéma de principe du montage utilisé pour la réalisation des mesures de conduction thermique.

Plusieurs paramètres peuvent induire des incertitudes de mesure, le plus courant étant la connaissance des dimensions exactes de l'échantillon. D'autres paramètres tels que les pertes de chaleur par la conduction dans les fils du thermocouple, la convection ou la radiation de la chaufferette et de l'échantillon, ou encore les pertes de chaleur, lors de sa transmission à l'échantillon peuvent également augmenter les incertitudes liées aux mesures de  $\kappa$ . C'est pourquoi les thermocouples sont faits de manganin (84% de Cu, 12% de Mn, et 4% de Ni), un bon conducteur électrique couplé à du constantan avec un pont de longueur suffisante (6 cm) afin d'éviter les fuites thermiques par conduction.

Les conductions thermiques ont été mesurées sur 4 échantillons, dont deux orientés suivant  $c$  et deux suivant  $a$  avec des dimensions de  $\sim 3 mm \times (0.3 - 1.2 mm) \times 0.5 mm$ .

### 4.2.3 Conduction thermique du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$

Les conductions thermiques du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , mesurées dans les directions  $a$  et  $c$ , parallèle et perpendiculaire aux chaînes de spins sont données sur la figure 4.16.



**Figure 4.16** Conductions thermiques mesurées dans quatre composés  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  suivant les axe  $c$  et  $a$ . Les mesures (1) et (2) correspondent aux deux échantillons dont  $\kappa$  a été mesurée dans la direction des chaînes de spins (axe  $c$ ). Les mesures (3) et (4) correspondent aux deux échantillons dont  $\kappa$  a été mesurée dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins (axe  $a$ ). Figure reproduite à partir des données de [190].

La conduction thermique mesurée suivant  $a$ , est purement d'origine phononique, alors que la mesure réalisée suivant  $c$  englobe les contribution du transport via les spinons et les phonons [45, 49, 46, 47, 191, 50, 192].

Les courbes correspondantes présentent des pics à  $50 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  et  $75 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  à 27 K pour les mesures effectuées, dans la direction des chaînes de spins, respectivement à  $55 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  et  $65 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  à 31 K et 29 K, pour les mesures réalisées perpendiculairement aux chaînes. Ces différences traduisent une inhomogénéité de la répartition du dopant le long du cristal ou d'une possible erreur d'alignement du cristal.

La réduction de la conduction thermique des composés dopés par du  $La^{3+}$  est drastique, comparée à celle d'un cristal  $SrCuO_2$  pur (précurseurs  $SrCO_3$  et  $CuO$  de même pureté 4N) qui vaut  $850 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  et  $250 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ . En effet, les conductions thermiques mesurées dans  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  représentent seulement 6 et 24% des contributions dans, respectivement, les directions  $c$  et  $a$  de  $SrCuO_2$  pour seulement 1% de substitution.

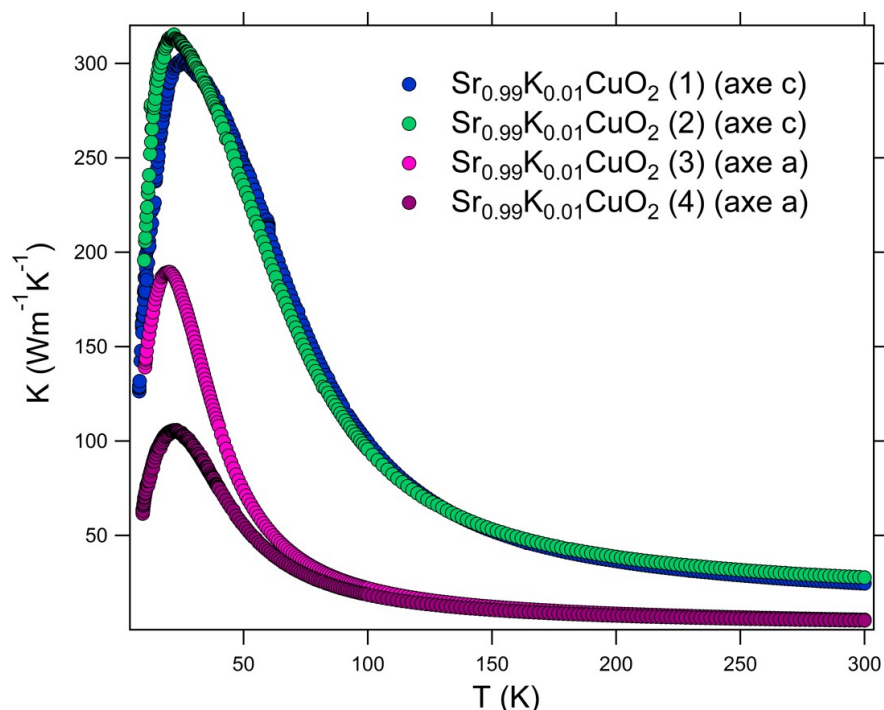
La soustraction de la contribution suivant  $a$  de la conduction thermique mesurée suivant  $c$  permet d'accéder à la conduction thermique d'origine purement magnétique, en supposant que



la conduction thermique par les phonons ne présente qu'une légère anisotropie, comme cela a été rapporté par [50, 45, 49]. La valeur de conduction thermique magnétique ainsi extraite est de  $20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , à 70 K dans  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , contre  $660 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  dans le composé pur à 37 K (voir Fig. 4.19).

Notons que la valeur de  $\kappa_c$ , à son maximum, est plus faible que les valeurs de  $\kappa_a$ , dans le premier échantillon de  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . La soustraction  $\kappa_c - \kappa_a$  donnant alors lieu à une conduction thermique magnétique négative, seule la partie supérieure à 50 K est exploitée pour l'interprétation des données. De plus, le choix de cet intervalle est justifié puisque les pics de conduction thermique magnétique sont tous compris dans la gamme de température  $T > 50$  K, à l'exception du composé pur.

#### 4.2.4 Conduction thermique du composé $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$



**Figure 4.17** Conductions thermiques mesurées dans quatre composés  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  suivant les axe  $c$  et  $a$ . Les mesures (1) et (2) correspondent aux deux échantillons dont  $\kappa$  a été mesurée dans la direction des chaînes de spins (axe  $c$ ). Les mesures (3) et (4) correspondent aux deux échantillons dont  $\kappa$  a été mesurée dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins (axe  $a$ ). Figure reproduite à partir des données de [190].

Les conduction thermique du composé  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , mesurées dans les directions  $a$  et  $c$ , parallèle et perpendiculaire aux chaînes de spins sont données sur la figure 4.17.

Les courbes correspondantes présentent des pics de  $\sim 300 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  à 22 K et 26K, pour les mesures effectuées, dans la direction des chaînes de spins  $c$ , et des pics à  $110 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  et  $190 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  à 19K et 22K, pour les mesures réalisées perpendiculairement aux chaînes  $a$ . Les mesures réalisées dans la direction des chaînes de spins sont reproductibles, alors que les

différences observées perpendiculairement à la direction des chaînes traduisent, comme dans le cas précédent du dopage par du  $La^{3+}$ , une inhomogénéité de la répartition du dopant le long du cristal, comme cela a été montré par les mesures de susceptibilité magnétique, ou d'une erreur d'alignement du cristal.

La conduction thermique des composés dopés par du  $K^+$  est plus faible que celle du cristal  $SrCuO_2$  pur (4N) mais l'effet de l'impureté semble moins marqué dans ce cas que dans le cas du dopage par du  $La^{3+}$ . En effet,  $\kappa_c$  et  $\kappa_a$  représentent, respectivement, 35% et 6% des conductions thermiques mesurées suivant  $c$  et  $a$  dans le composé pur  $SrCuO_2$ . La conduction thermique magnétique résultante dans  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , vaut environ  $175 WK^{-1}m^{-1}$  à 46 K, contre  $660 WK^{-1}m^{-1}$  à 37 K, dans le composé pur (voir Fig. 4.19).

#### — Discussion

La substitution sur le site du strontium par des impuretés de valences différentes cause systématiquement une diminution des conductions thermiques phononique et magnétique mesurées parallèlement et perpendiculairement aux chaînes de spins. Ceci est attendu du fait que l'insertion de  $La^{3+}$  et  $K^+$  sur le site du  $Sr^{2+}$  conduit à la création, respectivement, de  $Cu^+$  et de  $Cu^{3+}$  au sein des chaînes de spins. Ces deux ions possédant des configurations électroniques  $3d^{10}$  et  $3d^8$  pour respectivement  $Cu^+$  et de trous ( $Cu^{3+}$ ), nous nous attendons à ce qu'ils soient perçus comme des impuretés non-magnétiques au sein des chaînes de  $Cu^{2+}$ . Par conséquent, le dopage par du  $La^{3+}$  ou du  $K^+$  devrait produire les mêmes conséquences sur les propriétés de conduction thermique de  $SrCuO_2$ .

Cependant, la diminution observée de  $\kappa$  est plus marquée dans le cas du dopage par du  $La^{3+}$  que dans le cas du dopage par du  $K^+$ . Ceci peut s'expliquer par nos mesures d'analyses élémentaires ICP-AES, présentées au paragraphe 2.3.4.4 du chapitre II, qui ont révélé que la quantité de lanthane effectivement incorporée au sein du monocristal  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  était bien de 1% ( $1.154 \pm 0.006$ ) %, contre 0.2% pour le cas du dopage par du potassium.

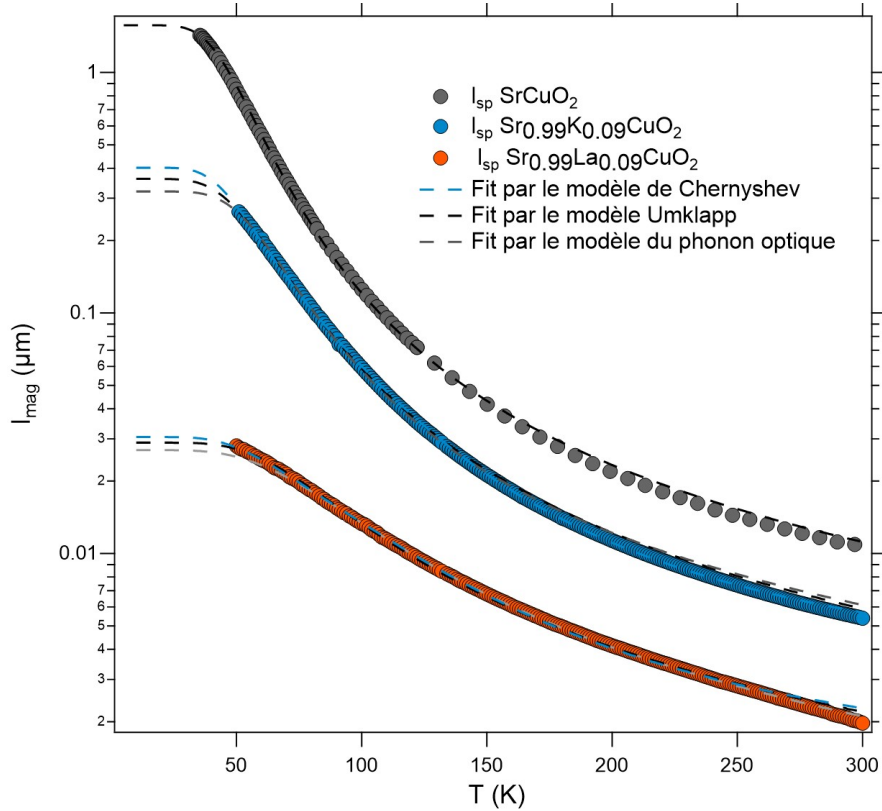
Par ailleurs, les équations 4.19 et 4.29 montrent que les conductions thermiques  $\kappa_{ph}$  et  $\kappa_{mag}$  sont intimement liées au libre parcours moyen des phonons et des spinons et comme nous l'avons vu au chapitre I, les interactions de type spinon-défaut et phonon-défaut étant dominantes à basse température [77, 50, 66], celles-ci tendent à minimiser les libres parcours moyens des deux quasi-particules. Ceci à pour conséquence la diminution des conductions thermiques associées à la propagation de la chaleur via les phonons et les spinons. C'est pourquoi nous allons nous intéresser, dans ce qui suit, à l'étude du libre parcours moyen des excitations de spins par les trois modèles (*cf.* Eq. 4.34, 4.35, et 4.37) exposés à la section 4.2.1.2.

#### — Analyse du libre parcours moyen des spinons $l_{mag}$

Le transport de chaleur par les excitations de spins est balistique dans  $SrCuO_2$ . Ceci a été prédit par Zotos *et al.*, et Fujimoto *et al.*. [193, 192], puis démontré par Hlubek *et al.*, dans [50]. De ce fait, le libre parcours moyen magnétique  $l_{mag}$  est très sensible à la présence d'impuretés qui diffusent les spinons via des interactions de type spinon-défaut. En effet, ces interactions minimisent  $l_{mag}$  et transforment alors le mode de transport de la chaleur en régime diffusif.

Les libres parcours moyens magnétiques des spinons ont été extraits à partir des courbes de conduction thermique magnétique, suivant la relation 4.32; ils sont représentés sur la figure 4.18. Les courbes ainsi obtenues ont été modélisées par trois expressions dans [190] combinant une composante indépendante de la température traduisant l'interaction *spinon-défaut*  $l_0$ , et un terme d'interaction *spinon-phonon*  $l_{sp}$ , donnés par les équations 4.37, 4.35, et 4.34. Plus particulièrement, le modèle de Chernyshev (Eq. 4.37) introduit un terme de couplage spinon-phonon [76].

Nous nous intéresserons, dans ce qui suit, à l'évolution du terme  $l_0$  qui renseigne sur la manière dont  $l_{mag}$  est impacté par la présence de dopants.



**Figure 4.18** Libres parcours moyens calculés dans les composés  $SrCuO_2$ ,  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  et fits correspondants par les modèles de Chernyshev, Umklapp et phonon optique tels que décrits dans le texte. Figure reproduite à partir des données de [190].

Les résultats obtenus pour le terme  $l_0$ , sont de  $\sim 15590 \text{ \AA}$  pour  $SrCuO_2$ ,  $\sim 3600 \text{ \AA}$  pour  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , et seulement  $\sim 280 \text{ \AA}$ , pour  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , avec des valeurs relativement proches quelque soit le modèle utilisé (cf. Eq. 4.34, 4.35, et 4.37).

Le libre parcours moyen des spinons  $l_0$  du composé pur s'étend sur une distance de  $\sim 4000$  fois le paramètre cristallin  $c$ , contre 920 dans le cas de  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , et 70 dans le cas de  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  [190]. Notons que cette grandeur traduit la distance moyenne entre deux impuretés au sein des chaînes de spins. La distance moyenne attendue pour un taux de dopage de 1% serait de  $\sim 400 \text{ \AA}$ , soit une impureté toutes les 100 mailles, autrement dit 100 fois le paramètre de maille  $c$ .

- Cas du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$

Dans le cas du dopage par du  $La^{3+}$ , la valeur de  $l_0$  (250 Å) est inférieure à la valeur théorique pour un dopage à 1% (400 Å) traduisant un impact plus important des interactions spinon-défaut sur le libre parcours moyen des spinons, dans ce composé. La valeur extraite de  $l_0$  est comparable à celle obtenue, lors d'études précédentes, pour le dopage par du  $Ni^{2+}$  sur le site du  $Cu^{2+}$  à hauteur de 1% ( $l_0 = 241$  Å) [66], et bien que la substitution par du  $La^{3+}$  soit localisée hors des chaînes, son impact est plus important que dans le cas de la substitution à 1% par du  $Ca^{2+}$  ( $l_0 = 1519$  Å) [79].

Ce résultat peut avoir plusieurs origines possibles que nous allons énoncer ci-dessous :

a) Le dopage en électron au sein des chaînes, via la création de  $Cu^+$  : Dans ce cas de figure, deux effets sont attendus. D'une part, les impuretés avec  $S=0$  implantées dans les chaînes de spins vont contribuer à entraver la propagation des spinons tout comme dans le cas du dopage par du  $Ni^{2+}$ . D'ailleurs, des mesures de diffusion inélastique de neutrons nous permettront de mettre en évidence l'ouverture d'un pseudogap de spin dans  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , du fait de la segmentation des chaînes de manière similaire au cas de  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$  [14, 180]. D'autre part, la création de charge mobile au sein des chaînes entrainerait une interaction supplémentaire déterminante pour la propagation des spinons, ces derniers n'étant plus uniquement limités par la diffusion par les phonons et les défauts mais également par des interactions de type spinon-charge. Pour rappel, ce type d'interaction existe dans les cuprates à échelles de spins  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  où il a été démontré que la substitution non-isovalente sur le site du  $Sr^{2+}$  donnant le composé  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$  conduisait à délocaliser les trous des échelles vers les chaînes de spins. Ceci a pour conséquence de réduire les interactions entre les magnons et les trous et d'améliorer les propriétés de conduction thermiques résultantes.

b) Désordre induit par la substitution au sein des chaînes de spins : Les ions  $Cu^+$  portant des orbitales  $3d^{10}$ , ils seraient plus stables en coordinence tétraédrique qu'en coordinence plan carrée. Si cela est le cas, un désordre supplémentaire au sein des chaînes est à prendre en compte du fait de la relaxation de la distorsion ainsi créée sur un certain nombre de mailles cristallines, changeant localement l'interaction d'échange  $J_{AF}$ .

c) Désordre induit par la substitution hors des chaînes de spins : Les rayons ioniques des ions de  $La^{3+}$  étant plus faibles que ceux des ions  $Sr^{2+}$ , en même coordinence (1.10 Å contre 1.21 Å) [124], la substitution par du  $La^{3+}$  est susceptible de créer des distorsions locales dans les chaînes voisines en changeant les interactions de superéchange au sein de celles-ci, comme cela a été rapporté dans les composés  $Sr_{0.95}Ca_{0.05}CuO_2$  ou  $Sr_{0.90}Ca_{0.10}CuO_2$ . Ceci peut également contribuer à diminuer le libre parcours moyen des spinons. Toutefois, le taux de dopage hors des chaînes étant de 1%, l'impact observé sur les propriétés de transport de ce matériau ne peut être comparé au cas du dopage par du  $Ca^{2+}$  où les teneurs en dopant sont 5 et 10 fois plus importantes, suggérant que le comportement mis en évidence provient essentiellement de la création d'impuretés non-magnétiques au sein des chaînes.

Évidemment, l'impact mis en évidence sur le libre parcours moyen des spinons  $l_0$  peut également résulter de la combinaison de tous les facteurs énoncés dans ce paragraphe et mettre en jeu des processus d'interaction plus complexes faisant intervenir les quatre degrés de libertés : spin, charge, phonon et défauts.

Au vu de ces résultats, la création effective de  $Cu^+$  au sein des chaînes, suggérée par les mesures de conductivité optique (Annexe 2), serait alors corroborées par les mesures de conduction thermique.

- *Cas du composé  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$*

Dans le cas du dopage par du  $K^+$ , la valeur de  $l_0$  ( $3600 \text{ \AA}$ ) est supérieure à celle attendue pour un taux de dopage de 1%, cas du  $Ca^{2+}$  ( $l_0 = 1519 \text{ \AA}$ ), bien que les rayons des ions  $K^+$  soient plus grands que les rayons ioniques des ions  $Sr^{2+}$  ( $1.46 \text{ \AA}$  contre  $1.21 \text{ \AA}$ ) [124] en même coordinence. De plus, le dopage par les ions  $K^+$  est supposé injecter des trous au sein des chaînes de spins, via la création de  $Cu^{3+}$ , qui se trouve sous sa forme  $3d^8$ . Le  $Cu^{3+}$  devrait donc adopter sa forme spin, par analogie au cas dopage par du  $Ni^{2+}$  [107, 123, 122]. L'impact d'une telle substitution devrait se manifester par une forte réduction de  $l_0$ , qui équivaut à  $400 \text{ \AA}$ , pour un dopage de 1% au sein des chaînes de spins.

La seule raison permettant d'expliquer le faible impact observé est la faible teneur de  $K^+$  au sein des cristaux finaux.

— *Constantes de couplage spinon-phonon*

Le *fit* du libre parcours moyen  $l_{mag}$  réalisé par le modèle de Chernyshev *et al.*, [76] permet d'accéder à la constante de couplage entre un spinon et une phonon optique, où le libre parcours moyen des spinons présente une dépendance en  $g_{sp}^2$ ,  $g_{sp}$  étant la constante de couplage.

Les valeurs de  $g_{sp}$  ainsi extraites dans  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  sont 4 fois supérieures à celles relevées dans le composé pur, traduisant un effet supplémentaire de la substitution sur la propagation des phonons. Il est à noter que cette augmentation de  $g_{sp}$  n'est pas mise en évidence dans le cas du dopage isovalent par du  $Ca^{2+}$  [79, 65, 114, 105, 106], montrant bien que le désordre local pouvant provenir des différences de rayons ioniques entre le dopant et l'ion natif, ne sont pas à l'origine du changement de ce couplage, du fait de la faible différence entre les rayons ionique du  $Ca^{2+}$  et  $La^{3+}$  ( $1.06 \text{ \AA}$  contre  $1.10 \text{ \AA}$ ) [124]. L'origine la plus probable à ce changement serait donc plutôt l'apparition d'un terme d'interaction supplémentaire.

Dans le cas de  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , nous constatons également une augmentation des constantes de couplage spinon-phonon avec des valeurs deux fois supérieures au cas du composé pur.

Les augmentations de  $g_{sp}$  ayant été mises en évidence dans les deux cas des composés dopés par des ions de valence différente, la raison d'une telle évolution des constantes de couplages proviendrait de la création de trous/charges dans les chaînes. Ces trous/charges donneraient alors lieu à des interactions spinon-électron ou électron-phonon qui ne seraient pas prise en compte par le modèle de Chernyshev [76].

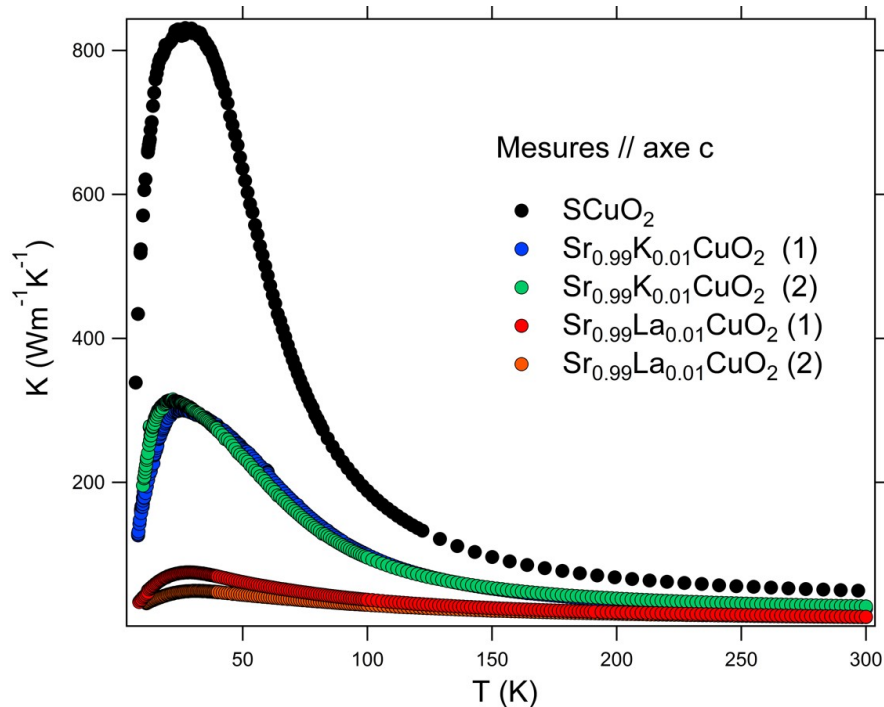
D'autre part, le dopage en électron ou en trou peut s'accompagner d'un désordre structural important provenant :

- Pour  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  : De la création d'environnements tétraédriques lors dopage par du  $Cu^+$ ,

- Pour  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  : De fortes distorsions dans les chaînes lors du dopage par du  $K^+$ , plus gros que le  $Sr^{2+}$ . En effet, si nous comparons la structure cristalline du composé  $KCuO_2$ [157] à celle du composé  $SrCuO_2$ , nous pouvons aisément constater que les chaînes de spins à  $180^\circ$ , dans la direction  $c$  de  $SrCuO_2$ , laissent place à des chaînes de  $Cu^{2+/3+}$  avec des interactions à travers des ponts oxygènes à  $90^\circ$  uniquement. Si la substitution par du  $K^+$ , tend à rapprocher son environnement de sa configuration idéale, comme dans le cas du composé  $KCuO_2$ , il n'est alors pas exclu que ceci puisse avoir un fort impact sur la structure locale au voisinage immédiat de l'impureté.

Finalement, les augmentations des couplages spinon-phonon étant mises en évidence dans les deux cas de la substitution par du  $K^+$  ou du  $La^{3+}$ , et non dans le cas de la substitution par du  $Ca^{2+}$ , peuvent être attribuées à la contribution des degrés de liberté de la charge de l'électron. De plus, la création de valence mixte des ions  $Cu^{2+}$  au sein des chaînes semble intimement liée à la création de désordre structural, qui impacte la propagation des phonons, comme cela est démontré par les mesures de  $\kappa_a$  dans les deux composés.

— *Conduction thermique à haute température dans les composés substitués*



**Figure 4.19** Comparaison des conductions thermiques mesurées dans les composés  $SrCuO_2$ ,  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  suivant l'axe  $c$ . Figure reproduite à partir des données de [190].

Il est intéressant de noter que les températures des pics de conduction thermique par les excitations de spins apparaissent à plus haute température, dans le cas des deux composés dopés.

Plus précisément les pics de  $\kappa_{mag}$  estimés à 50 K et 70 K pour, respectivement, les cas des dopages par du  $K^+$  et  $La^{3+}$ , contrairement à 37 K dans le cas du composé pur. L'augmentation des couplages entre les spinons et les phonons pourrait être à l'origine de ce décalage du pic de conduction thermique en température, notamment si les phonons sont impliqués dans un autre type d'interaction de type phonon-charge (trou). De telles interactions conduiraient à la diffusion des phonons ayant pour conséquence la diminution de la probabilité de diffusion des spinons par les phonons et, donnant lieu à une contribution  $\kappa_{mag}$  qui persiste jusqu'à plus haute température; les interactions limitant  $\kappa_{mag}$  dans cette gamme de température étant les interactions spinon-phonon.

De plus, les conductions thermiques ( $\kappa_c = \kappa_{mag} + \kappa_{ph}$ ), mesurées suivant l'axe  $c$  à haute température (200K - 300K) pour les composés dopés par du  $K^+$  ou du  $La^{3+}$  sont plus faibles que celle mesurée dans le composé pur, alors que les substitutions isovalentes par du  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Co^{2+}$  [66, 79, 65, 115] ont jusqu'ici montré des valeurs de  $\kappa_c$  égales à celle du composé pur  $\sim 45 WK^{-1}m^{-1}$ , dans la même gamme de température. Dans la direction perpendiculaire  $a$ , les courbes de conduction thermique ( $\kappa_a = \kappa_{ph}$ ) purement phononique se rejoignent toutes à 300K à  $\sim 6WK^{-1}m^{-1}$ , quelque soit le composé mesuré (pur ou dopé). La conduction thermique phononique n'est donc pas modifiée lors de la substitution par des ions de valence différente.

Ces deux mesures indiquent que seule la contribution magnétique  $\kappa_{mag}$  est affectée par la présence de valence mixte dans les chaînes de spins. L'ensemble de ces observations suggère fortement une interaction supplémentaire entre les spinons et les trous/charge créés au sein des chaînes, étant donné l'anisotropie de l'impact observé (*cf.* Fig. 4.19).

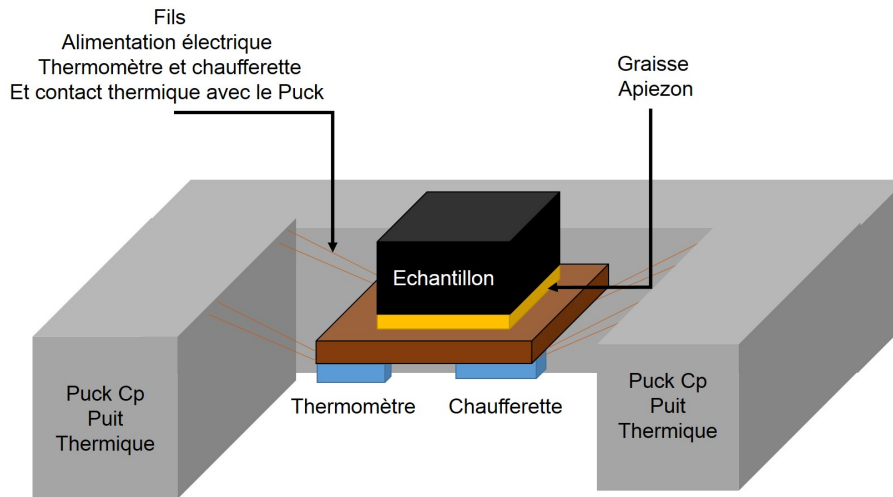
### 4.3 Mesures de chaleur spécifique dans les matériaux $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec ( $M = Mg^{2+}$ ou $Zn^{2+}$ ) et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$

#### 4.3.1 Principe de la mesure et conditions expérimentales

La chaleur spécifique molaire  $C_p$  est, par définition, la chaleur nécessaire pour élever la température d'une mole d'un corps donné de 1K; elle est exprimée en  $J mol^{-1} K^{-1}$ .

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées au moyen d'un PPMS (Physical Properties Measurements System) de la compagnie Quantum Design. L'échantillon à mesurer est posé sur une plateforme suspendue par des fils, bon conducteurs thermiques à un Puck faisant office de puits thermique. La plateforme est thermalisée au moyen d'un second Puck, et un troisième Puck, également positionné sous la plateforme fait office de thermomètre, comme cela est schématisé sur la figure 4.20.

L'échantillon d'environ  $2 \times 2 \times 2mm^3$  est posé à la plateforme au moyen d'une graisse de type Apiezon N, présentant de bonnes propriétés de conduction thermique, résistant à des vides poussés, et dont la contribution magnétique, lorsqu'elle est soumise à un champ, est faible.



**Figure 4.20** Montage utilisé pour la réalisation des mesures de chaleur spécifique.

La mesure est réalisée sous un vide secondaire de 0.01 mTorr. La méthode consiste à mesurer la relaxation adiabatique de l'échantillon.

En pratique, l'ensemble plateforme-graisse-échantillon est soumis à un pulse de chaleur, d'amplitude et durée connues. La vitesse (temps) de relaxation de l'ensemble échantillon-graisse-plateforme est ensuite mesurée jusqu'à retour à sa température initiale (soit la température du puits thermique). Ce temps de relaxation permet de déduire la chaleur spécifique de l'échantillon, en connaissant celle des autres composants du système [194]. Pour ce faire, un *addenda* est enregistré avant de mesurer chaque échantillon, afin de déterminer de manière précise la chaleur spécifique de l'échantillon, en s'affranchissant des erreurs de mesures extrinsèques provenant de son environnement. Ainsi, l'erreur sur une mesure ne représente que  $\sim 0.01\%$ , provenant essentiellement de l'erreur sur la masse de l'échantillon lors de la pesée. L'ensemble du montage est couvert d'un bouclier antiradiation et disposé au centre d'une bobine supraconductrice, refroidie à l'Hélium 4. L'appareil permet de réaliser des mesure entre 1.9 K et 300K, en appliquant un champ magnétique compris entre 0T et 9T.

Lors des mesures, deux conditions importantes doivent être satisfaites, d'une part, la planéité de l'échantillon, assurant son bon contact thermique avec la plateforme et en facilitant la thermalisation; d'autre part, la thermalisation est d'autant plus rapide que la surface de l'échantillon est importante et son épaisseur faible. Les mesures ont été réalisées dans la gamme de température 1.9 K à 5 ou 7K, la température de transition magnétique du composé  $SrCuO_2$  étant autour de 2K. Nous avons réalisé l'acquisition de trois points par température de mesure, afin d'avoir une bonne statistique sur cette dernière.

Sauf mention contraire, les études comparatives, présentées, dans ce qui va suivre, lors de l'application d'un champ magnétique, ont été menées avec le champ appliqué suivant la direction cristallographique  $b$ , en mettant en contact, les plans de clivage  $[a,c]$  avec la plateforme de mesure afin de nous assurer de la bonne planéité de la surface et donc de la bonne ther-



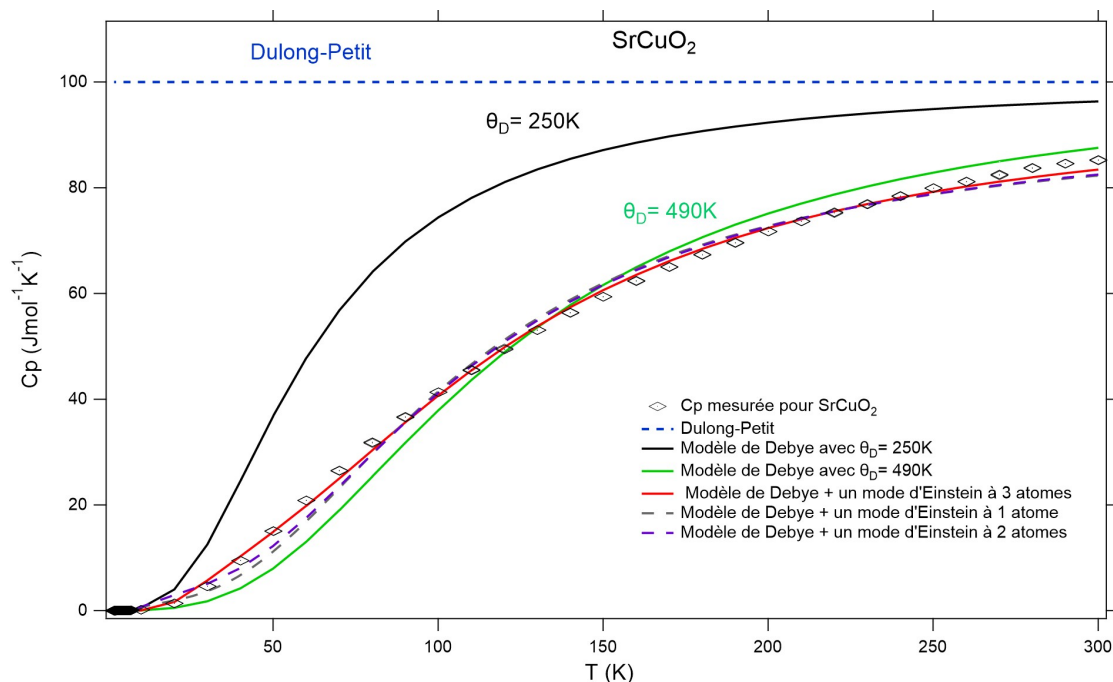
malisation de l'échantillon.

Les études exposées dans cette section ont pour objectif principal de sonder la transition magnétique dans les composés  $SrCuO_2$  pur et dopés. Une première série de mesures a été menée afin de déterminer, de manière précise, la température d'ordre magnétique  $T_N$  du composé pur. De même, nous avons étudié l'influence d'un champ appliqué, dans une direction donnée, sur la forme et la température de la transition magnétique. Enfin, nous avons déterminé l'impact de la présence de dopants sur  $T_N$ .

### 4.3.2 Chaleur spécifique du composé $SrCuO_2$

#### 4.3.2.1 Détermination de la température de Debye du composé pur $\theta_D$

La chaleur spécifique du composé  $SrCuO_2$  a été mesurée, dans les conditions décrites précédemment, entre 1.9 K et 300K. Le résultat de la mesure est donné sur la figure 4.21.



**Figure 4.21** Mesure de chaleur spécifique réalisée sur un monocristal  $SrCuO_2$  brut de croissance.

La chaleur spécifique de  $SrCuO_2$  croît en fonction de la température au-dessus de  $T_N$ , comme cela est attendu.

Au-dessus de la température d'ordre magnétique, la chaleur spécifique du composé à chaînes de spins  $SrCuO_2$  est croissante en fonction de la température. Elle comporte deux termes, le premier représente la contribution des phonons  $Cp_{ph}$ , possédant une dépendance en  $T^3$ , et le second consiste en une contribution magnétique  $Cp_{mag}$ , avec une dépendance linéaire en  $T$ , unidimensionnelle traduisant les corrélations magnétiques 1D du système. La contribution  $Cp_{mag}$ , due aux chaînes de spins, présente un comportement de type liquide de Fermi à basse

température, du fait que les excitations magnétiques impliquées portent un spin  $\frac{1}{2}$ , les spinons étant des fermions [159]. La chaleur spécifique totale est ainsi exprimée comme [195, 159] :

$$C_{p_{tot}} = \frac{12\pi^4}{5} N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 + \frac{2N_A k_B^2}{3J} T \quad (4.39)$$

où :

$\theta_D$  : La température de Debye,

$J$  : L'interaction de superéchange dominante  $J_{AF}$

Cette expression est, dans la suite, utilisée pour l'extraction des paramètres  $\theta_D$  et  $J$ . Le domaine de température validité de l'équation 4.39 est cependant restreint. Ce dernier ayant pour borne inférieure la température où les corrélations magnétiques commencent à s'établir avant la transition vers l'ordre antiferromagnétique et, pour borne supérieure, le point de déviation de la dépendance en  $T^3$  de  $C_p$  à  $T \sim \frac{\theta_D}{40}$  [71], avec  $\theta_D \sim 250K$  [79], pour  $SrCuO_2$ . Le domaine de validité de l'équation 4.39 se situe donc dans l'intervalle de température [2.5-6] K. Ceci justifie le domaine de mesure choisi (1.9K à 5 ou 7K).

La partie phononique de  $C_p$  provient du développement limité à basse température de l'expression de Debye qui tend vers  $T^3$  lorsque  $T$  tend vers 0. Cependant, et afin d'avoir une estimation raisonnable de la température de Debye de notre composé, nous avons réalisé le *fit* de  $C_p = f(T)$  en utilisant l'approximant proposé dans [196], sur la gamme de température de mesure entre 10K et 300K, au-dessus de la température d'ordre magnétique, avec :

$$C_{p_{ph}}(T) = \frac{N_{at} N_A k_B (226.68446 + \frac{64.7520511}{T_n} + \frac{17.2857105}{(T_n)^2} + \frac{1.05224663}{(T_n)^3} + \frac{-0.0358437761}{(T_n)^4} + \frac{0.0279254827}{(T_n)^5})}{(75.5614867 + \frac{21.5840170}{T_n} + \frac{9.53997783}{(T_n)^2} + \frac{1.4272431}{(T_n)^3} + \frac{0.337538084}{(T_n)^4} + \frac{0.0346090463}{(T_n)^5} + \frac{0.00744002583}{(T_n)^6} + \frac{-0.000210411972}{(T_n)^7} + \frac{0.000119451046}{(T_n)^8})} \quad (4.40)$$

où :

$N_{at}$  : Nombre d'atomes du système ( $N_{at} = 4$  pour  $SrCuO_2$ ) et  $T_n = \frac{T}{\theta_D}$ .

Le *fit* résultant est présenté sur la figure 4.21 et donne une température de Debye de 490K. La courbe de  $C_p(T)$  résultante pour une valeur de  $\theta_D = 250K$  y est également montrée. Il est clair, d'après cette figure, que la température  $\theta_D = 250K$  n'est pas représentative de la contribution phononique à  $C_p$  dans  $SrCuO_2$ , du fait que la loi de Dulong Petit prévoit une valeur de  $C_p \sim 100 J mol^{-1} K^{-1}$  à  $\theta_D$  qui n'est pas atteinte sur nos mesures expérimentales à 250 K.

De même, nous constatons que le modèle de Debye ne suffit pas à décrire le comportement du cuprate 1D. C'est pourquoi nous avons répété le *fit* précédent en introduisant un mode d'Einstein à un, deux puis trois atomes, dans l'expression 4.40, tel que :

$$C_{p_{ph}}(T) = (1 - x) [C_{p_{Debye}}(T)] + x \left[ \frac{3N_{at}N_A k_B \left( \frac{\theta_E}{T^2} \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \right)}{\left( \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1 \right)^2} \right] \quad (4.41)$$

où :  $\theta_E$  est la température d'Einstein du mode, avec  $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ .

L'introduction d'un mode d'Einstein sous-entend la présence d'un oscillateur harmonique supplémentaire indépendamment de la vibration d'ensemble du réseau cristallin.

Les courbes résultantes sont données sur la figure 4.21. Celles-ci montrent un meilleur accord, plus particulièrement dans le cas de l'utilisation d'un mode à trois atomes.

En effet, il n'est pas aberrant de considérer un oscillateur harmonique à trois atomes, représentant la vibration des chaînes Cu-O dans la structure de  $SrCuO_2$ . Les ions de  $Sr^{2+}$  ne contribuant que très peu à la densité d'états électroniques dans la bande de valence, il n'est pas exclu que ces derniers ne forment pas de liaisons chimiques avec les oxygènes environnant, agissant alors uniquement comme des cations compensateurs de charge. Dans ce cas, les chaînes Cu-O étant composées d'atomes de Cu, O1 mais également O2 peuvent vibrer indépendamment de l'ensemble de la structure, formant un oscillateur harmonique à trois atomes. Cette hypothèse sera corroborée par les mesures des spectres de phonons présentés au chapitre V.

La température de Debye extraite à partir du *fit* de nos données expérimentales au moyen de l'expression 4.41, c'est à dire en tenant compte d'un mode d'Einstein supplémentaire, est  $\theta_D = 474 \pm 2.8 K$ . Cette valeur de  $\theta_D$  est nettement supérieure aux 250K attendus à partir des travaux antérieurs [79, 111], mais sans doute plus proche de la valeur réelle de la température de Debye de  $SrCuO_2$ , bien que notre *fit* présente encore de légères déviations à la chaleur spécifique mesurée expérimentalement.

#### 4.3.2.2 Détermination de l'entropie magnétique $S_{mag}$

La figure 4.22.b. montre une remontée de  $\frac{C_p}{T}$  à basse température associée au développement de l'anomalie de la transition magnétique.

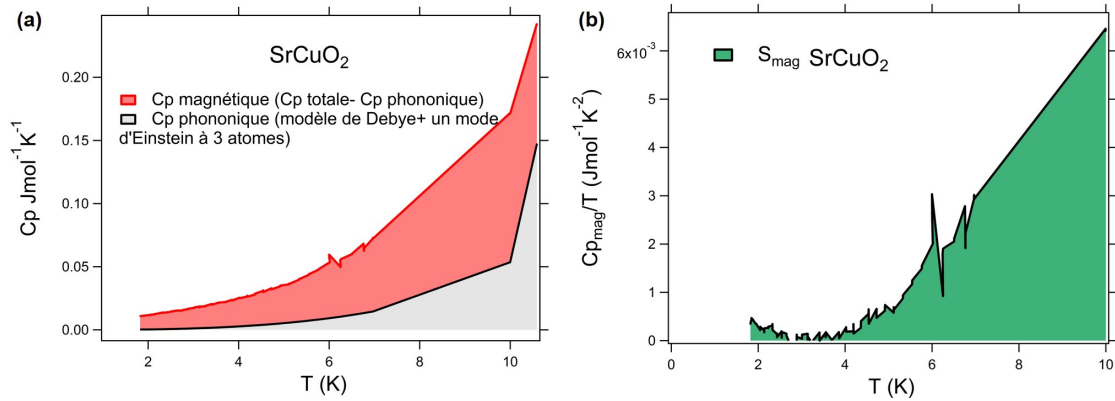
L'entropie magnétique associée à la transition a également été estimée en soustrayant la contribution phononique à la chaleur spécifique et en intégrant  $C_{p_{mag}}$ , avec :

$$\int_{T_1}^{T_2} dS_{mag} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (4.42)$$

$S_{mag}$  a été calculée entre  $T=1.9K$  et  $10K$ , en extrapolant le *fit* de la contribution phononique à basse température (*cf.* Fig. 4.22).

L'entropie magnétique théorique pour une chaîne de spins  $\frac{1}{2}$  XXZ de type Heisenberg est de  $S_{mag} = N_A k_B \ln 2$  [160, 159], soit  $S_{mag} = 5.76 J mole^{-1} K^{-1}$ . La valeur obtenue, dans notre cas, est de  $S_{mag} = 0.062 J mole^{-1} K^{-1}$ .

Nous constatons que le passage du régime ordonné à la phase 1D, ne s'accompagne que d'une faible augmentation d'entropie estimée à 1% de l'entropie théorique calculée pour une chaîne de spins  $\frac{1}{2}$ . *Matsuda et al.*, [95] rapportent une valeur encore plus faible d'environ 20 mJ/mole.K soit 0.5% de l'entropie magnétique attendue. Les auteurs, ayant réalisé leurs mesures sur des poudres de  $SrCuO_2$ , attribuent l'origine de cette suppression d'entropie aux corrélations entre proches voisins qui s'établissent dès le passage dans le régime 1D. La valeur extraite de nos mesures est en bon accord avec celle calculée pour une chaîne de spins antiferromagnétique avec  $\frac{J}{k_B} = 2000K$ , comme cela est rapporté par *T. de Neef* dans [197]. Rappelons néanmoins que notre valeur de  $S_{mag}$  est sous-estimée étant donné que la transition magnétique n'est pas intégrée dans son ensemble, celle-ci se produisant à  $T < 1.9K$ .



**Figure 4.22** (a) Zoom à basse température sur la chaleur spécifique mesurée dans  $SrCuO_2$  indiquant, en gris, la chaleur spécifique d'origine phononique et en rouge, la chaleur spécifique résiduelle magnétique suite à la soustraction de la contribution phononique. La cassure observée à 10K est uniquement due à l'absence de points de mesure entre 10 et 20K. (b) Entropie magnétique calculée dans  $SrCuO_2$ .

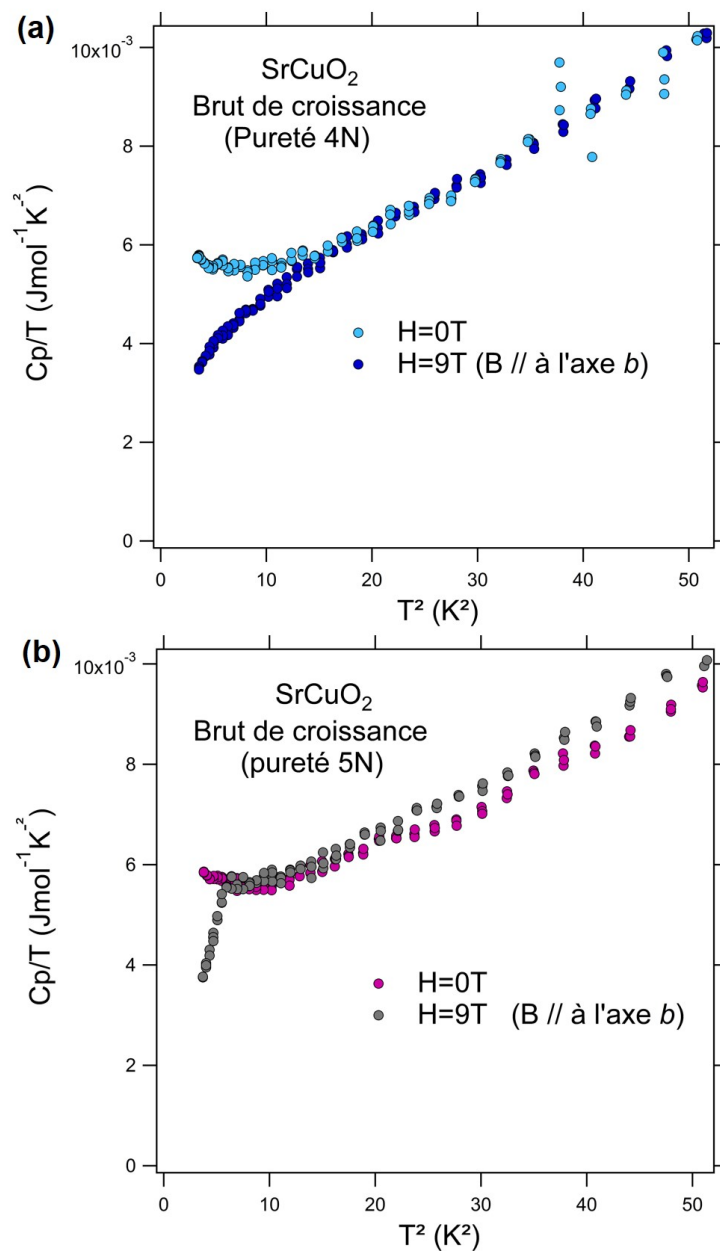
Nous noterons, dans tout ce qui suit, la température de transition magnétique comme étant le point de rupture entre les deux comportements (segments de  $C_p$ ) des deux phases magnétiques.

#### 4.3.2.3 Dépendance de la chaleur spécifique du composé pur $SrCuO_2$ vis à vis de la qualité cristalline, pureté et des conditions de recuits préalable à la mesure.

- Effet de la pureté chimique
- Mesures réalisées sur des monocristaux bruts de croissance de pureté (4N)

La chaleur spécifique d'un monocristal  $SrCuO_2$  brut de croissance, mesurée avec 0T et avec un champ appliqué de 9T suivant la direction cristallographique  $b$  est représentée sur la figure 4.23.a, en  $\frac{C_p}{T} = f(T^2)$ .

La courbe mesurée à 0T montre la dépendance affine attendue pour  $\frac{C_p}{T} = f(T^2)$ . L'augmentation de  $\frac{C_p}{T} = f(T^2)$ , à basse température ( $T^2 < 15$  K), suggère l'approche de la transition vers l'ordre antiferromagnétique ordonné. La remontée de  $\frac{C_p}{T}$  observée serait



**Figure 4.23** (a) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal  $SrCuO_2$  de pureté (4N) brut de croissance à 0T et 9T (champ appliqué suivant l'axe  $b$ ) (b) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal  $SrCuO_2$  de pureté (5N) brut de croissance à 0T et 9T (champ appliqué suivant l'axe  $b$ ).

alors associée à l’anomalie accompagnant la transition magnétique. En revanche, celle-ci se produirait à une température inférieure à 1.9K, et non à  $T_N = 2K$  comme attendu d’après [95].

La mesure réalisée à 9T montre un bon accord avec la mesure à 0T, dans la gamme de température  $T^2=[8-50] K^2$ . Cependant, la chaleur spécifique mesurée à 9T, décroche à partir de  $8K^2$ , ce qui correspond à environ 2.8 K. Ceci est probablement dû à l’établissement des corrélations antiferromagnétiques, cette température étant proche de la  $T_N$  rapportée pour  $SrCuO_2$  [96, 95, 92, 99]. L’étude sous champ magnétique a été réalisée, en nous appuyant sur les travaux de *P.Ribeiro* [79], où il est démontré que la  $T_N$ , dans  $SrCuO_2$ , se déplace vers les hautes températures à mesure que l’intensité du champ appliqué augmente jusqu’à un champ magnétique seuil, au delà duquel la transition magnétique est déplacée vers des températures plus basses. Cependant, si ce que l’on observe est bien un début de transition vers l’ordre magnétique, celle-ci n’est pas franche et est fortement amortie.

Nos mesures, sur différents échantillons de  $SrCuO_2$  bruts de croissance, sans et avec un champ magnétique appliqué suivant les trois directions cristallographiques ont montré des comportements distincts à savoir que le “splitting” entre les mesures réalisées à 0T et 9T n’est pas systématique (*cf.* Annexe 6). Ceci montre que la transition magnétique se produit à des températures plus basses que 1.9K, comme cela est rapporté dans [79]. Par ailleurs, l’augmentation de la chaleur spécifique à basse température, précurseur de la transition magnétique, a pu être mise en évidence sur certains échantillons.

La forte dépendance de  $C_p$  des échantillons mesurés traduit les inhomogénéités cristallines ou de composition des cristaux synthétisés, qui peuvent nuire à l’établissement de l’ordre magnétique à longue portée en réduisant les longueurs de corrélations spin-spin. En effet, comme cela a été démontré par nos mesures ATG à la section 2.3.6, et les analyses XPS (Annexe 1), les inhomogénéités chimiques peuvent provenir de l’exposition à l’air, même très brève, des monocristaux qui entraîne la formation systématique d’hydroxydes et de carbonates en surface de ces derniers.

Ceci peut expliquer pourquoi plusieurs valeurs de  $T_N$  allant de 1.3 à 2.5 K sont rapportées dans la littérature [92, 95]. Ces valeurs de  $T_N$  ont été déterminées par des mesures de chaleur spécifique ou de susceptibilité magnétique de  $SrCuO_2$ . Des mesures  $\mu$ SR [99] et de diffraction de neutron sur monocristal [96] rapportent également le développement d’un ordre statique à 5K, puis une transition vers l’ordre antiferromagnétique à  $T_N= 3.63 K$ , 2.78 K ou encore à  $T_N < 2K$ .

— Mesures réalisées sur des monocristaux bruts de croissance de pureté (5N)

Notons que nos mesures réalisées sur des échantillons de pureté 5N à 0T et 9T (toujours avec le champ appliqué dans la direction  $b$ ) ont montré la présence de la transition magnétique au moins sur la mesure réalisée à 9 T (voir Fig. 4.23.b), avec  $T_N = 2.4 K$ . Une augmentation de la valeur de  $C_p$  à basse température, qui pourrait être le signe de la présence de la transition à plus basse température est également mise en évidence lors de la mesure à 0T. Ce résultat

montre que la pureté chimique de l'échantillon a un impact direct sur l'ordre à longue portée dans ces matériaux.

— **Effet des recuits sous oxygène et sous argon**

— Conditions expérimentales

En nous appuyant sur les travaux de Motoyama *et al.*, [92], nous avons réalisé une seconde série de mesures, cette fois-ci, sur des échantillons préalablement recuits, sous atmosphères d'oxygène ou d'argon. En effet, les auteurs dans [92] mettent en évidence une réduction importante de la contribution paramagnétique de Curie à la susceptibilité magnétique faisant apparaître la transition magnétique suite à des recuits à 870 °C sous Ar des composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  sous forme monocristalline. Ce résultat a été interprété comme dû à l'élimination d'oxygène interstitiel accumulé pendant la croissance cristalline de ces matériaux. Notons toutefois que nos mesures ATG, présentées au chapitre II, ne font état d'aucun écart à la stœchiométrie des composés  $SrCuO_2$  étudiés.

En nous appuyant sur nos résultats ATG, le recuit de nos cristaux au-dessus de  $T = 700^\circ C$  nous permettra d'éliminer les hydroxydes et carbonates éventuellement formés en surface et d'en étudier l'impact sur la mise en ordre magnétique dans  $SrCuO_2$ .

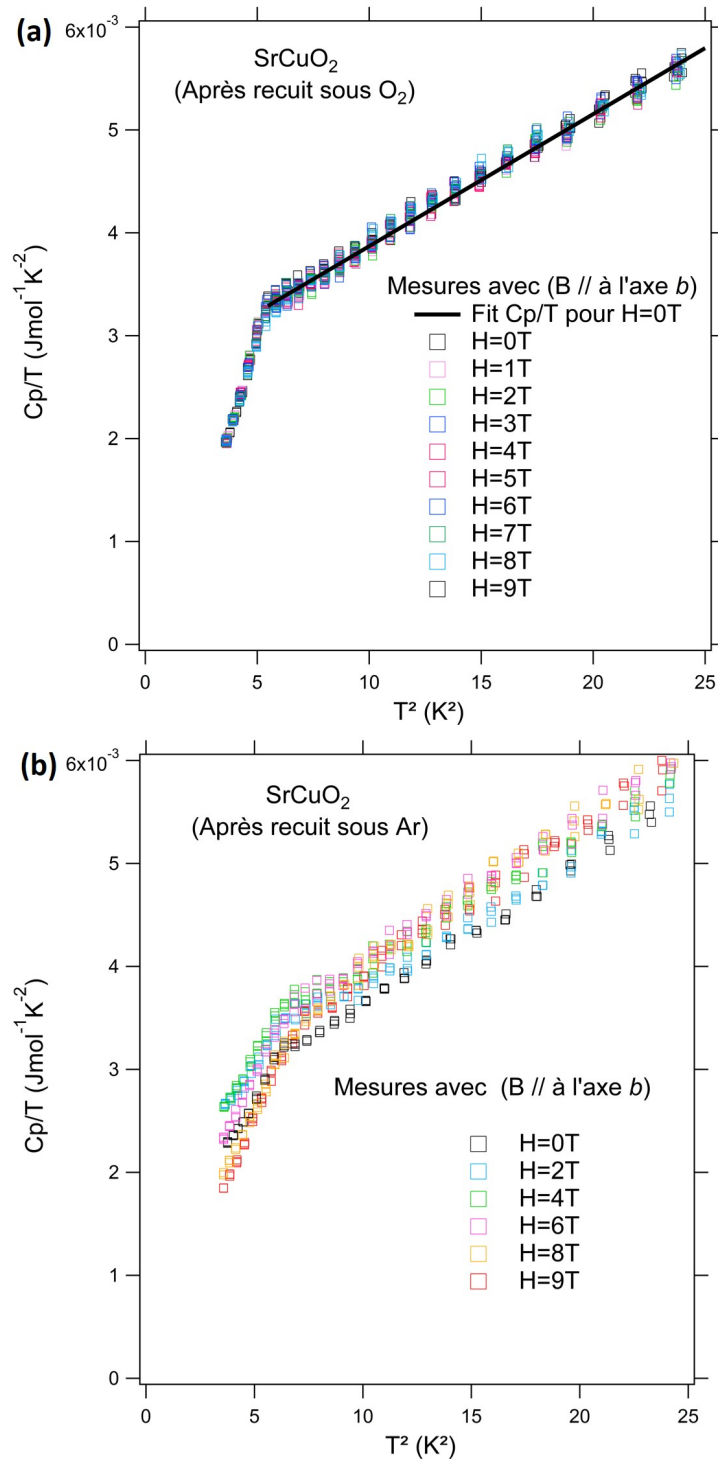
Pour ce faire, les échantillons bruts de croissance ont été recuits à 900 °C entre 60 et 100 heures, sous flux d'oxygène ou d'argon. Aucune dépendance des chaleurs spécifiques des matériaux n'a été observé en fonction de la durée du traitement thermique, pourvu que celle-ci soit supérieure à 45 h. En effet, pour des recuits de durées inférieures à 45h, les chaleurs spécifiques des composés sont similaires à celles obtenues pour des échantillons bruts de croissance (Annexe 6). Les mesures ont été répétées deux fois dans chaque cas, afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Nous avons, à chaque fois, réalisé la mesure sur l'échantillon brut de croissance puis sur le même échantillon recuit. Ceci fait au total 4 échantillons mesurés dont deux recuits sous oxygène et deux sous argon. Toutes les mesures qui vont suivre ont systématiquement été réalisées sans champ et avec un champ magnétique de 9T appliqué dans la direction  $b$ .

— Résultats des mesures

Les mesures de  $C_p$  réalisées sur les composés  $SrCuO_2$  recuits sous oxygène sont données sur la figure 4.24.a. Des mesures similaires ont été réalisées sur un échantillon issu du même monocristal recuit sous argon et sont présentées sur la figure 4.24.b. Les échantillons recuits montrent une rupture claire entre la phase 1D et dans la phase ordonnée, avec une température de transition entre les deux régimes de  $T_N = 2.40K$ .

La transition magnétique est mise en évidence quelle que soit l'atmosphère utilisée pour le recuit. Ceci laisse penser que l'origine de la suppression, amortissement ou déplacement de la transition dans les composés bruts de croissance n'est pas due à la présence d'oxygène interstitiel mais plutôt à des défauts structuraux qui diminuent les longueurs de corrélation spin-spin, dans la phase ordonnée. Ces défauts cristallins empêchent alors la mise en évidence du passage vers le régime ordonné, dans la gamme de température d'études.

Les mesures avec et sans champ des échantillons recuits ne montrent pas d'évolution de la



**Figure 4.24** (a) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal  $SrCuO_2$  de pureté (4N) recuit sous (a) oxygène et (b) argon, sous un champ appliqué allant de 0T à 9T (champ appliqué suivant l'axe  $b$ ).



température de transition magnétique, celle-ci demeurant autour de  $2.40K$ . Notons également que cette valeur de  $T_N$  est égale à celle relevée sur la mesure à 9T pour l'échantillon de pureté 5N.

— *Valeurs de  $J_{AF}$  et  $\theta_D$*

Le fit de  $\frac{C_p}{T} = f(T^2)$  a été réalisé avec l'équation 4.39. Le fit est représenté sur la figure 4.24.a.

Les valeurs obtenues pour la température de Debye  $\theta_D$  et l'interaction de superéchange  $J_{AF}$  sont de respectivement  $252.6 K \pm 0.1 K$  et  $2067 K \pm 12.8 K$ , ce qui est en très bon accord avec les valeurs jusqu'ici rapportées par différentes sondes expérimentales, notamment par des mesures de chaleur spécifique pour  $\theta_D$  et  $J_{AF}$ , et susceptibilité magnétique, spectroscopie de photoémission résolue en angle et diffusion inélastique de neutrons, pour  $J_{AF}$  [24, 103, 84, 26, 94]. La température de Debye extraite est bien inférieure à celle déduite par l'approximant de Debye tenant compte d'un mode d'Einstein supplémentaire de 474 K (*cf.* Eq. 4.41). Gardons à l'esprit que l'expression employée pour l'extraction de la valeur de  $\theta_D$  ici, n'est, en toute rigueur, valide que pour un solide présentant un comportement de Debye, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas de  $SrCuO_2$ , et ne représente qu'un développement limité simplifié en  $T^3$  valide à basse température. Cette valeur de  $\theta_D$  est donc sans doute très éloignée de la réalité.

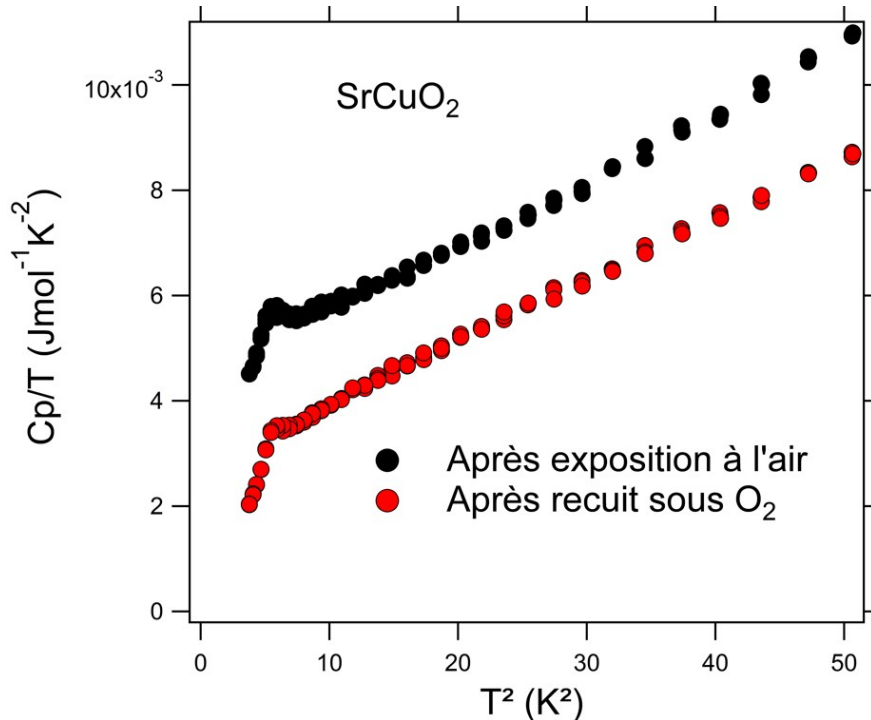
Par ailleurs, des mesures à 0T ont également été réalisées sur une céramique de  $SrCuO_2$ , la même que celle employée pour les études de diffraction de neutrons qui sont présentées à la section 3.3.1. La transition magnétique, dans cette céramique, est mise en évidence à  $T_N = 2.50K$ .

— **Effet du vieillissement**

Afin d'étudier le vieillissement des échantillons précédents, un des deux échantillons recuits sous oxygène a été exposé à l'air durant une longue période (7 jours) puis à nouveau mesuré. Le résultat de la mesure est donné sur la figure 4.25. La transition magnétique, même si toujours présente, adopte une forme différente, mais ceci est réversible lorsque l'échantillon subit de nouveau un recuit sous oxygène. Ce résultat suggère que la formation d'hydroxydes et de carbonates pourrait également être à l'origine de la dégradation des échantillons provoquant les écarts de comportement observés d'un échantillon à l'autre avant le recuit.

— **Discussion**

Nos mesures mettent en évidence la sensibilité de l'ordre magnétique à la qualité cristalline et chimique des monocristaux mesurés. D'une part, le recuit des échantillons, indifféremment sous argon ou oxygène, montre la "restauration" de la transition vers l'ordre antiferromagnétique à longue portée, autour de  $2.4 - 2.5K$ . Ceci suggère la présence de défauts structuraux dans les monocristaux bruts de synthèse, probablement dus à des gradients de température importants à l'interface solide-liquide lors de la croissance cristalline. La présence de tels défauts contribue à amoindrir les longueurs de corrélations magnétiques, dans la phase ordonnée. Cet effet combiné à la présence d'une interaction frustrée ferromagnétique dans les double chaînes



**Figure 4.25** Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal  $SrCuO_2$  de pureté (4N) exposé à l'air puis recuit sous oxygène.

de spins, suivant la direction  $c$ , tend à défavoriser l'établissement d'un ordre magnétique à longue portée en induisant des fluctuations de spins.

De plus, la mise en évidence de la transition magnétique franche dans deux échantillons de puretés 5N, sans recuit préalable, pour la mesure réalisée à 9T, et non observée dans les échantillons de pureté 4N, soulève l'importance de la pureté chimique des échantillons pour l'établissement de la phase ordonnée. En effet, ces impuretés agissent de la même manière que le désordre structural en contribuant à couper des chemins d'interactions entre les ions de cuivre voisins et donc à diminuer les longueurs de corrélation magnétiques.

L'ensemble de ces éléments suggèrent que la mise en ordre magnétique dans  $SrCuO_2$  est fragile et sensible à plusieurs paramètres dont la pureté chimique et la qualité cristalline des composés synthétisés. De plus, les fluctuations quantiques de spins dues à la frustration, tendent à déplacer  $T_N$  vers des températures plus faibles et à réduire les moments magnétiques portés par les ions  $Cu^{2+}$  dans la phase ordonnée. Plus particulièrement, la réduction des moments magnétiques du  $Cu^{2+}$  explique notre difficulté à étudier la phase magnétique ordonnée lors des mesures de diffraction de neutrons sur poudre (*cf.* Sec. 3.3.1).

Les mesures réalisées sur une céramique  $SrCuO_2$  montrent la même température de transition que dans les monocristaux (4N), suite au recuit pour  $H=0T$ . Tout comme les cristaux de pureté 4N, les mesures réalisées, avant recuit, sur l'échantillon de pureté (5N) à 0T ne montrent pas de transition magnétique; celle-ci se produisant à plus basse température. Nous pouvons néanmoins nous attendre à une valeur de  $T_N$  supérieure dans ces échantillons en comparaison aux cristaux  $SrCuO_2(4N)$ , une fois recuits.

Enfin, les recuits sous oxygène et sous argon n'ayant pas montré de différence en termes de chaleur spécifique résultante, les études comparatives suivantes, sauf mention contraire, ont toutes été réalisées sur des échantillons recuits sous oxygène.

L'influence des fluctuations quantiques sur l'établissement du régime ordonné a été étudiée en sondant la transition de phase magnétique lors de l'application d'un champ magnétique externe, suivant les directions  $a$ ,  $b$ , et  $c$ . Cette étude fera l'objet de la prochaine section.

#### 4.3.2.4 Ordre magnétique anisotrope et fluctuations de spins

L'étude a été réalisée en appliquant un champ magnétique d'intensité comprise entre 0T et 9T, par pas de 1T, pour les mesures réalisées suivant  $b$  et  $c$ , et seulement à 0T, 1T, 3T, 5T, 7T et 9T, pour les mesures réalisées suivant  $a$ .

La série de mesures enregistrées sur le composé  $SrCuO_2$  recuit sous  $O_2$  avec un champ appliqué suivant les directions cristallographique  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont présentées sur les figures 4.26.a, 4.24.a et 4.26.c. Des mesures sur des échantillons recuits sous atmosphère d'argon  $Ar$  ont également été réalisées, avec un champ magnétique appliqué dans la direction  $a$ , les résultats sont présentés sur la figure 4.26.b.

Dans tous les cas, nous mettons en évidence la transition phase ordonnée-régime 1D. Nous observons :

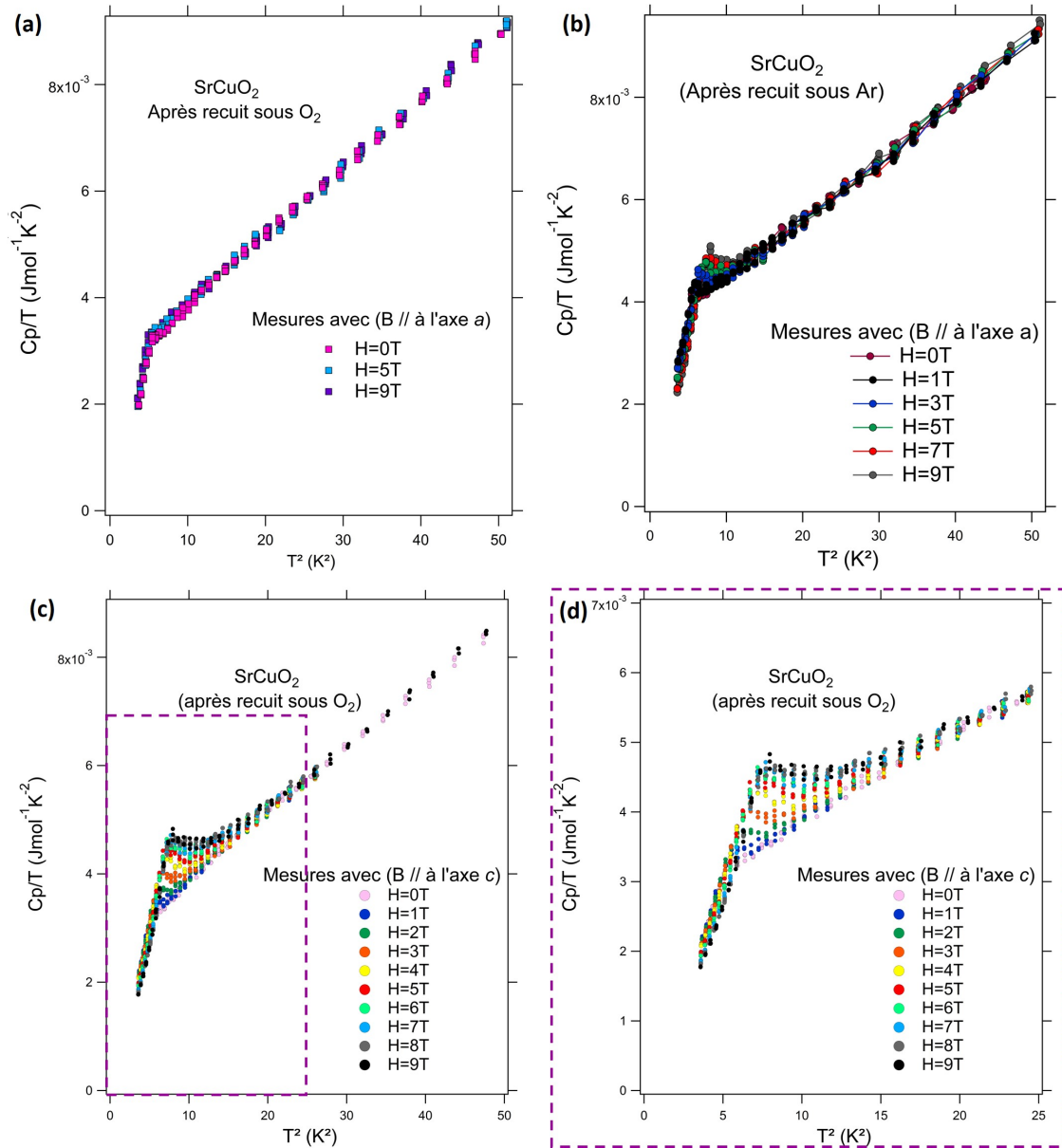
Pour les échantillons préalablement recuits sous  $O_2$  : Dans le cas des mesures réalisées avec les champs appliqués perpendiculairement aux chaînes de spins, nous constatons que les courbes obtenues sont superposables. De même, aucune dérive de  $T_N$  n'est causée par l'application du champ magnétique. Dans le cas des mesures enregistrées avec le champ magnétique parallèle aux chaînes de spins, la situation est très différente. En effet, deux particularités se manifestent :

- L'augmentation de l'amplitude de l'anomalie liée à la transition magnétique à mesure que l'intensité du champ appliqué augmente. Cette anomalie qui traduit l'élévation de l'entropie magnétique lors du passage du régime ordonné au régime 1D,
- Un déplacement de  $T_N$  allant de 2.4K à 0T à 2.8K à 9T.

Pour l'échantillon recuit sous  $Ar$  : Dans le cas des mesures réalisées sur un échantillon recuit sous  $Ar$  avec le champ appliqué dans la direction  $a$ , les mêmes particularités précédentes sont observées. La transition magnétique s'accompagne d'une anomalie dont l'amplitude croît avec l'intensité du champ appliqué, et une dérive de  $T_N$  de 2.4K à 2.8K entre 0T et 9T est mise en évidence. Toutefois, l'intensité de l'anomalie de la transition magnétique est plus faible que lorsque les mesures sont réalisées avec le champ magnétique appliqué dans la direction des chaînes de spins.

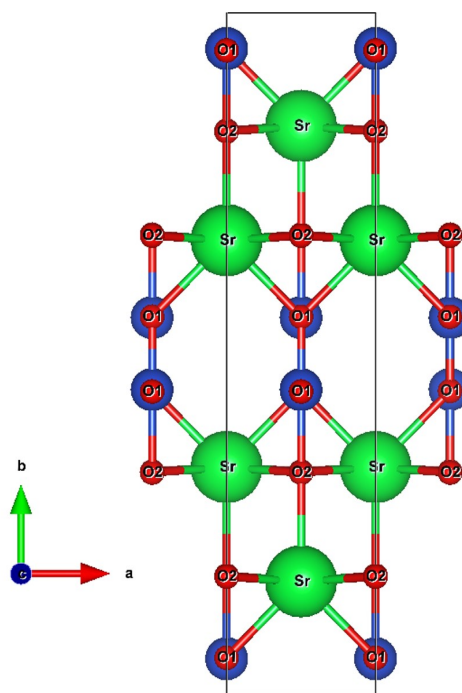
— **Discussion**

— Évolution de  $C_p$  selon la direction de l'application du champ



**Figure 4.26** (a) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal  $SrCuO_2$  de pureté (4N) recuit sous oxygène sous un champ appliqué de 0T, 5T et 9T (champ appliqué suivant l'axe  $a$ ) (b) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal  $SrCuO_2$  de pureté (4N) recuit sous argon sous un champ appliqué de 0T, 1T, 3T, 5T, 7T et 9T (champ appliqué suivant l'axe  $a$ ) (c) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal  $SrCuO_2$  de pureté (4N) recuit sous oxygène sous un champ appliqué allant de 0T à 9T (champ appliqué suivant l'axe  $c$ ) (d) Zoom sur la région autour de l'anomalie de la chaleur spécifique pour la mesure réalisée avec le champ appliqué suivant l'axe  $c$ .

Les mesures réalisées en appliquant un champ suivant les trois axes cristallographiques révèlent des comportements distincts de la transition magnétique phase ordonnée-phase 1D, dans la direction des chaînes de spins, en comparaison avec les deux autres directions. Ceci reflète l'anisotropie de la structure magnétique et va de pair avec les mesures rapportées par *Zaliznyak et al.*, [96]. En effet, l'impact du champ magnétique n'est pas le même dans les directions  $a$ ,  $b$  et  $c$ , pour les échantillons recuits sous  $O_2$ . Ceci est très certainement dû aux distances entre les centres magnétiques, dans la structure cristalline de  $SrCuO_2$ , plus faibles au sein d'une même chaîne ( $c$ ) et plus importantes entre deux doubles chaînes ( $a$  et  $b$ ). Toutefois, dans notre étude, nous n'observons pas de différences particulières entre les mesures réalisées suivant les axes perpendiculaires aux chaînes, alors que, pour rappel, les auteurs dans [96] donnent des valeurs de longueurs de corrélations magnétiques de  $\xi_c > 200c$  et  $\xi_a = 60(25)a$  et  $\xi_b = 2.2(3)b$ , nettement inférieure dans la direction  $b$ . Une raison pouvant expliquer cela est que le recuit sous  $O_2$  en cause l'accumulation dans les interstices, comme cela est proposé dans [92]. En effet, si nous nous intéressons de plus près à la structure cristalline de  $SrCuO_2$ , nous pouvons noter l'existence de cages entre deux doubles chaînes, dans la direction  $a$ , comme cela est illustré sur la figure 4.27.



**Figure 4.27** Projection de la structure cristalline du composé  $SrCuO_2$ , dans le plan  $[a,b]$  mettant en évidence des cages formées par les atomes Sr, Cu et O1, telles que décrites dans le texte.

Ces cages représentent la localisation la plus probable d'oxygènes interstitiels qui causeraient la rupture des interactions magnétiques entre les ions  $Cu^{2+}$  portés sur deux doubles chaînes parallèles, suivant  $a$ . Cela diminuerait ainsi la longueur de corrélation  $\xi_a$  et expliquerait la similitude entre les chaleurs spécifiques mesurées avec un champ magnétique, appliqué suivant  $a$  et  $b$ , pour les échantillons recuits sous  $O_2$ .

Afin d'étudier cette éventualité, nous avons réalisé une dépendance en champ de  $C_p$ , dans la direction  $a$ , sur un échantillon préalablement recuit sous argon;  $a$  représentant donc la direction où il est le plus probable de démontrer un réel impact des différentes atmosphères de recuit. Nos mesures font alors apparaître l'anomalie de la transition magnétique. Cette anomalie possède une amplitude plus faible que celle mesurée dans la direction  $c$ . Ce résultat corrobore les mesures rapportées par *Zaliznyak et al.*, [96] et *Matsuda et al.*, [95], à savoir que :

- Les longueurs de corrélations magnétiques dans  $SrCuO_2$  sont anisotropes, et la structure magnétique s'organise en couches dans les plans des chaînes de spins  $[a, c]$ , où les corrélations magnétiques sont les plus importantes ( $\xi_c > \xi_a \gg \xi_b$ ).
- Les monocristaux bruts de croissance comportent de l'oxygène interstitiel qui nuit à l'établissement de l'ordre magnétique. Cependant, nos mesures ATG n'ont pas pu mettre en évidence un quelconque écart à la stœchiométrie en oxygène dans  $SrCuO_2$  probablement dû à la faible quantité d'oxygène interstitiel dans la matrice du composé. La très faible prise de masse constatée lors des analyses menées sous oxygène donnant la formule  $SrCuO_{2+\delta}$  et  $\delta = 0.006$ , pourraient alors correspondre à une prise éventuelle d'oxygène interstitiel.

— Évolution de  $C_p$  selon l'intensité du champ magnétique appliqué

L'augmentation de l'amplitude de l'anomalie de la transition magnétique, mise en évidence lors de l'application du champ suivant  $c$  et  $a$ , indique qu'un champ externe joue en faveur de l'établissement de la phase ordonnée en minimisant les fluctuations de spin et en augmentant donc les moments magnétiques portés par les centres magnétiques dans la phase ordonnée.

Nous montrons également que le régime ordonné perdure jusqu'à des températures plus élevées à mesures que l'intensité du champ appliqué augmente avec :  $T_N$  allant de 2.4K à 0T à 2.8K à 9T. Cela est dû à la réduction des fluctuations quantiques par l'application d'un champ. Cependant, il existe un compromis à respecter entre intensité du champ magnétique appliqué, fluctuations de spins et ordre magnétique. En effet, bien que le régime ordonné soit stabilisé par l'application d'un champ, une intensité trop forte de  $\vec{B}$  aurait l'effet inverse, à savoir défavoriser le régime antiferromagnétique longue portée.

Ce champ seuil a été estimé à 3T dans les travaux de thèse de *P. Ribeiro* [79] pour des échantillons de  $SrCuO_2$  de pureté 2N. Dans ces échantillons, la  $T_N$  déterminée à 0T était de 1.3K, lors de mesures réalisées sur des échantillons bruts de croissance.

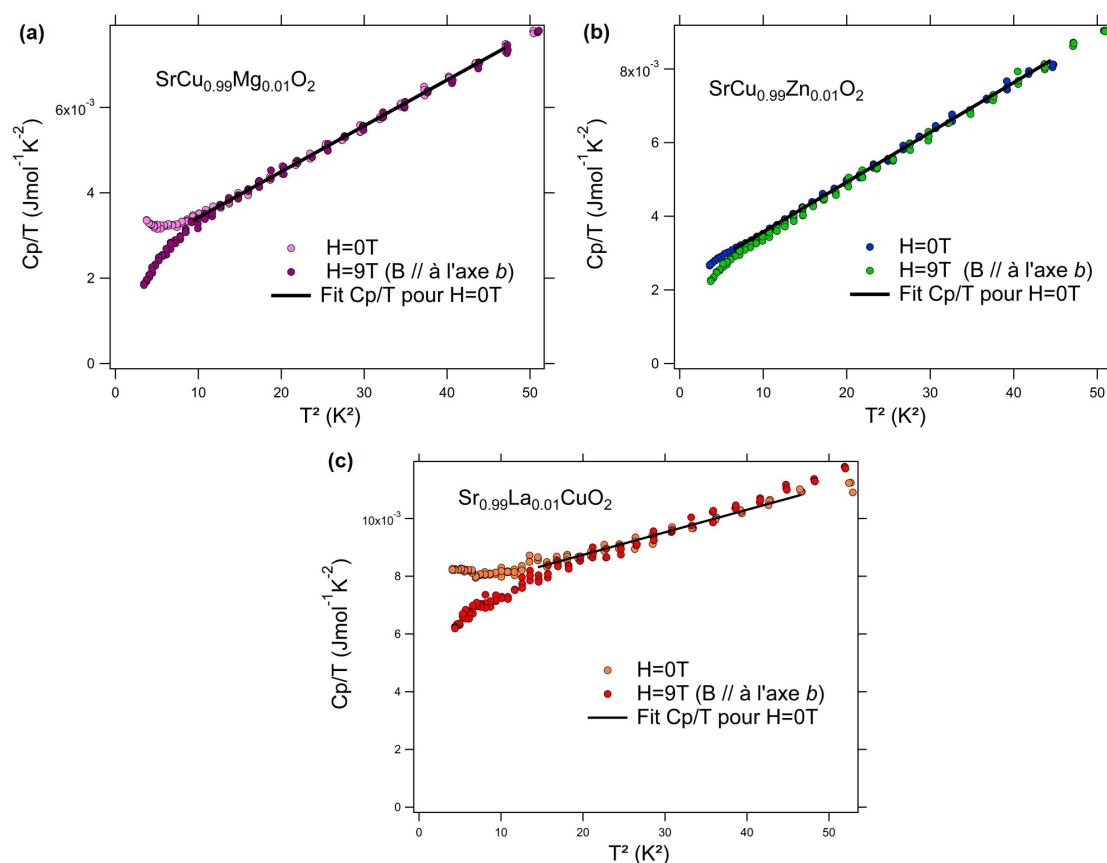
Tentons de corréler la valeur du champ magnétique seuil à la longueur de corrélation magnétique au sein des chaînes de spins. Les composés de puretés 4N contiennent des taux d'impuretés plus faibles que les échantillons 2N conduisant à des longueurs de corrélation spin-spin plus importantes dans la phase magnétique ordonnée. La longueur de corrélations magnétique suivant l'axe  $c$ , dans les composés de pureté 4N, vaut  $\xi_c > 200c$ . L'introduction d'impuretés à hauteur de 1% nous ramène au cas des composés 2N, et limite  $\xi_c$  à  $100c$ , soit une impureté toutes les 100 mailles, si nous supposons que les impuretés sont uniformément

réparties au sein des chaînes. Ainsi, le champ magnétique appliqué aura tendance à plus facilement déstabiliser ces corrélations dans les échantillons de pureté 2N (99%) que dans ceux de pureté 4N (99.99%). Nous nous attendons alors dans le cas d'échantillons de puretés 4N à des champs seuils plus élevés, en l'occurrence, supérieurs à 9T, d'après nos mesures.

### 4.3.3 Étude du dopage par une impureté de spin $S=0$

L'étude de l'influence des impuretés sur  $T_N$  a été réalisée via l'étude des composés substitués  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ) et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

Les mesures réalisées sur les composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ) et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  à 0T et 9T sont données sur les figures 4.28.a, 4.28.b et 4.28.c. Les courbes de  $C_p$  mesurées à 0T, ne montrent aucune transition magnétique, dans tous les composés substitués. Lors de l'application d'un champ magnétique suivant  $b$ , nous constatons un décrochage des courbes mesurées à 9T, probablement dû au développement de corrélations magnétiques, mais nous n'observons pas de transition franche. Ces mesures rappellent celles réalisées sur un composé  $SrCuO_2$  pur avant recuit. La forme de la transition suggère donc la présence d'impuretés, les dopants. Les *fits* des courbes obtenues à 0T, sont présentés sur les figures 4.28.a, 4.28.b et 4.28.c et donnent les valeurs de  $\theta_D$  et  $J_{AF}$  présentées dans le tableau 4.8.



**Figure 4.28** Mesures de chaleur spécifique réalisée à basse température sur les monocristaux de compositions (a)  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  (b)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et (c)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , recuits sous oxygène à 0 et 9T (champ appliqué suivant l'axe  $b$ ).

Composé	$J_{AFM}(K)$	$\theta_D(K)$
$SrCuO_2$	$2067.3 \pm 12.8$	$252.6 \pm 0.1$
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	$2352.8 \pm 17.1$	$262.7 \pm 0.1$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	$2462.7 \pm 21.3$	$252.6 \pm 0.1$
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	$790.1 \pm 7.4$	$286.5 \pm 0.1$

**Table 4.8** Paramètres extraits des *fits* des chaleurs spécifiques mesurées à 0T des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

— **Discussion**

— Effet de la substitution sur  $T_N$

L'absence de transition magnétique dans la gamme de température de mesure des matériaux substitués est attendue. En effet, les études  $\mu$ SR rapportées par *Simutis et al*, sur des monocristaux de  $SrCuO_2$  dopés par du  $Ni^{2+}$ , impureté de S=0, à hauteur de 0.1% à 1% montrent que l'ordre antiferromagnétique est totalement supprimé au-delà de 0.5% de substitution. Pour des taux de dopages intermédiaires  $< 0.25\%$ , la température de Néel est déplacée vers les basses températures à mesure que le taux de substitution augmente [99]. Le dopage par 1% de  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $La^{3+}(Cu^+)$  produit un effet similaire, c'est à dire, qu'il perturbe l'ordre magnétique.

La réduction de la température de Néel dans nos composés de pureté 4N dopés à hauteur de 1% par des éléments étrangers peut être comparée au cas du composé  $SrCuO_2$  (non substitué) de pureté 2N où la  $T_N$  déterminée était de 1.3 K contre 2.6 K dans  $SrCuO_2(4N)$ . La présence d'impuretés a donc pour effet de perturber l'établissement des corrélations magnétiques, et par conséquent, de réduire les températures de transition magnétique.

— Effet de la substitution sur  $J_{AF}$

Les paramètres extraits des *fits* des courbes de  $C_p$  mesurées à 0T, indiquent une forte diminution des constantes de couplages antiferromagnétiques dans les cas de la substitution par du  $La^{3+}$ . Bien que nous nous attendions à ce que les effets couplés de la substitution hors des chaînes par les ions  $La^{3+}$  et les ions  $Cu^+$ , au sein des chaînes induisent un changement significatif des interactions de superéchange antiferromagnétique au sein des chaînes de spins, les variations observées semblent disproportionnées pour un taux de substitution à 1%.

En effet, le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  ayant été mesuré sous sa forme polycristalline, une partie de la graisse utilisée pour assurer le contact thermique entre la plateforme de mesure et l'échantillon a été absorbée par l'échantillon durant la mesure. Ceci rend la  $C_p$  mesurée de l'échantillon, après déduction du blanc de mesure, erronée, du fait qu'elle correspond à la chaleur spécifique du système (échantillon+graisse). Ainsi, la dépendance de  $C_{p_{mag}}$  étant en  $\frac{1}{J}$ , une surestimation de la  $C_{p_{tot}}$  entraîne forcément une diminution de la valeur extraite de  $J$ .

Les valeurs de  $J_{AF}$  pour les composés  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  indiquent une augmentation de celle-ci en comparaison avec le composé pur. Ce résultat est inattendu et en contradiction avec les valeurs de  $J_{AF}$  extraite à partir des mesures de susceptibilité magnétique (*cf.* Sec. 4.1.1.2). Toutefois si nous considérons le fait que l'augmentation de  $J_{AF}$  traduit en



fait une diminution de  $Cp_{mag}$ , cette dernière grandeur traduisant la densité d'états de spinons (cf. Eq. 4.30), nos mesures suggèrent alors une diminution de la densité d'état de spinons à basse température, et donc l'ouverture d'un gap de spin, ou pseudogap de spin par analogie au cas du dopage par du  $Pd^{2+}$ , dans le spectre d'excitations magnétiques de ces deux composés à basse température (énergie). De mesures de diffusion inélastique de neutrons nous permettront d'étudier le spectre d'excitations magnétiques de ces composés; les résultats seront présentés au chapitre V.

— Effet de la substitution sur  $\theta_D$

Les températures de Debye extraites varient peu en fonction de la substitution étant donné les taux de dopages employés, la plus grande variation étant observée pour le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . De la même manière que pour  $J_{AF}$ , bien qu'un fort degré de désordre puisse être introduit au sein de la structure cristalline de  $SrCuO_2$  en conséquence à la substitution par du  $La^{3+}$ , produisant un fort impact sur la propagation phonons, l'importante variation de  $\theta_D$  (30 K) n'a probablement pas de sens physique pour un taux de dopage à seulement 1%.

Les études des quasi-particules de phonons et spinons ont été réalisées sur l'ensemble des composés abordés dans ce paragraphe et feront l'objet du chapitre V.

#### 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats issus des mesures de susceptibilités magnétiques des composés à double chaînes de spins :  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}CuO_2$  avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+},$  ou  $Pd^{2+}$  et  $Sr_{0.99}R_{0.01}CuO_2$  avec  $R = La^{3+}$  ou  $K^+$  et des composés à simple chaîne de spins :  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x = 0.01$  ou  $0.02$ . Exception faite du cas du composé  $SrCuO_2$  dopé par du  $K^+$ , l'ensemble des mesures montre que l'introduction d'une impureté non-magnétique au sein des chaînes de spins donne lieu à l'apparition d'une contribution paramagnétique supplémentaire ainsi qu'à une diminution de la constante de couplage antiferromagnétique moyenne. Ceci est dû à la segmentation des chaînes de spins par les dopants non-magnétiques et la création de spins libres non-appariés aux extrémités des chaînes à nombre de spins impairs.

Le dopage par du  $La^{3+}$  ou  $Zn^{2+}$  semble donner lieu à une composante magnétique supplémentaire à haute température, suggérant que le désordre induit dans les cas de la substitution par ces deux éléments  $3d^{10}$  est plus important, du fait d'un possible changement de l'environnement de coordination des ions  $Cu^+$  et  $Zn^{2+}$  au sein des chaînes de spins de plan carré à tétraédrique.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire sur le composé  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}CuO_2$  corroborent l'image de la segmentation des chaînes de spins en segments de longueurs finies lors de l'introduction de dopants. Ceci cause l'ouverture d'un pseudogap de spins à basse énergie, dans le spectre d'excitations magnétique de ce matériau. L'absence de pseudogap dans le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}CuO_2$  mesuré par RMN est probablement dû à un taux de dopage

effectif faible au sein des chaînes de spins, du fait d'une substitution parallèle des sites des ions  $Sr^{2+}$ .

Les mesures de conduction thermique des matériaux  $Sr_{0.99}R_{0.01}CuO_2$  avec  $R = La^{3+}$  ou  $K^+$  montrent une diminution des conductions thermiques par les phonons et les spinons dans les deux composés, en comparaison avec le composé pur. Cela est dû à la limitation des libres parcours moyens des quasi-particules de spinons et phonons par les interactions spinon (phonon)-défaut du fait de la présence d'impuretés. L'impact de la substitution par du  $La^{3+}$  est plus important du fait d'un taux effectif de dopage plus grand que dans le cas du dopage par du  $K^+$ . D'autre part, pour les deux cristaux  $Sr_{0.99}R_{0.01}CuO_2$  avec  $R = La^{3+}$  ou  $K^+$ , nous observons une augmentation des couplages spinon-phonon, jamais rapportée jusqu'à présent, lors de la substitution par des éléments isovalents. Cela indique la possible présence d'un autre mécanisme d'interaction entre les spinons (phonons) et des charges (trous) créés par la substitution non-isovalente comme cela semble également être révélé par les mesures de conductivité optique réalisées sur  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

L'étude de la transition magnétique dans deux composés  $SrCuO_2$  de différentes puretés (4N et 5N), via les mesures de chaleur spécifique, révèle une très forte sensibilité de l'ordre antiferromagnétique à la présence d'impuretés chimiques. Les recuits des échantillons, indifféremment sous atmosphère d'oxygène ou argon, nous ont permis de révéler une transition magnétique reproductible à  $T_N = 2.4K$ . Nos mesures ont également montré que les longueurs de corrélations magnétiques dans la phase ordonnée de  $SrCuO_2$  montraient une anisotropie prononcée suivant l'axe des chaînes de spins. L'application d'un champ magnétique lors de nos mesures nous a permis d'étudier l'impact des fluctuations de spins sur l'établissement de la phase ordonnée, en montrant que l'amplitude de l'anomalie de la transition magnétique et  $T_N$  augmentait à mesure que l'intensité du champ magnétique appliqué augment. Enfin, la substitution par des impuretés non-magnétiques, provoque systématiquement la disparition de la transition de Néel ou un décalage de celle-ci vers les basses températures comme cela est attendu dans ces systèmes. Ces observations mettent en évidence la fragilité de l'ordre magnétique dans le composé  $SrCuO_2$  du fait de sa très forte sensibilité aux défauts structuraux, aux impuretés et aux fluctuations quantiques.

Par ailleurs, l'anisotropie des longueurs de corrélations magnétique explique en partie les difficultés rencontrées lors de l'étude de la structure magnétique de nos composés par diffraction de neutrons sur poudres (*cf.* Chapitre 3).

Enfin, l'ensemble de ces résultats montrent une réponse systématique des systèmes à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  à des impuretés de  $S=0$  voir aussi [100]. Afin d'explorer l'impact des impuretés sur les propriétés dynamiques de ces composés, de manière plus détaillée, l'étude de la propagation des phonons et des spinons a été menée par diffusion inélastique de neutrons et sera présentée au chapitre V.

## Chapitre 5

# Étude de la dynamique de spin et de réseau du composé $SrCuO_2$ pur et dopés par des éléments non-magnétiques par diffusion inélastique de neutrons

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Production de neutrons</b> . . . . .	<b>202</b>
<b>5.2</b>	<b>Aspects théoriques de la diffusion inélastique de neutrons</b> . . . . .	<b>203</b>
5.2.1	Diffusion nucléaire cohérente . . . . .	207
5.2.2	Diffusion magnétique cohérente . . . . .	209
<b>5.3</b>	<b>Diffusion inélastique de neutrons sur spectromètre trois axes</b> . . . . .	<b>211</b>
<b>5.4</b>	<b>Dynamique de spin des composés <math>SrCuO_2</math> pur et dopé</b> . . . . .	<b>214</b>
5.4.1	Conditions expérimentales . . . . .	214
5.4.2	Spectre d'excitations magnétiques du composé $SrCuO_2$ pur . . . . .	216
5.4.3	Effet de taille finie et pseudogap de spins dans les composés $SrCuO_2$ dopés par une impureté de spin $S=0$ . . . . .	218
5.4.4	Loi d'échelle universelle dans les liquides de spins critiques quantiques . . . . .	225
5.4.5	Pseudogap de spin et conduction thermique magnétique . . . . .	227
<b>5.5</b>	<b>Dynamique de réseau dans les composés <math>SrCuO_2</math> pur et dopés</b> . . . . .	<b>228</b>
5.5.1	Conditions expérimentales . . . . .	229
5.5.2	Spectre des phonons longitudinaux $Q(0\ 0\ L)$ . . . . .	229
5.5.3	Spectre de phonons transverses $Q(2\ 0\ L)$ . . . . .	234
5.5.4	Spectre de phonons transverses $Q(H\ 0\ 2)$ . . . . .	237
<b>5.6</b>	<b>Interactions spinon-phonon et spinon (phonon)-défaut et conductions thermiques des composés <math>SrCuO_2</math> purs et dopés</b> . . . . .	<b>240</b>
<b>5.7</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>242</b>

---

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, la conduction thermique des composés à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  comporte deux contributions, la première d'origine magnétique et la seconde phononique [48, 45]. Les interactions entre les spinons, les phonons mais également les défauts cristallins ou chimiques présents dans la matrice des composés, déterminent alors les libres parcours moyen des deux types de quasi-particules qui définissent les conductions thermiques phononique et magnétique. La compréhension des mécanismes mis en jeu lors du processus de transport de la chaleur est donc cruciale pour l'interprétation des propriétés de conduction thermique résultantes. Afin de sonder la propagation des spinons et des phonons dans les composé  $SrCuO_2$  pur et dopés par des impuretés non-magnétiques :  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  sur le site du  $Cu^{2+}$  ou, indirectement, par du  $La^{3+}$  sur le site du  $Sr^{2+}$ , nous avons réalisé des expériences de diffusion inélastique de neutrons sur l'ensemble de nos monocristaux. Notre étude vise, dans un premier temps, à déterminer les spectres d'excitations magnétiques et de phonons du composé  $SrCuO_2$  pur, puis à étudier l'effet des impuretés sur les deux types de quasi-particules, pour pouvoir ensuite corrélérer nos résultats aux mesures de conduction thermiques et apporter des éléments nécessaires à la compréhension des propriétés de transport de ces matériaux. Ce chapitre commence par une brève description du processus de production de neutrons ; les aspects théoriques de la diffusion inélastique de neutrons seront ensuite abordés ainsi que le principe de la diffusion inélastique de neutrons sur spectromètre trois axes. Enfin, les spectres d'excitations magnétiques et de phonons des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec ( $M=Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  seront présentés et discutés. Nous tenterons notamment d'interpréter les mesures de conduction thermiques réalisées dans les composés précédents à la lumière des résultats obtenus par diffusion inélastique de neutrons.

---

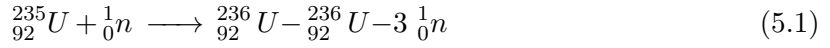
## 5.1 Production de neutrons

Nos mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées sur le réacteur ORPHEE du Laboratoire Léon Brillouin (LLB), en collaboration avec Sylvain Petit, et à l'Institut Laue Langevin (ILL), en collaboration avec Frédéric Bourdarot.

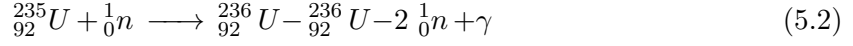
Il existe, principalement, deux types de sources de neutrons : les réacteurs à fission nucléaire et les sources à spallation ; les réacteurs du LLB et de l'ILL appartiennent à la première catégorie de sources.

Dans les réacteurs à fission nucléaire, les neutrons sont produits par une réaction en chaîne de désintégration d'un cœur constitué de noyaux lourds d'uranium  ${}_{92}^{235}U$ , suite à leurs collision avec un neutron. Cette première réaction de fission produit alors des neutrons qui vont à leur tour interagir avec les autres noyaux d'uranium, contenus dans le cœur. 2.5 neutrons sont produits, en moyenne, par la désintégration d'un noyau d'Uranium [198]. Ces derniers portent des énergies cinétiques de  $\approx 1\text{MeV}$ .

La réaction de fission de l' ${}^{235}_{92}U$  donne, en plus des neutrons, deux produits de fissions :



où :



Les produits de fission se désintègrent, à leur tour, par l'émission de rayonnements électromagnétiques.

La section efficace d'une collision entre un neutron et un autre noyau d'uranium étant plus grande pour des énergies de neutrons dites thermiques ( $E = 2.5 \cdot 10^{-2} eV$ ), il est nécessaire de ralentir les neutrons rapides issus directement de la fission, afin que la réaction en chaîne puisse se poursuivre. En pratique, ceci est réalisé en utilisant des modérateurs, constitués d'atomes légers, n'absorbant pas les neutrons. Plus précisément, le cœur du fissile est disposé dans une piscine d'eau lourde  $D_2O$  thermalisée à 300 K, faisant office de modérateur. Pour les besoins de la recherche, nous pouvons également avoir besoin de neutrons dits froids  $E = [5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-2}] eV$  ou chauds  $E > 1 \cdot 10^{-1} eV$ . Pour ce faire, des modérateurs secondaires sont utilisés, notamment une "gourde" d'hydrogène liquide à 20K ou du graphite chauffé à 1400K (ORPHEE)-2000K (ILL), pour l'obtention, respectivement, de neutrons froids ou chauds. L'énergie des neutrons, à la température du modérateur, suit une statistique de Maxwell-Boltzmann.

Les neutrons ainsi produits sont alors guidés dans des canaux placés à la sortie des modérateurs de manière tangentielle au cœur, vers les Halls d'expérimentation. La puissance du réacteur ORPHEE est de 14 MW contre 54W pour le réacteur de l'ILL avec des flux de, respectivement,  $3 \cdot 10^{14}$  [198]  $1.5 \cdot 10^{15} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

## 5.2 Aspects théoriques de la diffusion inélastique de neutrons

La grandeur mesurée lors d'une expérience de diffusion de neutrons est l'intensité collectée par le détecteur de neutrons diffusés par un échantillon (cible) à un vecteur d'onde  $k$  et une énergie  $E$ , dans un angle solide  $\Omega$ . Cette intensité décrit le processus d'interaction d'un neutron possédant, à l'état initial, un vecteur d'onde  $k_i$ , une énergie  $E_i$  et un spin  $\sigma_i$  avec une cible le portant à un état final  $k_f, E_f, \sigma_f$ .

L'intensité mesurée correspond donc au nombre de neutrons, diffusés par l'échantillon, dans un élément d'angle solide  $d\Omega$ , et possédant des vecteurs d'ondes  $k_f + dk_f$  et une énergie  $E_f + dE_f$ . Elle s'exprime comme [199] :

$$I(t) = \Delta A J_{diff}(r, \theta, \varphi, t) \quad (5.3)$$

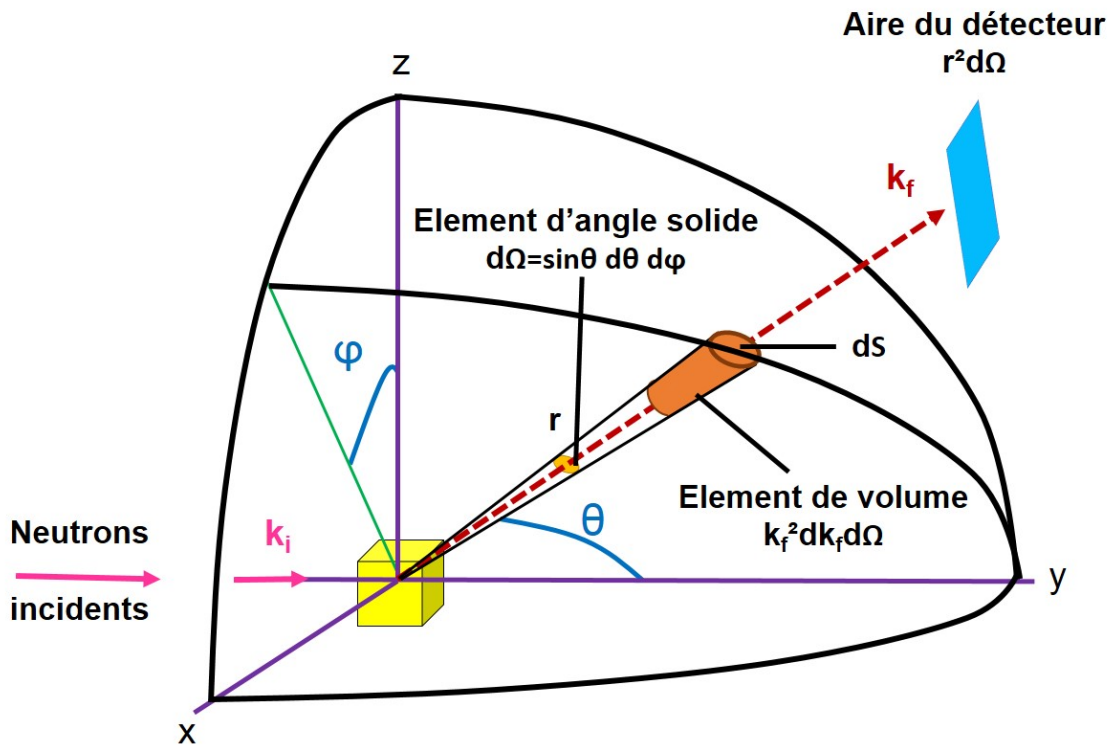
où :

$\Delta A$  : Correspond à l'aire du détecteur,

$J_{diff}(r, \theta, \varphi, t)$  : Flux de neutrons diffusés dans la direction  $(\theta, \varphi)$  par unité de surface et de temps  $t$ .

Nous définissons alors la section efficace différentielle  $d\sigma$ , qui décrit le processus de diffusion, avec [199] :

$$d\sigma = \frac{\text{flux diffusé dans un élément d'angle solide } d\Omega}{\text{flux de neutrons incident sur l'échantillon}} = r^2 d\Omega \frac{J_{diff}(r, \theta, \varphi, t)}{J_{init}(t)} \quad (5.4)$$



**Figure 5.1** Principe de diffusion d'un neutron par une cible. Schéma reproduit à partir de [199] et [200] .

Lorsque le neutron interagit avec la cible, il porte également celle-ci d'un état initial  $\lambda_i$  vers un état final  $\lambda_f$ , en satisfaisant les relations de conservation de l'énergie et du moment suivantes :

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{Q} \quad (5.5)$$

$$E_i + E_{\lambda_i} = E_f + E_{\lambda_f} \quad (5.6)$$

L'énergie échangée avec la cible s'écrit alors :

$$\hbar\omega = E_i - E_f \quad (5.7)$$

avec :  $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_n}$  et  $E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_n}$ . La figure 5.1 donne le schéma du principe de la diffusion de neutrons par une cible.

Notons que pour  $\hbar\omega = 0$ , nous parlerons d'une interaction élastique. Dans le cas  $\hbar\omega > 0$  (respectivement,  $\hbar\omega < 0$ ), le neutron cède (ôte) de l'énergie à la cible, nous parlerons alors de processus inélastique de création (respectivement d'annihilation d'une excitation).

La section efficace double différentielle pour une cible possédant plusieurs centres diffuseurs s'écrit [201, 199] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)m^2}{\hbar^4} \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p(\lambda_i) | \langle \lambda_f, \vec{k}_f | V | \lambda_i, \vec{k}_i \rangle |^2 \delta((E_f - E_i) - (E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f})) \quad (5.8)$$

où :

$p(\lambda_i)$  : Poids statistique des états initiaux de la cible  $\lambda_i$ ,

$V$  : Potentiel d'interaction entre le neutrons et la cible,

$\delta((E_f - E_i) - (E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f}))$  : Fonction de Dirac traduisant la conservation de l'énergie pendant le processus d'interaction,

L'expression 5.8 tient compte de la règle d'or de Fermi qui définit la densité de probabilité de transition du système (neutron + échantillon) d'un état initial  $i$  à un état final  $f$ , lorsqu'il est soumis à un potentiel d'interaction  $V$ . Ce terme est exprimé par les éléments de matrices  $| \langle \lambda_f, \vec{k}_f | V | \lambda_i, \vec{k}_i \rangle |^2$ . Par ailleurs, l'équation 5.8 est dérivée dans l'approximation de Born qui dicte que le processus de diffusion est tronqué au premier ordre, pour les énergies de neutrons utilisées. C'est à dire que le premier processus de diffusion n'engendre pas de processus de diffusion en chaîne (ordres supérieurs) via les ondes sphériques créées lors de la première interaction neutron-cible. Les potentiels d'interactions sont alors considérés comme une somme de contributions indépendantes que nous pouvons écrire :

$$\langle \lambda_f, \vec{k}_f | V | \lambda_i, \vec{k}_i \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{j=1}^N V_j(\vec{Q}) \langle \lambda_f | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} | \lambda_i \rangle \quad (5.9)$$

où :

$N$  : Nombre d'atomes (centres diffuseurs),

$\vec{R}_j$  : Vecteur position de l'atome  $j$ ,

$V$  : Le potentiel d'interaction.

L'équation 5.8 dépend du facteur de forme du potentiel d'interaction  $V$ . Dans le cas de l'interaction nucléaire avec un noyau de la cible, celle-ci est dite de courte portée car elle a lieu via l'interaction nucléaire forte sur une échelle de distance nucléaire ( $10^{-15}m$ ). Le potentiel  $V$  s'écrit sous la forme d'un pseudo potentiel de Fermi :

$$V_n(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (5.10)$$

où :

$\vec{r}$  : Position du neutron,

$b$  : La longueur de diffusion

En substituant la formule 5.10 dans l'équation 5.8 et en réalisant la transformée de Fourier dans le temps de la fonction de Dirac en énergie, telle que :

$$\delta((E_f - E_i) - \hbar\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-\frac{i}{\hbar}(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f})t) \exp(-i\omega t) \quad (5.11)$$

On exprime la section efficace différentielle en fonction du temps et en faisant la moyenne statistique sur les états initiaux et finaux :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p(\lambda_i) \sum_{j, j'} b_j b_{j'}^* \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-iQR_{j'}(0)} e^{-iQR_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (5.12)$$

avec :

$$\overline{b_j b_{j'}^*} = \overline{b_j^2} + (\overline{b_j^2} - (\overline{b_j})^2) \delta_{j, j'} \quad (5.13)$$

et :  $\overline{b_j}$  Longueur de diffusion moyenne du diffuseur  $j$ ,

La section efficace différentielle peut également être exprimée en introduisant la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ , qui dépend du nombre de sites diffuseurs  $N$ , comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} N S(\vec{Q}, \omega) \quad (5.14)$$

La section efficace différentielle se subdivise en deux contributions, les diffusions cohérente et incohérente. La diffusion cohérente renseigne sur les corrélations spatiales (en  $\vec{Q}$ ) et temporelles (en  $\omega$ ) entre les sites diffuseurs, supposés identiques. Celle-ci dépend de la longueur de diffusion moyenne de ces derniers  $\overline{b_j b_{j'}^*}$  et traduit la périodicité du réseau. La diffusion incohérente, quant à elle, renseigne sur les autocorrélations temporelles (en  $\omega$ ) sur un même site et dépend de l'écart type à la longueur de diffusions moyennes  $\overline{b_j^2} - (\overline{b_j})^2$ . La section efficace différentielle de diffusion se réécrit alors :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Nucléaire} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Inc} \quad (5.15)$$

où :



$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\lambda_i} p(\lambda_i) \sum_{j,j'} \overline{b_j b_{j'}^*} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-iQR_{j'}(0)} e^{-iQR_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (5.16)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Inc} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\lambda_i} p(\lambda_i) \sum_{j,j'} (\overline{b_j^2} - (\overline{b_j})^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-iQR_{j'}(0)} e^{-iQR_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (5.17)$$

Nous en déduisons les fonctions de diffusion cohérente et incohérente :

$$S(\vec{Q}, \omega)_{Coh} = \frac{1}{N} \sum_{\lambda_i} p(\lambda_i) \sum_{j,j'} \overline{b_j b_{j'}^*} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-iQR_{j'}(0)} e^{-iQR_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (5.18)$$

$$S(\vec{Q}, \omega)_{Inc} = \frac{1}{N} \sum_{\lambda_i} p(\lambda_i) \sum_{j,j'} (\overline{b_j^2} - (\overline{b_j})^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-iQR_{j'}(0)} e^{-iQR_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (5.19)$$

La fonction de diffusion nucléaire  $S(\vec{Q}, \omega)_{Coh}$  reflète les corrélations spatiales et temporelles de la transformée de Fourier, dans l'espace et dans le temps  $(r,t) \rightarrow (Q,\omega)$ , de la densité atomique.

Nous ne nous intéresserons, dans la suite de ce manuscrit, qu'au cas de la diffusion cohérente qui comporte, elle-même, deux termes qui sont d'origine nucléaire et magnétique.

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh}^N + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh}^M \quad (5.20)$$

### 5.2.1 Diffusion nucléaire cohérente

Dans le cas d'une interaction élastique cohérente ( $\hbar\omega = 0$ ), la section différentielle de diffusion cohérente dans un cristal s'exprime :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh}^{El} = N_{maille} \frac{(2\pi)^3}{V_{maille}} \sum_{\vec{G}} |F(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{G}) \delta(\hbar\omega) \quad (5.21)$$

où :  $F(\vec{Q})$  est le facteur de structure nucléaire :

$$F(\vec{Q}) = \sum_j b_j \exp(-W_j(\vec{Q})) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{d}_{j,m}) \quad (5.22)$$

avec :  $d_{j,m}$  Position du diffuseur dans la maille,

$$\vec{R}_j = \vec{R}_{0,m} + \vec{d}_{j,m} + \vec{u}_j \quad (5.23)$$

$\vec{R}_{0m}$  et  $\vec{R}_{j,m}$  : Respectivement, positions de la maille  $m$  dans le cristal et du diffuseur  $j$  dans la maille considérée.  $\vec{u}_j$  est le déplacement moyen de l'atome  $j$  autour de sa position d'équilibre du fait de l'agitation thermique.

$\vec{G}$  : Vecteur du réseau réciproque, entre l'origine et un nœud du réseau réciproque.

$W$  : Facteur de Debye Waller :

$$W_j(\vec{Q}) = \frac{1}{2} \langle (\vec{Q} \cdot \vec{u}_j)^2 \rangle \quad (5.24)$$

$W$  traduit la moyenne du déplacement  $\vec{u}_j$  d'un atome  $j$ , autour de sa position dans la maille cristalline, projetée suivant la direction  $\vec{Q}$ .

L'expression de  $(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f})_{Coh}^{El}$  est obtenue en substituant l'équation 5.23 dans l'expression 5.18 et en posant la somme sur le réseau réciproque :

$$\sum_{j,j'} e^{iQ(R'_{0,m} - R_{0,m})} = N_{maille} \frac{(2\pi)^3}{V_{maille}} \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} - \vec{G}) \quad (5.25)$$

où :  $\frac{(2\pi)^3}{V_{maille}}$  est le volume de la maille cristalline dans l'espace réciproque et  $N_{maille} = N/r$  avec  $r$  le nombre d'atomes par maille.

et :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt = 2\pi\hbar\delta(\hbar\omega) \quad (5.26)$$

Dans le cas de l'interaction nucléaire inélastique ( $\hbar\omega \neq 0$ ), le neutron échange de l'énergie avec la cible. La section efficace différentielle doit alors rendre compte d'un terme d'ordre supérieur traduisant cet échange d'énergie. On parle alors de création ou d'annihilation d'une excitation du réseau cristallin (phonons). L'équation 5.21 se réécrit donc [201, 199] :

$$\begin{aligned} (\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f})_{Coh}^{Inel} = N_{maille} \frac{(2\pi)^3}{V_{maille}} \sum_{\vec{G}, \vec{q}} \sum_{\alpha} | \sum_j b_j e^{(-W_j(\vec{Q}))} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{d}_{j,m}} (\frac{\hbar}{2m_j\omega_q^\alpha})^{1/2} \hat{e}_{q,j,\alpha} \vec{Q}_\alpha |^2 \\ \delta(\vec{Q} - \vec{G} - \vec{q}) (1 + n_B(\omega_q^\alpha)) \delta(\omega - \omega_q^\alpha) + n_B(\omega_q^\alpha) \delta(\omega + \omega_q^\alpha) \end{aligned} \quad (5.27)$$

Le terme d'ordre supérieur prend en compte la perturbation du système par un phonon désigné par son indice de branche  $\alpha$ , possédant une fréquence  $\omega$ , une polarisation  $\hat{e}$  et se propageant suivant  $\vec{q}$ , avec  $\vec{Q} = \vec{G} + \vec{q}$ .

$| \sum_{j,\alpha} b_j e^{(-W_j(\vec{Q}))} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{d}_{j,m}} (\frac{\hbar}{2m_j\omega_q^\alpha})^{1/2} \hat{e}_{q,j,\alpha} \vec{Q}_\alpha |^2$  représente le carré du facteur de structure dynamique nucléaire,

$m_j$  est la masse de l'atome diffuseur,

$n_B$  est le facteur de Bose  $n_B = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$  qui décrit la distribution des modes de phonons (bosons) sur les niveaux d'énergie  $\hbar\omega$  à une température  $T$ ,

Pour  $\omega > 0$  :  $1 + n_B(\omega)$  correspond au facteur de balance détaillée  $\delta$ , Pour  $\omega < 0$  :  $\delta = -n_B(\omega)$ .

$\delta(\omega - \omega_{\vec{q}})$  et  $\delta(\omega + \omega_{\vec{q}})$  correspondent aux facteurs de création et d'annihilation d'un phonon.

Notons qu'à basse température  $k_B T \ll \hbar\omega$ , seul les processus de création sont possibles. Nous travaillons alors à perte d'énergie pour le neutron, du fait que le système (cible) se trouve dans son état fondamental (les niveaux  $\hbar\omega$  ne sont pas peuplés). A haute température, les deux processus de création et d'annihilation sont possibles. D'autre part, nous remarquons que le facteur de structure dynamique croît en  $Q^2$ . Ceci signifie que l'intensité diffusée par les modes de phonons sera d'autant plus grande que la valeur du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  sera importante.

## 5.2.2 Diffusion magnétique cohérente

Afin de décrire la section efficace différentielle d'interaction dipolaire magnétique entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques électronique et orbitaire des électrons non-appariés dans notre système, commençons par définir le potentiel d'interaction magnétique entre le neutron et la cible :

$$V_M(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \vec{B}_{e^-} \quad (5.28)$$

où :  $\vec{\mu}_n$  : Moment magnétique de spin du neutron, avec :  $\mu_n = -\gamma\mu_N\sigma_N$  où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du neutron  $\sim 1.91$ ,  $\mu_N$  le magnéton nucléaire  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_n}$  où  $e$  est la charge élémentaire (du proton), et  $\sigma_N$  le spin du neutrons.

$\vec{B}_{e^-}$  : Champ créé par les moments magnétiques de spin électronique et orbitaire de l'électron.

$$B_{e^-}(\vec{r}) = \sum_i \frac{\mu_0}{4\pi} \text{rot} \left( \frac{\vec{\mu}_e \times \vec{r}_i}{r^3} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\vec{p}_e \times \vec{r}_i}{r^3} \quad (5.29)$$

$\vec{\mu}_e$  est le moment magnétique intrinsèque de spin de l'électron qui se déplace à une vitesse  $\vec{v}_e$  produisant une quantité de mouvement  $\vec{p}_e$ . Par analogie avec le moment magnétique du neutron  $\mu_e = -g\mu_B s_e$  avec  $g \sim 2$  le facteur de Landé,  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  et  $s_e$  le spin de l'électron,

$\vec{r}_i$  correspond à la position du neutron par rapport à l'électron.

La section efficace différentielle magnétique s'obtient en tenant compte des facteurs de formes magnétiques  $f_j(\vec{Q})$  des diffuseurs  $j$ , et en définissant le rayon classique de l'électron libre comme :  $r_0 = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e}$  avec  $\mu_0$  la perméabilité du vide ( $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Tm} \cdot \text{A}^{-1}$ ).

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh}^{Mag} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{\gamma r_0}{2}\right)^2 g^2 \sum p(\lambda_i) \sum_{j,j'} f_j(\vec{Q}) f_{j'}(\vec{Q}) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{m}_{\perp}^{j'}(0) \vec{m}_{\perp}^j(t) e^{-iQR_{j'}(0)} e^{-iQR_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (5.30)$$

Dans cette expression :  $\vec{m}_{\perp}^j$  correspond à la projection de l'aimantation du site diffuseur  $j$  dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .  $\vec{m}_{\perp}^j = \vec{m}^j - (\vec{m} \cdot \vec{Q}) \frac{\vec{Q}}{|\vec{Q}|}$ .

Par ailleurs, les électrons étant délocalisés autour du noyau de l'atome diffuseur, le facteur de forme magnétique  $f_j(\vec{Q})$  des ions magnétiques diminuent lorsque la valeur de  $\vec{Q}$  augment.

Dans le cas des ions  $3d$ , le facteur de forme magnétique peut s'exprimer simplement en fonction du spin de l'électron, dû à l'absence de couplage spin-orbite, comme :  $f(\vec{Q}) = \langle j_0 \rangle(\vec{Q}) + (1 - \frac{2}{g}) \langle j_2 \rangle(\vec{Q})$ , où  $j_0$  et  $j_2$  sont des fonctions de Bessel, exponentiellement décroissantes en fonction de  $\vec{Q}$  :

$$\langle j_0(Q) \rangle = A \exp(-a \frac{Q^2}{4\pi}) + B \exp(-b \frac{Q^2}{4\pi}) + C \exp(-c \frac{Q^2}{4\pi}) + D$$

Les constantes a, b, c, A, B, C, et D étant tabulées dans les tables internationales.

Comme nous l'avons vu au chapitre III, lors d'une interaction élastique, si la cible présente un ordre magnétique donné, la structure magnétique "s'additionne" à la structure nucléaire avec un vecteur de propagation  $\vec{k}$ , et  $\vec{Q} = \vec{G} + \vec{k}$ . Nous pouvons alors réécrire la section efficace différentielle en introduisant les facteurs de forme magnétique et l'aimantation  $\vec{m}_{\perp}$  dans l'équation 5.21.

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh}^{El} = N_{maille} \frac{(2\pi)^3}{V_{maille}} \sum_{\vec{G}} |\vec{M}_{\perp}(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{G} - \vec{k}) \delta(\hbar\omega) \quad (5.31)$$

où :  $\vec{M}_{\perp}(\vec{Q})$  est le facteur de structure magnétique

$$\vec{M}_{\perp}(\vec{Q}) = \sum_j f_j(\vec{Q}) \vec{m}_{\perp}^{j,\vec{Q}} \exp(-W_j(\vec{Q})) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{d}_{j,m}) \quad (5.32)$$

Lors d'une interaction inélastique, comme dans le cas des excitations du réseau cristallin, un terme d'ordre supérieur s'ajoute à l'équation précédente, pour exprimer la création ou de l'annihilation d'une excitation magnétique de S=1, un magnon. La section efficace différentielle, dans ce cas, s'écrit [202] :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{Coh}^{El} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{\gamma r_0}{2}\right)^2 g^2 \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha,\beta} - \frac{Q_{\alpha} Q_{\beta}}{Q^2}) S^{\alpha,\beta}(\vec{Q}, \omega) \quad (5.33)$$

où :  $(\delta_{\alpha,\beta} - \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2})$  est appelé facteur de polarisation qui tient compte du fait que les neutrons sondent la composante de spin perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .

$$S^{\alpha,\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{(1 + n_B(\omega))}{\pi} \chi_{\alpha,\beta}''(\vec{Q}, \omega) \quad (5.34)$$

La fonction de diffusion  $S^{\alpha,\beta}(\vec{Q}, \omega)$  est aussi appelée facteur de structure dynamique magnétique des corrélations spin-spin. D'après le théorème de fluctuation-dissipation, l'intensité diffusée ( $\propto S^{\alpha,\beta}(\vec{Q}, \omega)$ ) est directement proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique magnétique  $\chi_{\alpha,\beta}''(\vec{Q}, \omega)$ . Cette dernière décrit la réponse linéaire du système à un faible champ magnétique inhomogène créé par les neutrons  $H(\vec{Q}, \omega)$  oscillant dans l'espace et dans le temps à une fréquence  $\omega$ . Elle reflète les corrélations spatiales et temporelles de la fonction densité d'aimantation ( $\langle \vec{m}_\perp^{j'}(0) \vec{m}_\perp^j(t) e^{-iQR_{j'}(0)} e^{-iQR_j(t)} \rangle$ ) ayant subi une transformée de Fourier dans l'espace et dans le temps.

$1 + n_B(\omega)$  : correspond, dans ce cas, au facteur de balance détaillée :

$$\delta = \frac{1}{1 - e^{(-\hbar\omega/k_B T)}}$$

Nous nous intéresserons, lors de nos mesures des spectres d'excitations magnétiques, à la détermination de  $\chi_{\alpha,\beta}''(\vec{Q}, \omega)$ . Par ailleurs,  $S^{\alpha,\beta}(\vec{Q}, \omega)$  dépend comme, dans le cas des phonons, du facteur de balance détaillé. Dans nos systèmes, nous voulons déterminer les spectres d'excitations magnétiques des spinons portant un spin 1/2. Ces derniers seront donc créés par paires, l'excitation initiale portant un spin total  $\Delta S = 1$  se fractionne, par la suite, en deux spinons donnant le continuum à deux spinons discuté au chapitre I.

### 5.3 Diffusion inélastique de neutrons sur spectromètre trois axes

Nos expériences de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées sur les spectromètres trois axes, à neutrons thermiques, 2T1 au LLB, et IN22 à l'ILL, et sur le spectromètre à neutrons froids 4F1 au LLB.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre trois axes est schématisé sur la figure 5.2. Il consiste en l'envoi d'un faisceau de neutrons polychromatique sur un monochromateur permettant de ne retenir qu'une seule énergie. Les neutrons incidents, possèdent alors un état initial  $(\vec{k}_i, E_i)$ . Le monochromateur est constitué de lames monocristallines de graphite pyrolytique orienté (0 0 2). La longueur d'onde et donc l'énergie du faisceau de neutrons est sélectionnée au moyen de la rotation dans l'axe du monochromateur ( $\Theta_M$ ), afin de satisfaire la condition de Bragg pour la longueur d'onde souhaitée, avec  $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$ . Cet axe définit le premier axe du spectromètre.

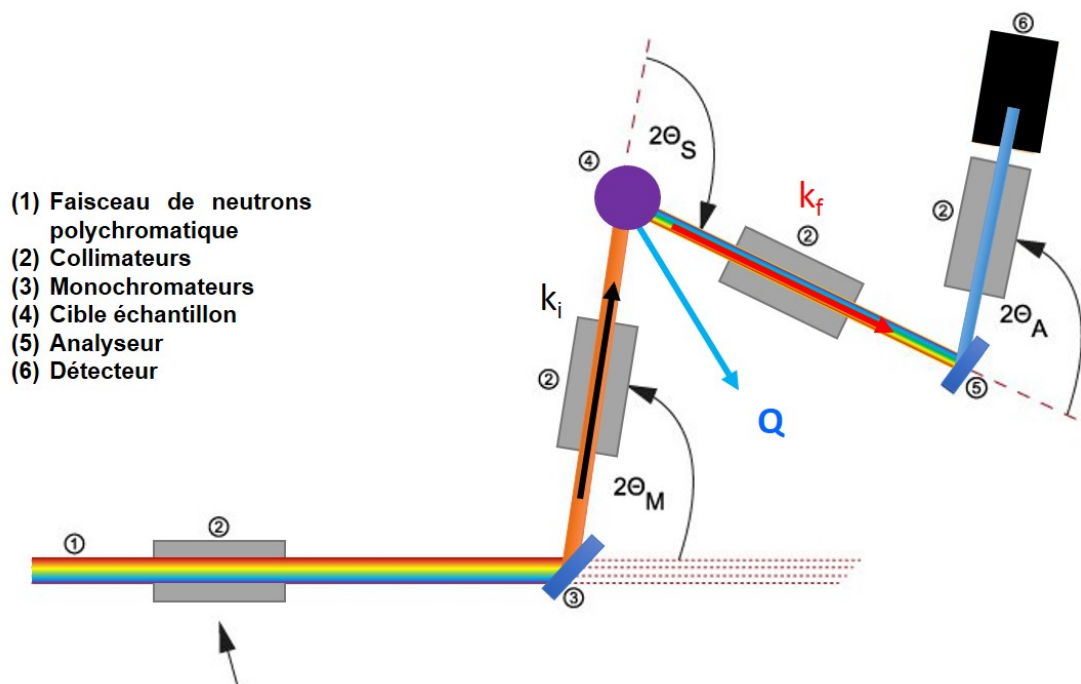
La monocristal est monté sur une table tournante en permettant la rotation autour de lui-même, angle de rotation  $\Theta_S$ , et le basculement au moyen de deux goniomètres  $G_i$  et  $G_s$  (inférieur et supérieur). Les neutrons diffusés suivant la direction  $\vec{Q}$ , satisfaisant  $\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{Q}$  seront collectés dans un analyseur composé de lames de graphite orientées, où, comme dans le

cas du monochromateur, la sélection de l'angle de rotation de l'analyseur  $\Theta_A$  permet de choisir la longueur d'onde finale des neutrons ayant interagi avec le cristal ( $\vec{k}_f, E_f$ ). Les vecteurs d'ondes  $\vec{k}_i, \vec{k}_f$  définissent le plan de diffusion de neutrons. L'axe de rotation de l'analyseur définit le second axe du spectromètre. L'angle de rotation de l'échantillon autour de lui même permet donc de sélectionner la direction cristallographique étudiée en la ramenant dans la direction de  $\vec{Q}$  et constitue le troisième axe de l'appareil.

Les neutrons analysés sont ensuite détectés au moyen d'un détecteur cylindrique contenant de l' $\text{He}^3$  sous pression où l'absorption d'un neutron entraîne la création d'un tritium et d'un proton, détecté électriquement [203]. Le détecteur compte donc un nombre de coups qui donne l'intensité liée au nombre de neutrons diffusés.

De cette manière, il est possible de tracer des trajectoires, à la fois, dans l'espace des fréquences  $\omega$  et du réseau réciproque  $Q$ , en jouant sur les angles (axes) du spectromètre, en réalisant des scans à transfert d'énergie  $\hbar\omega$  constant ou à  $Q$  constant. Notons qu'il est possible de travailler suivant deux configurations :  $k_i$  fixe et  $k_f$  variable ou l'inverse. Dans le cadre de ce travail, toutes les mesures ont été réalisées à  $k_f$  constant.

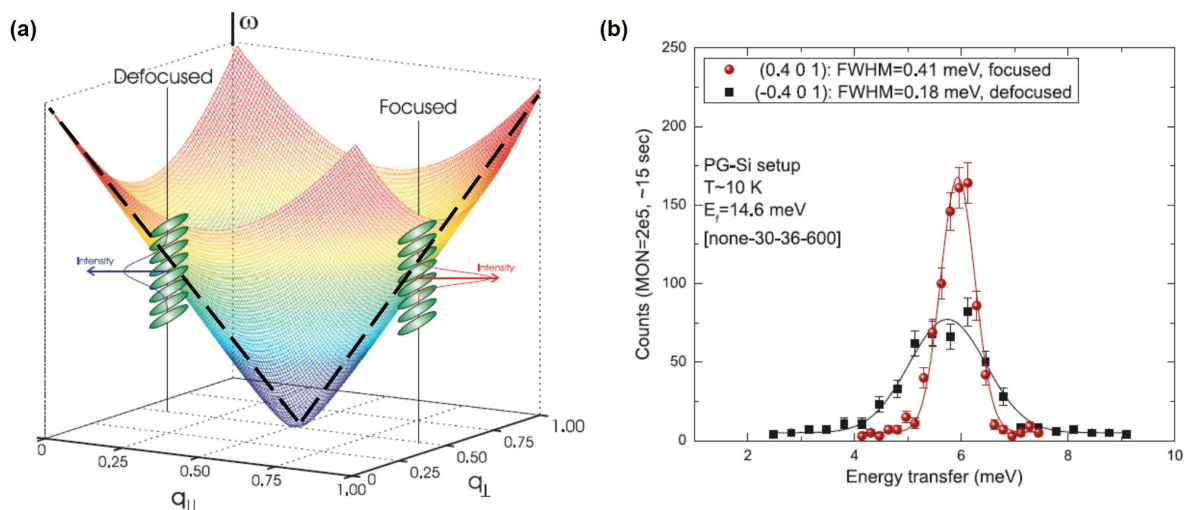
### Le spectromètre trois axes



**Figure 5.2** Schéma de fonctionnement d'un spectromètre trois axes indiquant les principaux axes de rotation  $\Theta_M$  : Angle de rotation du monochromateur,  $\Theta_S$  : Angle de rotation de l'échantillon et  $\Theta_A$  : Angle de rotation de l'analyseur, discutés dans le texte.

La mesure de la fonction de diffusion, est en fait, convoluée par une fonction de résolution

instrumentale qui définit un ellipsoïde de résolution autour du couple  $(\vec{Q}, \omega)$  sondé. La fonction de résolution du spectromètre peut être approximée par une Gaussienne et tient notamment compte des courbures du monochromateur et de l'analyseur ainsi que de la divergence du faisceau de neutrons, bien que ce dernier paramètre soit en partie corrigé par des collimations placées en amont et en aval de la cible (*cf.* Fig. 5.2). L'ellipsoïde de résolution définit un côté dit focalisant et défocalisant qui dépend de la géométrie de la mesure (*cf.* Fig. 5.3). Les scans seront d'autant mieux résolus (pics fins et intenses) que la trajectoire étudiée est alignée sur l'axe principal de l'ellipsoïde dans l'espace  $(\vec{Q}, \omega)$  [203].



**Figure 5.3** (a) Représentation schématique du côté focalisant et défocalisant, selon l'orientation de l'axe le plus long de l'ellipsoïde de résolution par rapport à la branche de dispersion mesurée. (b) Mesure d'un pic associé à la dispersion de magnons dans  $MnF_2$  du côté focalisant et défocalisant du spectromètre. Le pic obtenu du côté défocalisant est moins intense et large à l'inverse du pic mesuré du côté focalisant. [204]

Le choix de la valeur de  $k_f$  doit se faire en fonction de la résolution énergétique souhaitée, meilleure pour de faibles valeurs de  $k_f$ . Cependant, le volume de matière sondé, étant proportionnel à  $k_f^3$ , et donc à l'intensité diffusée, il faudra trouver un compromis entre ces deux paramètres (résolution/intensité).

La diffraction des neutrons sur le monochromateur et l'analyseur peuvent donner lieu à des combinaisons d'harmoniques d'ordre supérieur ( $k_i = 2k_f, 2k_i = 3k_f...$ ) qui peuvent contaminer les scans enregistrés par des pics parasites appelés spurions. Celles-ci sont fonction des valeurs de  $k_i/k_f$  choisies, et ont été filtrées au cours de nos mesures au moyen de filtres en graphite (0 0 1), disposés sur le trajet du faisceau diffusé.

Le temps de comptage est défini par l'utilisateur au moyen du "moniteur", placé en amont de la cible et qui permet de réaliser le décompte du nombre total de neutrons incidents sur l'échantillon.

## 5.4 Dynamique de spin des composés $SrCuO_2$ pur et dopé

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le spectre d'excitations magnétique des composés 1D à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  consiste en un continuum à deux spinons, qui peut être sondé par diffusion inélastique de neutrons [24]. Dans cette section nous nous intéresserons à la détermination du spectre d'excitations magnétiques des composés  $SrCuO_2$  pur et dopés par une impureté non-magnétique  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M=Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Nous nous proposons de mettre en évidence l'effet de taille finie dans les chaînes de spins en sondant la propagation des spinons en présence d'un dopant. Comme cela a été démontré par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, le dopage par du  $Pd^{2+}$  cause l'ouverture d'un pseudogap de spin à basse énergie [107], comme ceci est également rapporté pour  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$ , où le  $Ni^{2+}$  prend sa forme bas spin [107, 14]. Cette étude a pour premier objectif de déterminer le spectre d'excitations magnétiques du composé pur  $SrCuO_2$ , à basse énergie, afin d'établir une référence de comparaison pour les composés dopés. Le second objectif de l'étude est de tenter de généraliser l'impact de la segmentation des chaînes de spins par une impureté  $S=0$ , et donc des interactions de type spinon-défauts, sur les quasi-particules de spinons dans le système  $SrCuO_2$  1D.

### 5.4.1 Conditions expérimentales

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées sur l'ensemble des monocristaux, cités ci-hauts, dans les conditions suivantes :

- $SrCuO_2$  : sur IN22,  $T=4K$ ,  $k_f = 2.662\text{\AA}^{-1}$ , et  $m=1.5$  g,

- $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  : sur 2T1,  $T=4K$ ,  $k_f = 2.662\text{\AA}^{-1}$ ; et sur 4F1,  $T=1.5, 40$  et  $100$  K, et  $k_f = 1.97\text{\AA}^{-1}$  et  $m=1.8$  g,

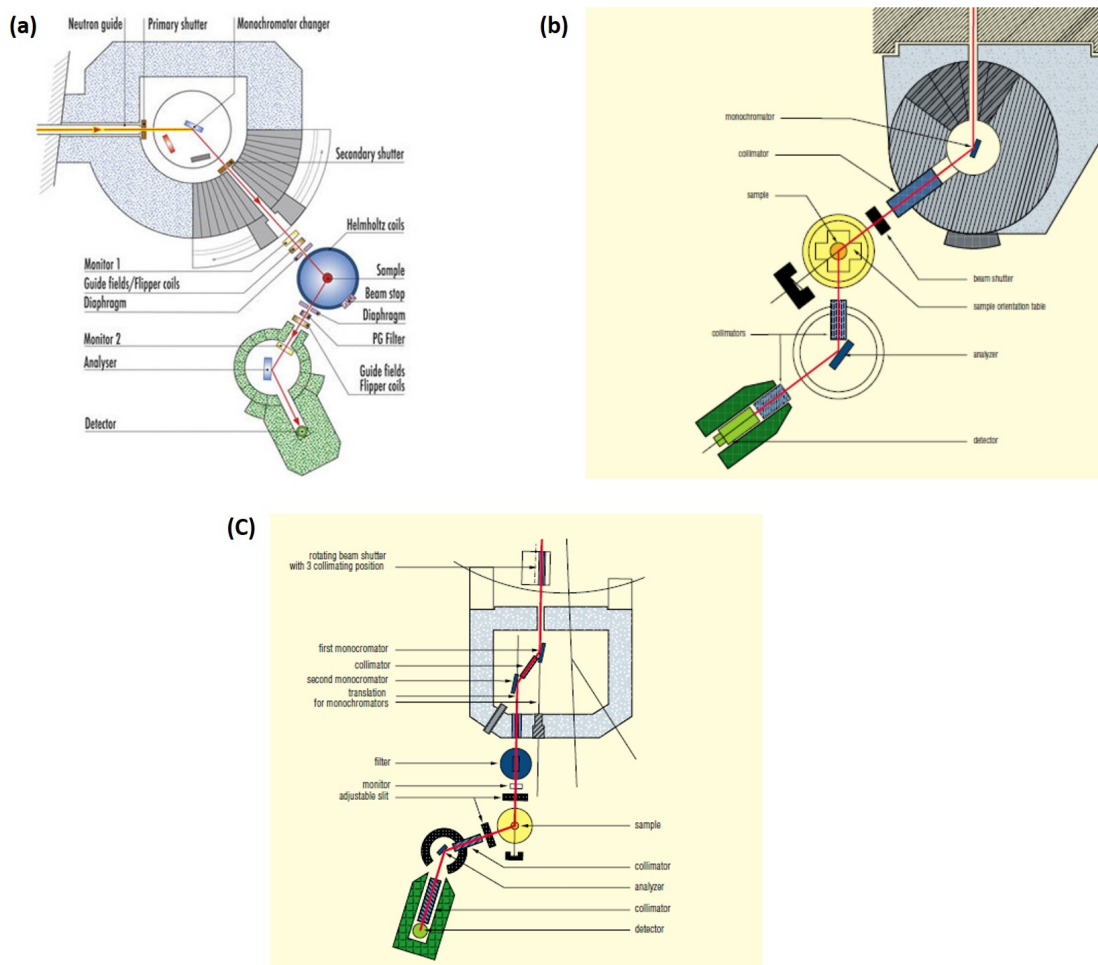
- $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  : sur 2T1,  $T=4K$ ,  $k_f = 2.662\text{\AA}^{-1}$ ; et sur 4F1,  $T=6$  K et  $k_f = 1.97\text{\AA}^{-1}$  et  $m=1.0$  g,

- $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  : sur 2T1,  $T=4K$ ,  $k_f = 2.662\text{\AA}^{-1}$ ; et sur 4F1,  $T=1.5K$  et  $k_f = 1.97\text{\AA}^{-1}$  et  $m=1.2$  g.

Les trois spectromètres sont schématisés sur la figure 5.4.

Les mesures ont été réalisées, dans le régime 1D où seules les interactions entre plus proches voisins, dans les chaînes de spins sont présentes, c'est à dire, au-dessus des températures d'ordre magnétique de ces matériaux. Comme nous l'avons montré par les mesures de chaleur spécifique (Sec. 4.3), la substitution provoque le décalage de la transition de Néel vers des températures  $< 1.9K$ . De plus, Simutis *et al.* [99] montrent qu'à partir d'un taux de substituant de 0.5%, la transition magnétique est supprimée dans  $SrCu_{(1-x)}Ni_xO_2$ . Les températures choisies pour la réalisation de nos mesures de diffusion de neutrons sont donc, par analogie, justifiées. Notons par ailleurs que dans le cas de l'établissement de corrélations magnétiques, à longue portée,





**Figure 5.4** Schémas des spectromètres trois axes (a) IN22 de l'ILL, (b) 2T11 et (c) 4F1 du LLB (extraits de <https://www.ill.eu> et <http://www-llb.cea.fr/>).

cela se traduirait par l'augmentation de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique à basse température/énergie, comme cela a été vu par RMN, dans le composé  $SrCuO_2$  de pureté 4N [107].

Des scans à énergie constante ont été collectés, dans la direction des chaînes de spins, avec les cristaux alignés dans le plan de diffusion  $(h\ 0\ l)$ , autour de  $Q(1\ 0\ 0.5)$ , entre  $l = 0.3 - 0.7$ , afin de traverser le spectre d'excitations de spins, centré à  $Q(0\ 0\ 0.5)$ , dans  $SrCuO_2$  [24, 14]. La valeur de  $h$  a été fixée à 1 afin d'éviter la contribution du faisceau direct. Toutefois,  $SrCuO_2$  étant 1D, son spectre d'excitations magnétiques ne présente pas de dispersion suivant  $h$ , et ne devrait donc pas présenter de dépendance en fonction de  $h$ . Les spectres ont été mesurés dans une gamme d'énergies de transfert  $\hbar\omega = [1 - 10]\text{meV}$ , car au-dessus de  $\sim 12\text{ meV}$ , le signal inélastique diffusé provient à la fois des excitations de spins et d'une contribution phononique, qui rend l'extraction de la composante magnétique ardue. Les mesures réalisées avec  $k_f. = 1.97\text{\AA}^{-1}$  permettent une résolution en énergie de  $0.5\text{ meV}$ , en termes de pleine largeur à mi-hauteur en diffusion élastique, contre  $1\text{ meV}$  avec  $k_f. = 2.662\text{\AA}^{-1}$ . Nos mesures n'ont pas été corrigées du facteur de forme anisotrope magnétique du  $Cu^{2+}$ , dans les plans carrés  $CuO_4$  [205], du fait de l'impact négligeable des corrections sur le signal magnétique (exemple en Annexe 7).

Dans la suite, le vecteur de diffusion  $Q$  est exprimé en coordonnées réduites ( $\frac{2\pi}{a} = 1.76\text{\AA}^{-1}$ , et  $\frac{2\pi}{c} = 1.61\text{\AA}^{-1}$ ).

#### 5.4.2 Spectre d'excitations magnétiques du composé $SrCuO_2$ pur

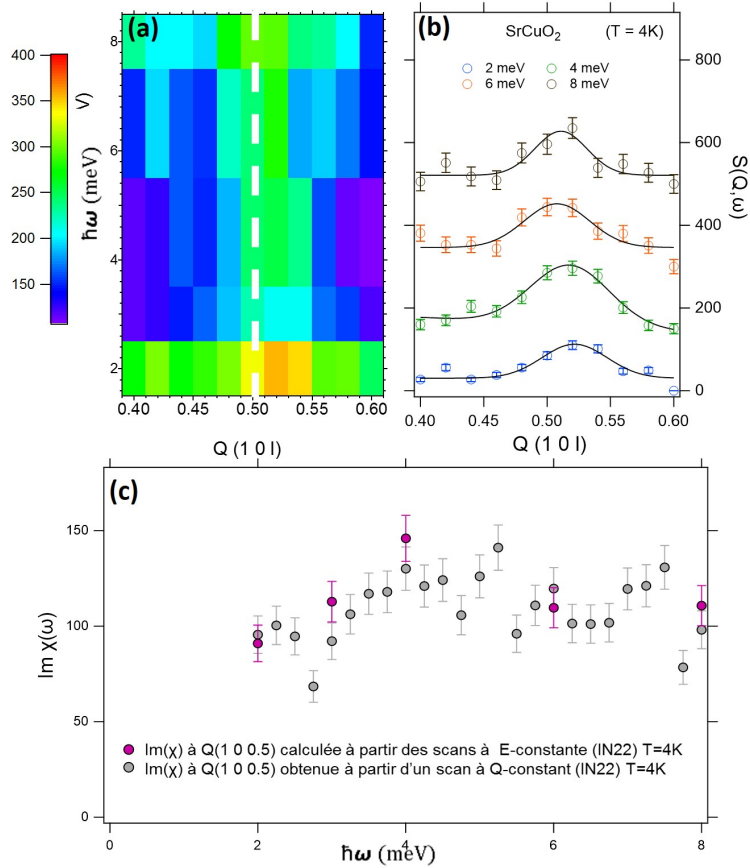
La dynamique de spin du composé  $SrCuO_2$  été étudiée à basse énergie. Le spectre rapporté dans la littérature ayant été mesuré jusqu'à une énergie de transfert de  $200\text{ meV}$  [24], et l'amplitude du pseudogap de spin rapportée pour 1% de dopant n'étant que de  $8\text{ meV}$  [14], une telle mesure nous a semblé nécessaire.

Les scans à énergies constantes, donnés sur la figure 5.5.b, montrent le signal magnétique centré à  $l=0.5$ . La concaténation de ces même scans donne la carte d'intensité  $(Q, \omega)$ , sur la figure 5.5.a. Cette carte montre la continuité du spectre d'excitations magnétique jusqu'à la plus basse énergie mesurée  $\hbar\omega = 2\text{meV}$ . Le signal restant a été *fitté* par une Gaussienne dont l'aire intégrée donne la fonction de diffusion intégrée en  $Q$ ,  $S(\omega)$ . L'évolution de la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique magnétique intégrée en  $Q$ , et extrait de  $S(\omega)$  par la relation 5.34, pour  $SrCuO_2$ , en fonction de l'énergie, est donné sur la figure 5.5.c . Celle-ci montre que  $Im\chi(\omega)$  est constante sur la gamme d'énergie mesurée et confirme donc l'absence de pseudogap de spins dans le composé pur.

Un scan à  $Q$ -constant a également été enregistré à  $Q(1\ 0\ 0.5)$ . Le signal purement magnétique a été extrait de ce dernier en soustrayant le bruit de fond à partir de l'interpolation polynomiale (polynôme d'ordre 3) des sets de points mesurés à  $Q(1\ 0\ 0.3)$  et  $Q(1\ 0\ 0.7)$  sur les scans à  $E$ -constante. Un polynôme d'ordre 3 a été choisi du fait qu'il représente au mieux l'évolution

du bruit de fond en fonction de l'énergie. Les barres d'erreurs obtenues par cette méthode de *fit* sont très faibles ainsi qu'en atteste la bonne adéquation entre le signal magnétique mesuré à  $Q(1\ 0\ 0.5)$  et celui extrait à partir des scans à énergie constante 5.5.c.

Ce résultat montre que malgré la présence de l'interaction inter-chaîne ferromagnétique frustrée dans la double-chaîne de spins Cu-O-Cu,  $SrCuO_2$  se comporte comme un matériau 1D avec seulement la réponse physique (corrélations dynamiques magnétiques) de la chaîne linéaire.



**Figure 5.5** (a) Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) du spectre d'excitations magnétiques du composé pur  $SrCuO_2$  centré à  $L=0.5$  et indiqué par le trait blanc en tirets, mesuré à  $T=4K$  sur le spectromètre IN 22. (b) Données brutes des scans à énergie constante réalisés suivant la trajectoire  $Q(1\ 0\ L)$ , avec  $L=[0.3-0.7]$ . L'échelle  $S(Q, \omega)$  est donnée en unités arbitraires. (c) Comparaison de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique  $Im\chi(\omega)$  obtenue à partir des scans à énergie constante, et celle extraite du scan en énergie à  $Q$ -constant.

Par ailleurs, nous avons calculé le facteur de structure dynamique magnétique théorique d'une chaîne de spins  $1/2$  unidimensionnelle antiferromagnétique, par l'expression proposée dans [14] :

$$S_{\infty}(\omega) = (\gamma r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \frac{2g^2}{4} A \frac{n_B(\omega) + 1}{\pi J_{AFM}} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (5.35)$$

où :  $A$  vient de l'ansatz de Müller et vaut 1.34 [21], et  $(\gamma r_0)^2 = 0.290 \text{ barn}$ .

Le résultat est présenté sur la figure 5.9.a. Nous pouvons constater que nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec  $S_\infty(\omega)$ , dans la limite des barres d'erreurs de la mesure, confirmant que l'on peut approximer les chaînes de spins dans  $SrCuO_2$  à des chaînes infinies dont la contribution à la densité d'états de spinons est homogène.

### 5.4.3 Effet de taille finie et pseudogap de spins dans les composés $SrCuO_2$ dopés par une impureté de spin $S=0$

Les scans à énergie constante réalisés autour de  $Q(1\ 0\ 0.5)$  sur les composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M=Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  sont présentés sur les figures 5.6.b, 5.7.b, et 5.8.b. Les scans montrent une diminution de l'intensité intégrée du signal magnétique à mesure que l'énergie transférée diminue, comme cela peut être constaté sur les spectres d'excitations magnétiques présentés sur les cartographies  $(Q, \omega)$  sur les figures 5.6.a, 5.7.a, et 5.8.a. L'évolution de  $Im\chi(\omega)$  en fonction de l'énergie est présentée sur les figures 5.6.c, 5.7.c, et 5.8.c. Les dépendances en énergie de  $Im\chi(\omega)$  sont reproductibles, pour des mesures réalisées sur deux différents spectromètres (4F1 et 2T1). Celles-ci montrent une déplétion systématique de la densité d'états de spinons à basse énergie, traduisant l'ouverture d'un pseudogap de spin.

Les fonctions  $S(\omega)$  ont été calculées pour des chaînes de longueurs finies, dopées à 1% ou x%, suivant la relation proposés dans [14] :

$$S(\omega) = S_\infty(\omega) F_{\Delta L}(\omega) \quad (5.36)$$

où :  $F_{\Delta L}(\omega)$  est une fonction enveloppe qui tient compte de la valeur du pseudogap de spin  $\Delta_L$ , avec :

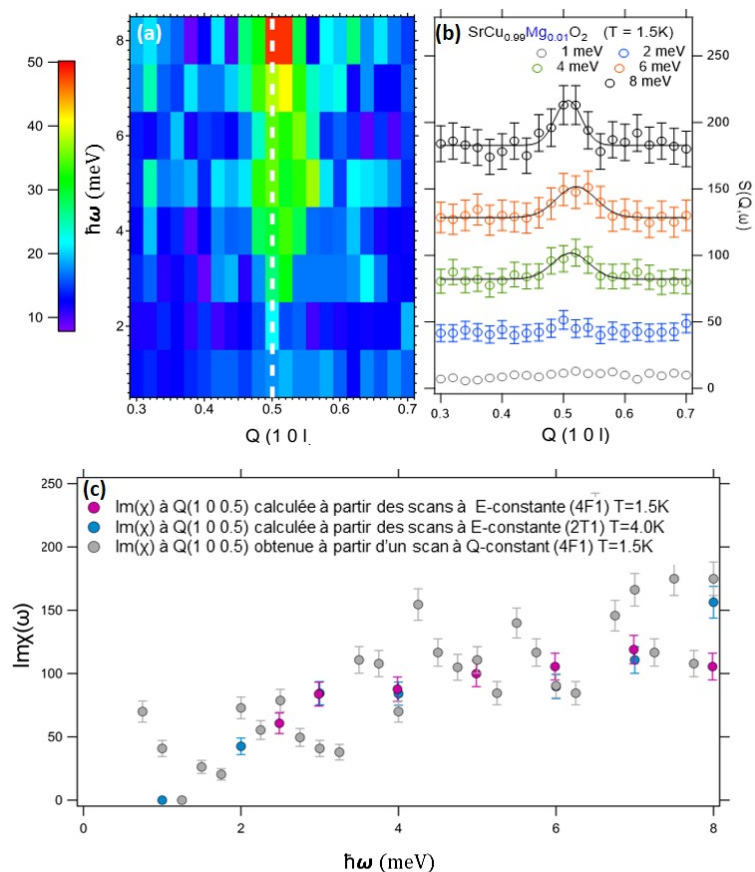
$$F_{\Delta L}(\omega) = \left(\frac{\Delta_L}{2\hbar\omega}\right)^2 \sinh^{-2}\left(\frac{\Delta_L}{2\hbar\omega}\right) \quad (5.37)$$

et :

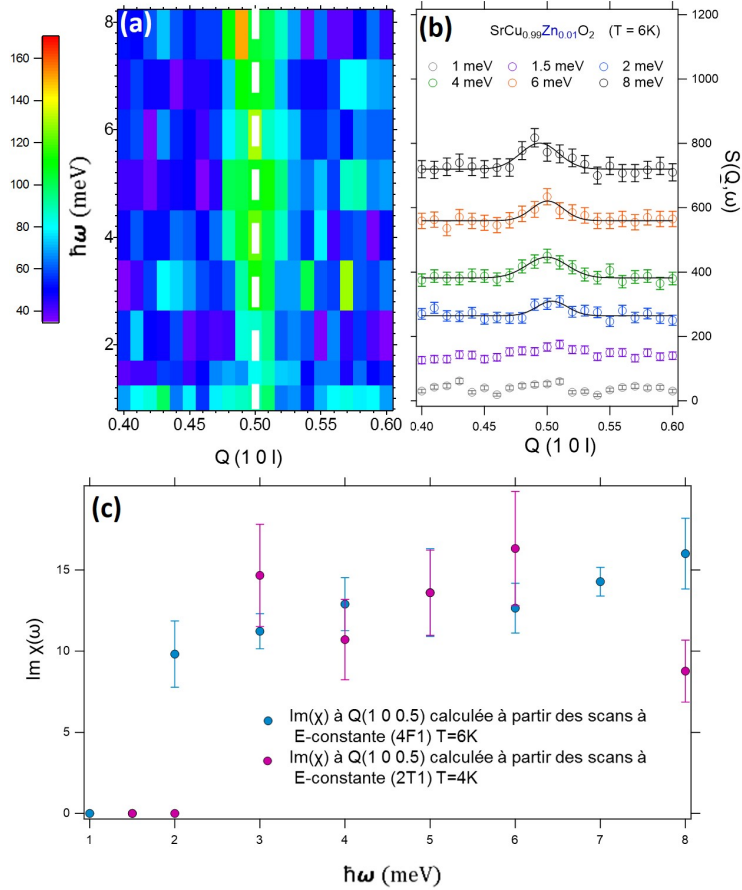
$$\Delta_L = x\Delta_0 \quad (5.38)$$

où :  $x$  est le taux d'impuretés dans les chaînes. Celui-ci est inversement proportionnel à la longueur de la chaîne  $L$ .  $\Delta_0$  est un gap typique, calculé comme :  $\Delta_0 = 3.65J_{AFM}$  tel que proposé par Eggert *et al.*[164], dans le cas d'une chaîne de longueur finie. Notons que la relation 5.38 montre que le pseudogap de spin croît à mesure que le taux de dopant dans les chaînes augmente.

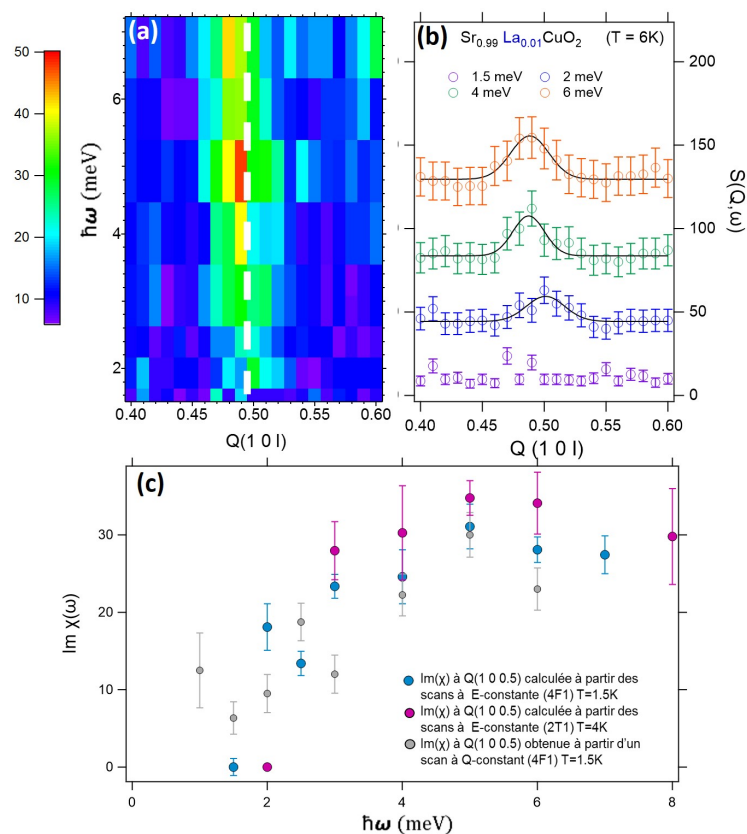
L'équation 5.36 permet de remonter à la valeur du pseudogap de spin, dans chaque composé, en utilisant les valeurs des intégrales de recouvrement de superéchange  $J_{AFM}$  déduites des mesures de susceptibilité magnétique (Sec.4.1.1.2), pour chaque composé.



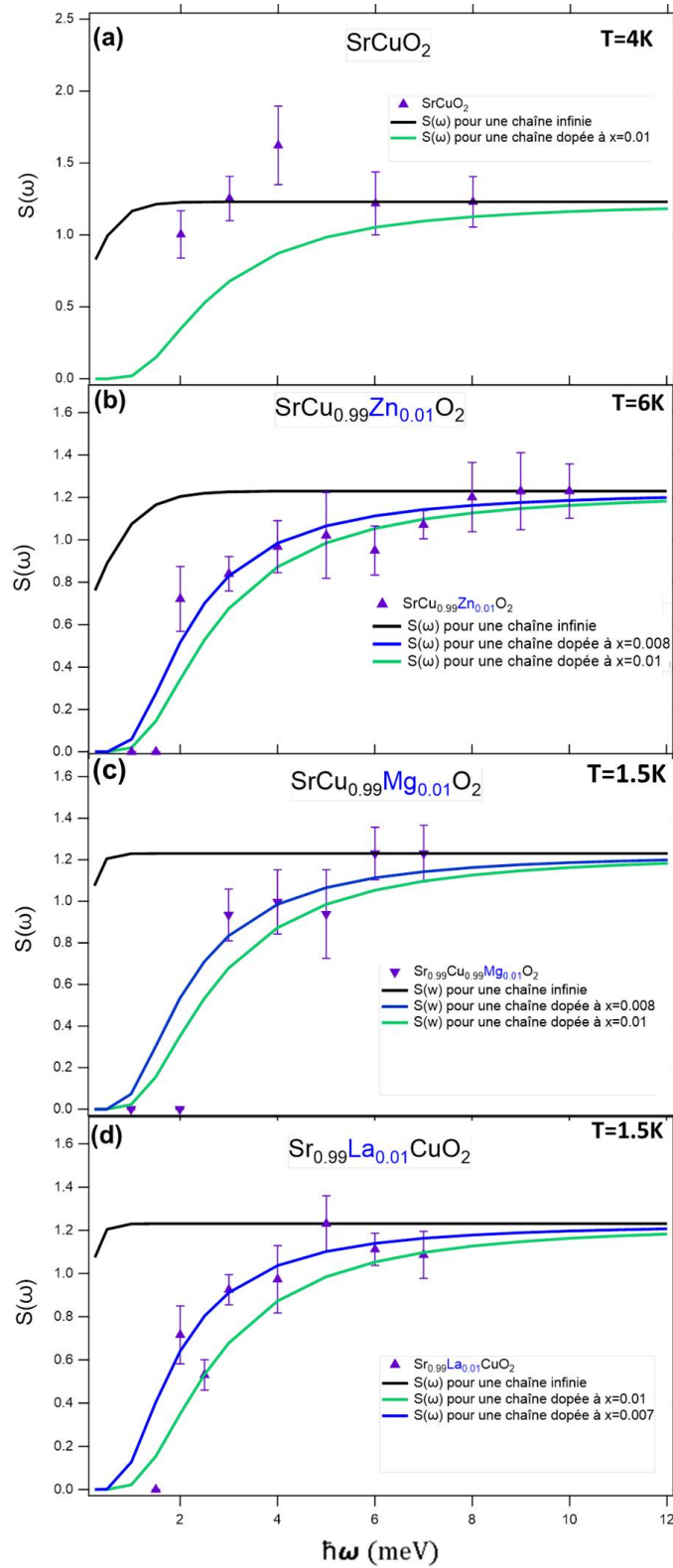
**Figure 5.6** (a) Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) du spectre d'excitations magnétiques du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  centré à  $L=0.5$  et indiqué par le trait blanc en tirets, mesuré à  $T=1.5K$  sur le spectromètre 4F1. (b) Données brutes des scans à énergie constante réalisés suivant la trajectoire  $Q(1\ 0\ L)$ , avec  $L=[0.3-0.7]$ . L'échelle  $S(Q, \omega)$  est donnée en unités arbitraires. (c) Comparaison de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique  $Im\chi(\omega)$  extraite à partir des scans à énergie constante sur les spectromètres : 4F1 à  $T=1.5K$  et 2T1 à  $T=4K$ , et celle obtenue Q-constant sur le spectromètre 4F1 à  $T=1.5K$ .



**Figure 5.7** (a) Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) du spectre d'excitations magnétiques du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  centré à  $L=0.5$  et indiqué par le trait blanc en tirets, mesuré à  $T=6K$  sur le spectromètre 4F1. (b) Données brutes des scans à énergie constante réalisés suivant la trajectoire  $Q(1\ 0\ L)$ , avec  $L=[0.3-0.7]$ . L'échelle  $S(Q, \omega)$  est donnée en unités arbitraires. (c) Comparaison de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique  $Im\chi(\omega)$  extraite à partir des scans à énergie constante sur le spectromètre 4F1 à  $T=6K$ , et calculée à partir des scans à énergie constante sur le spectromètre 2T1 à  $T=4K$ .



**Figure 5.8** (a) Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) du spectre d'excitations magnétique du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  centré à  $L=0.5$  et indiqué par le trait blanc en tirets, mesuré à  $T=1.5K$  sur le spectromètre 4F1. (b) Données brutes des scans à énergie constante réalisés suivant la trajectoire  $Q(1\ 0\ L)$ , avec  $L=[0.3-0.7]$ . L'échelle  $S(Q, \omega)$  est donnée en unités arbitraires. (c) Comparaison de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique  $Im\chi(\omega)$  extraite à partir des scans à énergie constante sur les spectromètres : 4F1 à  $T=1.5K$  et 2T1 à  $T=4K$ , et celle obtenue à partir du scan à  $Q$ -constant sur le spectromètre 4F1 à  $T=1.5K$ .



**Figure 5.9** Comparaison des facteurs de structure dynamiques magnétiques  $S(\omega)$  mesurés (triangles violets), calculés pour une chaîne infinie (ligne noire) et pour un taux de dopage à 1% (Ligne verte) avec les courbes  $S(\omega)$  résultantes des *fits* des points expérimentaux (ligne bleue), pour un taux de dopage de  $x\%$  et pour les composés (a)  $SrCuO_2$  (b)  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  (c)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et (d)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .



Les valeurs de  $\Delta_L$  obtenues sont données sur le tableau 5.1. Par ailleurs, les facteurs de structure dynamiques  $S_\infty(\omega)$  aux températures de mesures pour chaque composé sont présentés sur les figures 5.9.b, 5.9.c et 5.9.d et montrent l'écart des comportements de  $S(\omega)$  des composés mesurés à celui de la chaîne de spin infinie. Les valeurs de  $S(\omega)$  étant extraite par la simple intégration de l'aire sous les *fits* Gaussiens des scans à E-constante.

Composé	$\Delta_L(meV)$
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	$6.8 \pm 0.5$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	$6.9 \pm 0.5$
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	$6.8 \pm 0.7$

**Table 5.1** Valeurs des pseudogaps de spins extraites des *fits* des facteurs de structure dynamique magnétiques  $S(\omega)$  des composés dopés  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

Des mesures dans le plan  $[0, k, l]$  ont également été réalisées dans le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  avec  $k = 1.75 - 3.5$ , et  $l = 0.3 - 0.7$ ; ainsi que des dépendances en  $h$ , suivant  $[h, 0, 0.5]$  avec  $h = 0.5 - 1.5$  dans les composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M=Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Ces dernières mesures (*cf.* Annexe 8) montrent l'unidimensionnalité des composés dopés et l'absence de modulation spatiale du pseudogap de spin.

#### — Discussion

La substitution par une impureté de spin  $S=0$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $La^{3+}(Cu^+)$ ), au sein des chaînes de spins, dans  $SrCuO_2$  cause l'ouverture d'un pseudogap de spin à basse énergie [13], comme dans le cas du dopage par du  $Pa^{2+}$  [107],  $Ni^{2+}$  [14] ou  $Ca^{2+}$ [105], ou dans le composé parent  $Sr_2CuO_3$  dopé par du  $Ni^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$ [180, 106]. L'ouverture du pseudogap de spin est due à la segmentation des chaînes par les impuretés non-magnétiques, en segments de chaînes de longueurs de spins finies, comme cela a déjà pu être constaté par la diminution de  $J_{AFM}$  à travers les mesures de susceptibilité magnétique, dans nos composés (*cf.* Sec. 4.1.1.2). Ainsi, les excitations de spins sont confinées sur la longueur des segments de chaînes résultants et ne peuvent plus se propager au-delà du site de l'impureté, induisant ainsi une diminution des longueurs de corrélations spin-spin. En supposant une distribution aléatoire des dopants sur les sites natifs, les segments de chaînes créés présenteront alors eux aussi des longueurs variables. Leurs contributions à la fonction de corrélation spin-spin se manifesteront par la somme sur la distribution des longueurs de chaînes ainsi créées, qui, à l'échelle macroscopique, cause l'ouverture du pseudogap de spin. L'ouverture du pseudogap de spin confirme l'hypothèse émise lors de la discussion des résultats obtenus pour la chaleur spécifique de ces matériaux et qui suggéraient une diminution de la densité d'états de spinons, à basse température.

Les taux de dopage estimés à partir des *fits* des  $S(\omega)$  suggèrent un taux d'impuretés, dans les chaînes, inférieurs au taux de dopage nominal de 1%, soit 0.8% dans le cas de la substitution par du  $Mg^{2+}$  ou du  $Zn^{2+}$  et 0.7%, dans les cas du dopage par du  $La^{3+}$ . Cet écart au taux de dopage initial peut avoir plusieurs origines. Avant de les exposer, notons bien que cette quantité d'impureté traduit le taux de défauts au sein des chaînes. La première raison à cet écart serait une répartition inhomogène du dopant dans le monocristal due aux conditions de

croissance cristalline. La seconde est qu'une partie des dopants substituent le site du  $Sr^{2+}$ , les impuretés étant localisées hors des chaînes n'étant pas détectées. La troisième raison, telle que proposée par Utz *et al.*, [107] serait que les impuretés occupent des sites adjacents créant une seule rupture de chaînes pour un nombre ( $n$ ) d'impuretés consécutives. Cette dernière interprétation a été suggérée afin d'expliquer la faible valeur des pseudogaps obtenus, pour les composés  $SrCuO_2$  dopés à 0.33% et 1.14% en  $Zn^{2+}$  et dont les  $\Delta_L$  correspondaient au cas du dopage par, respectivement, 0.25%, 0.5% de  $Ni^{2+}$ .

L'hypothèse de la répartition inhomogène de dopant le long du cristal ne peut être exclue au vu des mesures ICP menées sur les deux échantillons du monocristal de composition  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , mesurés par diffusion inélastique de neutrons et RMN du solide, et qui montrent des taux de dopant effectifs de, respectivement, 1.34% et 0.82% .

— Cas du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$

Rappelons que, contrairement à nos mesures de diffusion inélastique de neutrons, les mesures de spectroscopie RMN sur le monocristal de composition  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  ne nous ont pas permis de mettre en évidence le pseudogap de spin. Bien que le taux de dopant du cristal mesuré par RMN soit de 0.82%, donc inférieur à la teneur nominale de  $Mg^{2+}$ , une répartition homogène de dopant devrait produire un pseudogap de spin de 5.8 meV environ. Ceci étant dit, l'absence de pseudogap de spin mesurable est donc probablement due à la localisation hors des chaînes de certaines impuretés, la ségrégation de ces dernières sous formes de clusters au sein des chaînes de spins, ou encore la formation de précipités riches en dopant. Dans le cas des mesures de diffusion inélastique de neutrons, les mesures ICP-AES sur l'échantillon mesuré de  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  révèlent une bonne concordance avec le taux de dopage nominal de 1% avec une teneur en  $Mg^{2+}$  de 1.34%.

Par ailleurs, étant donné la taille des échantillons (centimétriques) requis pour les études de diffusion de neutrons et millimétriques pour la RMN, il est plus probable de sonder un volume d'échantillon possédant la bonne stoechiométrie en dopant dans le premier cas, ce qui nous a permis de mettre en évidence le pseudogap de spin dans ce composé.

— Cas du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$

Dans le cas du dopage par du  $Zn^{2+}$  nos résultats sont contradictoires avec ceux de K . Karmakar *et al.*, [100] qui montrent que le spectre d'excitations magnétiques de  $SrCu_{(1-x)}Zn_xO_2$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$  est non gappé. Cependant, les mesures RMN rapportées dans [107], sur les cristaux de ces mêmes auteurs confirment bien la présence d'un pseudogap, de faible amplitude. La valeur du pseudogap étant directement proportionnelle au taux d'impuretés, l'absence de la signature de ce dernier sur les spectres mesurés en diffusion inélastique de neutrons dans [100] a été interprétée comme étant due à la faible teneur effective en dopant dans les monocristaux  $SrCu_{(1-x)}Zn_xO_2$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$ . Les teneurs en dopant déterminées par ICP étant de 0.33% et 1.34% contre respectivement 1% et 2% de  $Zn^{2+}$  dans les monocristaux finaux.

— Cas du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$

Le cas de la substitution par du  $La^{3+}$  est particulièrement intéressant. En effet, alors que les mesures de spectroscopie RMN ont révélé des pseudogaps de spins de 5 et 8 meV, suite

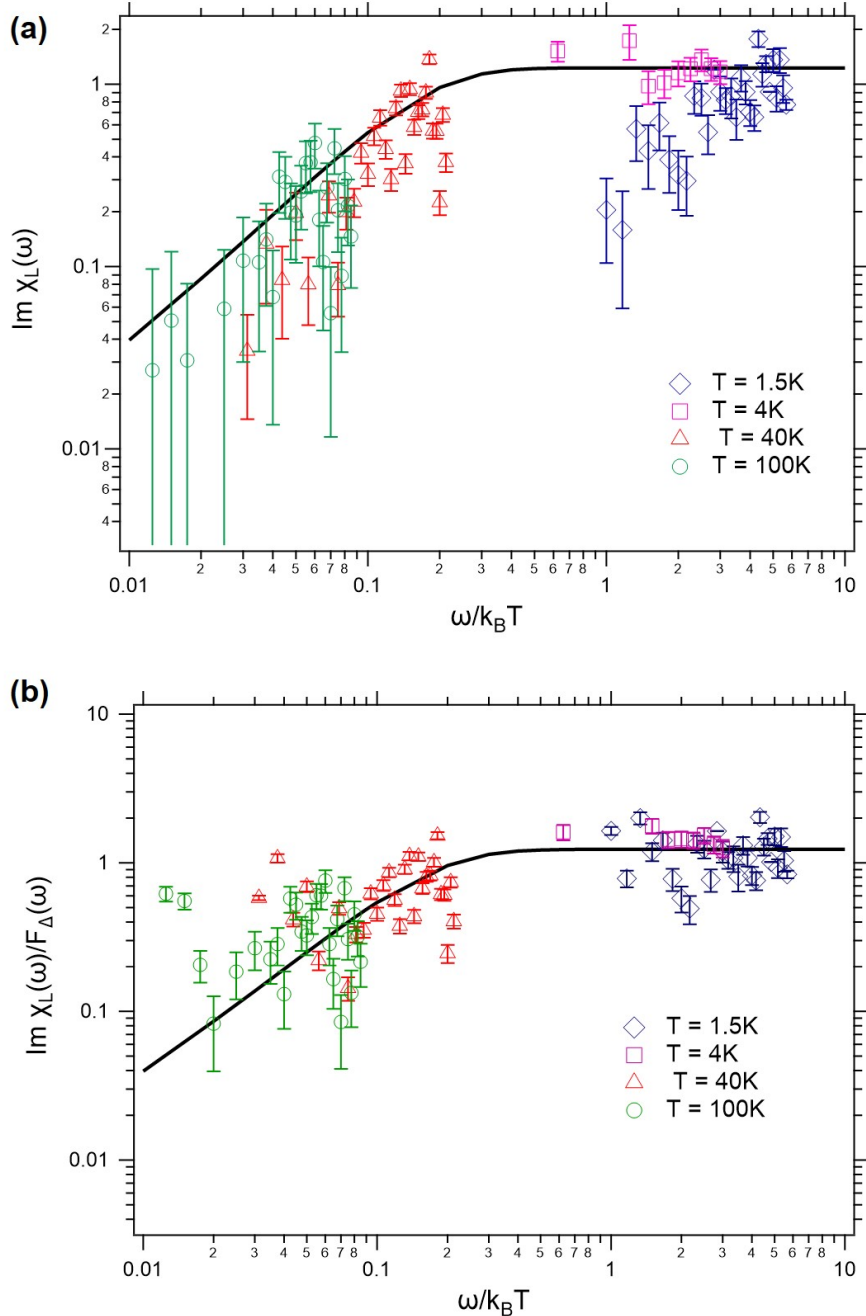
à la substitution par 5 et 10% de  $Ca^{2+}$  sur le site du  $Sr^{2+}$  [105], seulement 1% de  $La^{3+}$ , dans notre étude, suffit à ouvrir un pseudogap de spin d'amplitude comparable (6.8 meV). Dans le cas du dopage hors des chaînes, le pseudogap de spin est dû au désordre créé par les impuretés, à leur voisinage direct, du fait des différents rayons ioniques du  $Ca^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  qui induisent un changement des angle de liaisons Cu-O1-Cu au sein des chaînes provoquant, localement, le changement (annulation) des intégrales de recouvrement  $J_{AF}$ . Cependant, afin de causer un désordre mesurable, des quantités de dopants aussi importantes que 5 et 10 % ont été nécessaires. Dans le cas du  $La^{3+}$ , le taux d'impuretés hors des chaînes (1%) ne suffit pas à justifier la dynamique de spin résultante. Ceci indique donc la création effective d'impuretés non-magnétiques  $Cu^+$  au sein des chaînes de spins, en provoquant l'interruption des interactions de superéchange antiferromagnétique entre les sites voisins, de part et d'autre de l'impureté, agissant comme des barrières empêchant la propagation des spinons au segment de chaîne voisin.

En conclusion, notre étude montre que la réponse systématique du système 1D  $SrCuO_2$  à la segmentation des chaînes de spins par l'introduction d'impuretés quantiques non-magnétiques à des taux très faibles sur le site du  $Cu^{2+}$  est l'ouverture d'un pseudogap de spins à basse énergie, dans le continuum à deux-spinons du composé. Cet effet drastique sur la dynamique de spins est intimement lié au caractère 1D de ce cuprate et les effets de confinement résultants de l'introduction d'impuretés au sein des chaînes. Nos résultats rejoignent ceux rapportés par Utz *et al.*, [107] et Simutis *et al.*, [14] bien que le  $Ni^{2+}$  ait été traité comme une impureté de  $S=1$ , dans cette dernière étude. Notons d'ailleurs que les valeurs de  $\Delta_L$  extraite dans notre étude sont comparables à celle rapportée lors du dopage par du  $Ni^{2+}$  ( $\sim 6.5$  en moyenne, contre  $8 meV$ ). Finalement, étant donnée la validation du comportement systématique des double chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  1D dans  $SrCuO_2$ , en présence d'impuretés non-magnétiques, dans la séries des composés étudiés dans [13, 100, 180, 107, 14], l'ouverture de pseudogaps de spins semblerait être une réponse universelle au fractionnement des chaînes. Le même comportement est rapporté dans le composé à simple chaînes de spins  $Sr_2CuO_3$  substitué par du  $Ni^{2+}$  sur le site du  $Cu^{2+}$ , ce qui souligne, notamment, l'absence d'influence de la double chaîne dans  $SrCuO_2$ , qui se comporte comme son composé parent malgré la présence d'une faible couplage ferromagnétique entre les chaînes. Il serait intéressant, à l'avenir, de sonder l'impact de la substitution par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Pd^{2+}$  dans  $Sr_2CuO_3$ . Ceci permettrait de généraliser l'ouverture des pseudogaps de spins, dus à la substitution par une impureté de  $S=0$ , dans cette famille de composés, puis de pouvoir l'étendre à d'autres systèmes à chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  de type Heisenberg.

#### 5.4.4 Loi d'échelle universelle dans les liquides de spins critiques quantiques

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le système à chaînes de spins 1/2 de Heisenberg  $SrCuO_2$  appartient à la classe des liquides de spins critiques quantiques de Tomonaga-Luttinger [24, 18], au-dessus de sa température d'ordre magnétique. Dans ces systèmes, les fluctuations quan-

tiques de spins gouvernent la propagation des excitations collectives telles que les spinons, indépendamment des défauts microscopiques, comme par exemple dans le cas de cette étude, les impuretés non-magnétiques. Une loi d'échelle logarithmique universelle entre la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique magnétique  $\chi''(\omega)$  et  $(\frac{\hbar\omega}{k_B T})$  est alors proposée afin de prédire le comportement des excitations de spins [7]. Néanmoins, l'ouverture de pseudogap de spin entraîne l'annulation de cette dépendance, tel que rapporté dans [14].



**Figure 5.10** Evolution de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique  $\chi''(\omega)$  du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  en fonction de  $\frac{\hbar\omega}{k_B T}$  en échelle Log-Log (a) telle qu'extraite de nos mesures à  $T=1.5\text{K}$ ,  $4\text{K}$ ,  $40\text{K}$  et  $100\text{K}$  ; réalisées sur les spectromètres 4F1 et 2T1 (b) Après normalisation par la fonction enveloppe  $F_\Delta(\omega)$ . La courbe en noir représente la loi  $\chi''(\omega) = f(\frac{\hbar\omega}{k_B T})$  universelle attendue pour les corrélations dynamiques dans ce système

Les valeurs  $\chi''(\omega)$  extraites des mesures réalisées sur  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  pour  $T=1.5K, 4K, 40K$  et  $100K$  sont présentées en échelle Log-Log en fonction de  $(\frac{\hbar\omega}{k_B T})$ , sur la figure 5.10.a, et comparées à  $\chi''_{\infty}(\omega)$ . Les points expérimentaux dévient, à basse-énergie, du comportement de la chaîne infinie (courbe en noir continue) et ne suivent pas la loi d'échelle. Cet écart provient, comme dans le cas du dopage par du  $Ni^{2+}$  [14], de l'ouverture du pseudogap de spin et peut être corrigé en tenant compte de la fonction enveloppe  $F_{\Delta L}(\omega)$ , tel que proposé par les mêmes auteurs. L'évolution de  $\chi''_{\infty}(\omega)/F_{\Delta L}(\omega)$  en fonction de  $(\frac{\hbar\omega}{k_B T})$  est présentée sur la figure 5.10.b, avec  $F_{\Delta}(\omega)$  calculée pour un taux de dopage  $x = 1\%$ , telle que déduit des *fits* de  $S(\omega)$ , dans ce composé. Nous constatons alors une restauration de la loi logarithmique entre  $\chi''_{\infty}(\omega)/F_{\Delta L}(\omega)$  et  $(\frac{\hbar\omega}{k_B T})$ . La déviation observée à basse énergie témoigne de l'effet persistant du pseudogap. En effet, à une énergie  $\hbar\omega$  donnée, lorsque la température augmente, la densité d'états de spinons dans le pseudogap croît par activation thermique, déplaçant la déviation au comportement de la chaîne infinie vers les basses énergies.

### 5.4.5 Pseudogap de spin et conduction thermique magnétique

Ce travail de thèse ayant pour objectif principal la compréhension des mécanismes de propagation des quasi-particules de spinons et de phonons en vue de l'interprétation des propriétés de transport résultantes dans les systèmes étudiés, nous tenterons dans cette partie de corrélérer la dynamique de spin des composés  $SrCuO_2$  substitués à la conduction thermique magnétique (mesurée ou attendue) dans les matériaux correspondants.

Compte tenu des résultats obtenus par diffusion inélastique de neutrons sur l'impact de la substitution sur les excitations de spin dans  $SrCuO_2$ , nous pouvons *a priori* déterminer l'impact des interactions spinon-défaut sur les conductions thermiques magnétiques des composés dopés. En effet, la rupture des chaînes de spins infinies cause la réduction des libres parcours moyens des spinons en présence d'une impureté non-magnétique. La conduction thermique magnétique étant balistique et directement proportionnelle au libre parcours moyen des spinons (*cf.* Eq. 4.32), celle-ci est donc hautement sensible à la présence de défauts. De plus, l'ouverture du pseudogap de spin à basse énergie atteste du caractère dominant des interactions spinon-défaut. Ceci nous permet de prédire que les conséquences de la segmentation des chaînes seront visibles dans la gamme de température du pseudogap (6-8 meV soit environ jusqu'à 90K), sur les mesures de conduction thermique. Le pic de conduction thermique d'origine magnétique étant localisé autour de 37K dans le composé pur  $SrCuO_2$  [50, 66, 77], nous pouvons, de ce fait, nous attendre à une réduction de la contribution magnétique à la conduction thermique, médiée par les interactions spinon-défaut. Cet impact est effectivement constaté dans les composés  $SrCuO_2$  mesurés avec différentes puretés 2N, 3N et 4N[50] où l'augmentation de la pureté (diminution du nombre de défauts) cause une diminution de la conduction thermique magnétique à basse température. Le même résultat est mis en évidence dans les composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$  [66, 115] ou encore sur les courbes présentées dans la section 4.2.2 pour le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Le seul composé faisant

exception est le  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  [66] où la conduction thermique magnétique est superposable à celle du composé  $SrCuO_2$ . Ce comportement inhabituel suggère que la présence de  $Mg^{2+}$  dans les chaînes puisse donner lieu à un mécanisme de propagation plus exotique des spinons impliquant le contournement de l'impureté par la double chaîne, comme proposé dans [66]. La double chaîne est mise en cause du fait que la substitution dans le composé parent à chaînes de spins uniques  $Sr_2Cu_{0.99}Mg_{0.01}O_3$  donne lieu à la diminution attendue du transport de chaleur par les spinons. Un tel scénario sous-entend que le couplage entre les ions  $Mg^{2+}(2p^6)$  et  $Cu^{2+}$  est différent de celui s'établissant pour une impureté avec  $S=0$  ( $3d$ ). Dans un tel cas de figure, le pseudogap observé en diffusion de neutrons (indépendant de la direction de la mesure) serait en fait dû à un changement des rapports  $J_F/J_{AF}$  au sein de la double chaîne.

Une autre cause possible aux propriétés de transport de  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  est que la quantité de dopant incorporée au sein des chaînes soit différente dans les deux cristaux mesurés par diffusion de neutrons ou par conduction thermique dans [66]. L'interprétation précise des résultats obtenus pour ce composé n'étant pas possible à ce stade de l'étude, des analyses complémentaires doivent être envisagées afin d'apporter les éléments clés manquants à la compréhension des propriétés mises en évidence, notamment :

- L'étude des environnements des ions  $Mg^{2+}$  dans la matrice  $SrCuO_2$ , pour déterminer les sites occupés par le dopant par des mesures de spectroscopie d'absorption atomique, par exemple.
- Des études approfondies de la microstructure des monocristaux, pour révéler la présence de précipités, le cas échéant.

Par ailleurs, le confinement des spinons par les impuretés devrait, par conséquent, réduire les interactions entre les phonons et les spinons, dans la même gamme de température. L'étude des spectres d'excitation de phonons et des interactions spinon-phonon et phonon-défaut feront l'objet de la prochaine section.

Enfin, l'amélioration des propriétés de transport magnétique dans  $SrCuO_2$  ne peut donc pas se faire par l'introduction d'impuretés non-magnétiques. L'utilisation de  $Co^{2+}$  portant un spin effectif  $1/2$ , comme dopant, bien que n'ayant pas montré d'ouverture de pseudogap de spin [104], donne lieu aux mêmes conséquences sur la conduction thermique magnétique [115]. En dernier lieu, l'introduction d'impuretés ferromagnétiques sur le site du  $Cu^{2+}$  pourrait se révéler intéressante.

## 5.5 Dynamique de réseau dans les composés $SrCuO_2$ pur et dopés

Nous avons mesuré les spectres de phonons longitudinaux et transverses à la direction des chaînes de spins, dans les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M=Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les interactions entre les spinons et les phonons, puis entre les phonons et les défauts, introduits via la substitution.

Cette étude nous permettra, en utilisant les informations relatives aux interactions spinons-défauts, extraites des spectres d'excitations magnétiques des composés substitués, d'interpréter les conductions thermiques mesurées dans la direction des chaînes de spins pour l'ensemble des composés.

### 5.5.1 Conditions expérimentales

Les modes de phonons suivants ont été mesurés :

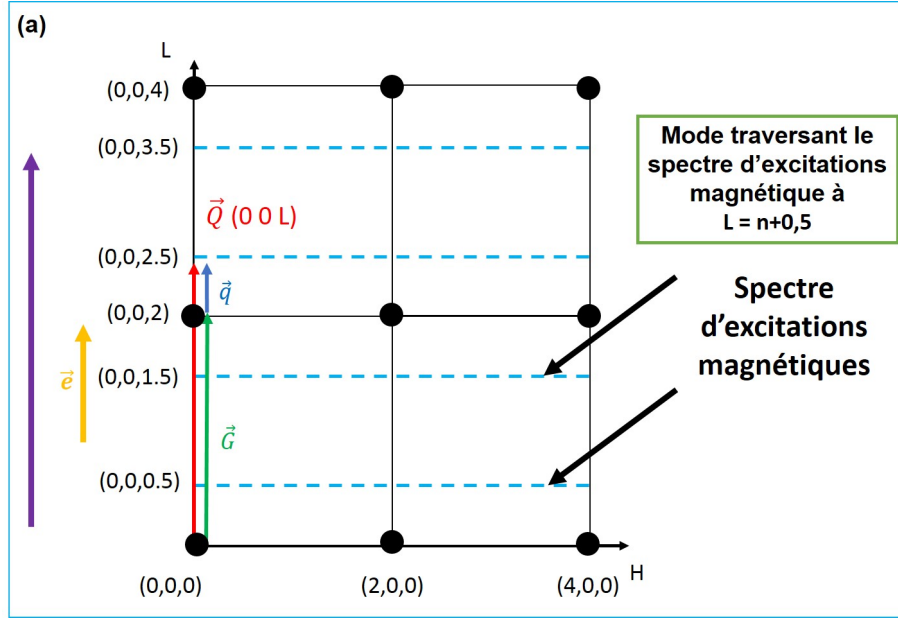
- Mode de phonons longitudinaux se propageant parallèlement aux chaînes de spins et polarisés suivant les chaînes,  $Q(0\ 0\ L)$ , avec  $L = [2.0-3.0]$ ,
- Modes de phonons transverses :
  - Se propageant suivant les chaînes de spins et polarisés perpendiculairement aux chaînes,  $Q(2\ 0\ L)$ , avec  $L = [0.0-0.7]$  ou  $[-0.7-0.0]$ ,
  - Se propageant perpendiculairement aux chaînes de spins et polarisés dans la direction des chaînes,  $Q(h\ 0\ 2)$ , avec  $H = [0-1.0]$ ,

Les mesures ont été réalisées sur les spectromètres IN22 ( $SrCuO_2$ ) et 2T1 ( $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ ) à  $T=4K$  et avec  $k_f = 2.662\text{\AA}^{-1}$  et  $\Delta H, \Delta L = 0.1\text{\AA}^{-1}$ . Des scans à  $Q$  constant ont été enregistrés, avec  $\hbar\omega = [0 - 30]meV$ . Les cartes  $(Q, \omega)$  présentées, dans la suite, ont été normalisées à l'intensité des pics de Bragg correspondants à la direction de la mesure  $Q(0\ 0\ 2)$  ou  $Q(2\ 0\ 0)$ . Les mesures sont réalisées à haute valeur de  $Q$  du fait que, comme abordé lors de la discussion de la section efficace de diffusion inélastique nucléaire, l'intensité diffusée par les phonons croît avec  $Q$ .

### 5.5.2 Spectre des phonons longitudinaux $Q(0\ 0\ L)$

La figure 5.12 montre les spectres de phonons longitudinaux, mesurés suivant  $Q(0\ 0\ L)$ , et représentés sur la figure 5.11, avec  $L = [1.0-2.0]$  pour les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

Ces spectres mettent en évidence la dispersion du mode de phonon longitudinal acoustique (LA) entre  $L = [2.0-2.5]$  ainsi qu'un mode de phonon optique (LO) à  $\sim 19\ meV$ , à  $L < 2.3$ . Ce mode est attribué à la vibration collective  $B_{1u}$  des atomes de  $Cu$ ,  $Sr$ , et  $O_{Cu}(O1)$ , au sein des chaînes de spins, comme cela est rapporté dans [108, 109, 110]. La position du spectre d'excitations magnétiques est indiquée par les tirets noirs à  $Q(0\ 0\ 2.5)$ ; l'intensité magnétique diffusée n'étant pas observée en raison de la limitation par le facteur de forme magnétique du  $Cu^{2+}$  à ces valeurs du vecteur de diffusion  $Q$ . Une importante diminution de l'intensité diffusée est constatée entre  $L = [2.5-2.6]$  et ce, quelle que soit la nature du composé étudié. Pour  $L > 2.5$ , nous distinguons deux modes LO positionnés à  $\sim 18\ meV$  et  $\sim 25\ meV$ , associés, respectivement, à des vibrations  $B_{1u}$  ( $16Cu - 5Sr + 5O_{Cu}$ ) et  $B_{3g}$  du  $Cu$ , tels que déterminés



**Figure 5.11** Représentation du vecteur de propagation des phonons longitudinaux  $Q(0\ 0\ L)$  dans l'espace réciproque (en violet), les cercles noirs désignent des nœuds du réseau réciproque, le vecteur de polarisation  $\vec{e}$  (en jaune) du mode de phonon longitudinal est parallèle à la direction de propagation. Les lignes en tirets bleus désignent les positions où le spectre d'excitations magnétique est attendu. Ce mode de phonon traverse le spectre des excitations de spins.

dans [109], mais aucune trace de la dispersion du mode LA. Les positions en énergie des deux modes LO pour chaque composé sont indiquées dans le tableau 5.2. Ces modes ne montrent aucune évolution, en termes de fréquence, suite à la substitution en comparaison avec le composé pur  $SrCuO_2$ , certainement dû au faible taux de dopage sur les sites substitués.

Les vitesses de groupe  $v_g$  des modes LA ont été extraites, par *fit* de la partie linéaire de la dispersion. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 5.2.

Nos résultats montrent l'absence d'évolution de  $v_g$ , suite à la substitution, dans la limite des barres d'erreurs du *fit*, avec  $v_g \sim 5840\ m.s^{-1}$ .

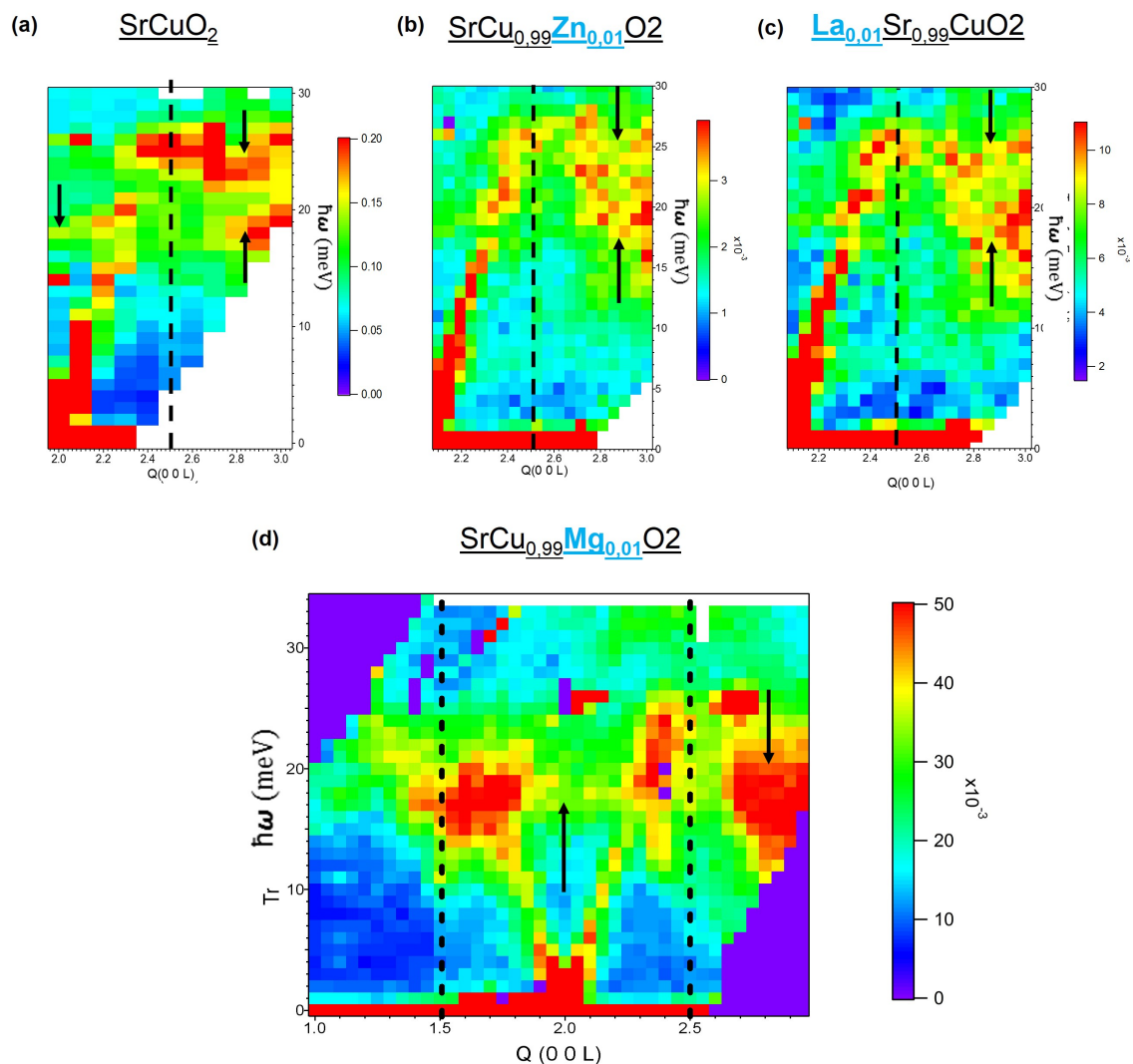
$$v_g = \frac{a}{2\pi\hbar} \frac{d\hbar\omega}{dQ} \quad (5.39)$$

où :  $a$  est le paramètre de maille selon la direction de propagation considérée.

Composé	$v_g(m.s^{-1})$	$B_{1u}(meV)$	$B_{3g}(meV)$
$SrCuO_2$	$5839 \pm 29$	$18.3 \pm 1.0$	$24.5 \pm 1.0$
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	$5741 \pm 103$	$17.3 \pm 1.0$	$25.3 \pm 1.0$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	$5830 \pm 125$	$18.4 \pm 1.0$	$25.0 \pm 1.0$
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	$5889 \pm 45$	$17.52 \pm 1.0$	$23.7 \pm 1.0$

**Table 5.2** Valeur des vitesses de groupe de propagation des modes de phonons acoustiques longitudinaux, suivant  $Q(0\ 0\ L)$ , extraites des spectres de phonons des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .





**Figure 5.12** Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) des modes de phonons longitudinaux se propageant suivant  $Q(0\ 0\ L)$  mesurés à  $T=4K$  pour les composés (a)  $SrCuO_2$  (sur le spectromètre IN22) (b)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (sur le spectromètre 2T1) (c)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  (sur le spectromètre 2T1), entre  $L=2.0$  et  $3.0$ , et (d)  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  (sur le spectromètre 2T1) entre  $L=1.0$  et  $3.0$  et  $\hbar\omega = 0 - 30\ meV$ . Les lignes en tirets noirs indiquent la position du spectre d'excitations magnétiques et les flèches, les modes de phonons optiques (LO) discutés dans le texte.

La diminution de l'intensité observée à  $L=2.5, 2.6$ , est symétrique des deux côtés de la dispersion du mode LA, à  $Q=1.5$  et  $2.5$ , comme cela peut être noté sur le spectre du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , mesuré entre  $L=[1.0-3.0]$ , Fig. 5.2.d. Afin de comprendre l'origine de ce "creux" en intensité sur nos cartes  $S(\vec{Q}, \omega)$ , des acquisitions de spectres à  $Q$  constant ont été réalisées pour différentes températures  $T=20K, 37K$  et  $60K$ , autour du domaine de température du pic de conduction thermique dans  $SrCuO_2$  [50], et pour  $Q(1\ 0\ L)$ , avec  $L=1.5, 1.6, 1.75, 1.85$  (cf. Fig. 5.13). Les spectres mesurés ne montrent pas d'évolution en fonction de la température, ni en termes d'intensités des pics mesurés, ni en termes de position en énergie.

### — Discussion

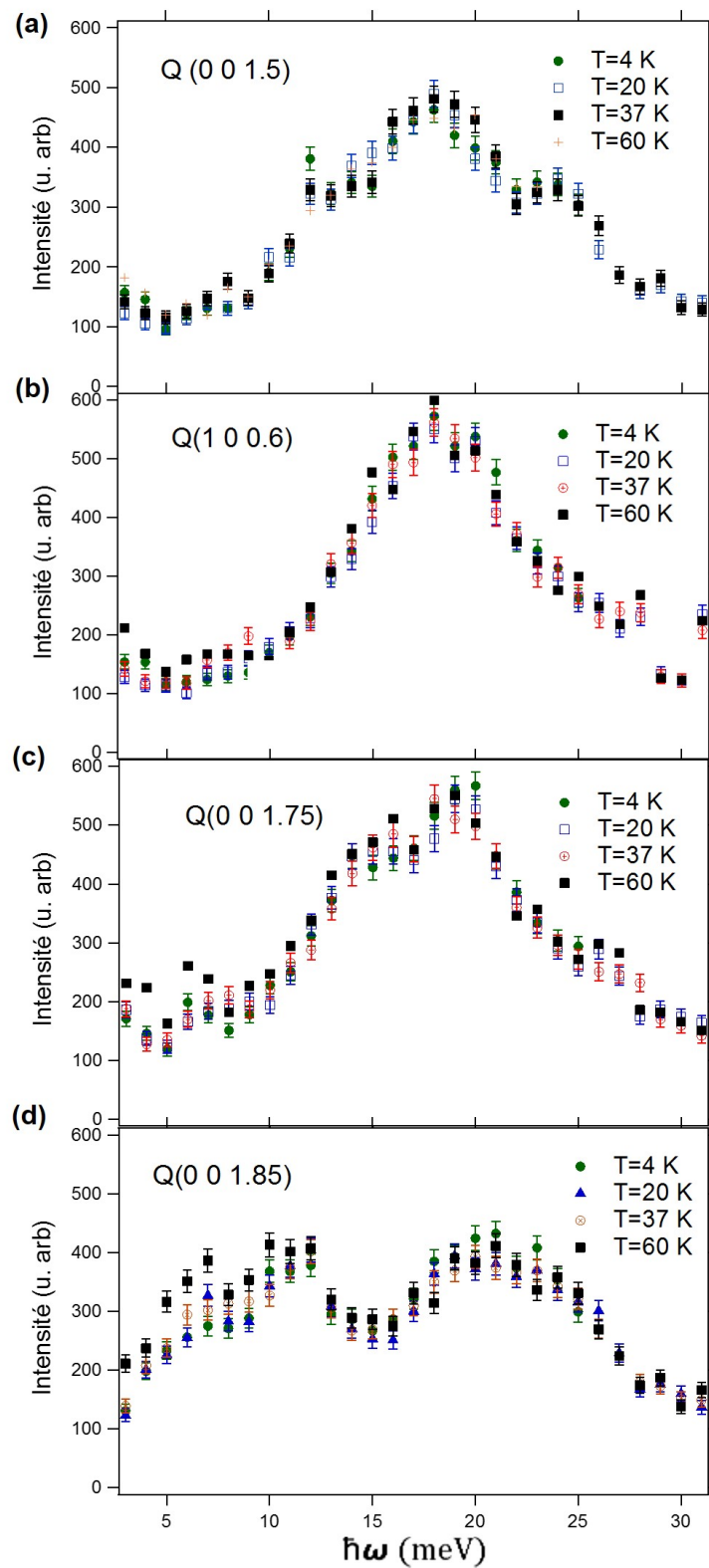
Les vitesses de groupes des modes de phonons LA extraites à partir des mesures réalisées dans l'ensemble des composés ne montrent pas d'évolution subséquente à la substitution, dans la limite des barres d'erreur des *fits* réalisés. L'absence d'une quelconque variation de  $v_g$ , est très sûrement due aux faibles taux de dopage utilisés lors de cette étude.

Par ailleurs, la diminution de l'intensité diffusée, observée à  $L=2.5-2.6$ , pourrait être liée à une forte interaction entre le mode de phonon LA et les excitations de spins, dont le spectre est centré à  $Q(0\ 0\ 2.5)$ , étant donné que celle-ci se manifeste au voisinage du continuum à deux spinons. Celle-ci semble être indépendante de la nature du composé, excluant la possibilité de l'implication des défauts et elle est absente sur les spectres de phonons mesurés suivant  $Q(2\ 0\ L)$  présentés à la section 5.5.3 suggérant qu'elle est sensible à la polarisation des modes de phonons étudiés. La nature de cette interaction doit être confirmée par des calculs théoriques des spectres de phonons du composé  $SrCuO_2$ .

Ainsi, la propagation du mode LA n'est pas limitée par les défauts à haute énergie, la hauteur de la dispersion du mode LA étant à  $20\ meV$  pour  $Q(0\ 0\ 2.4)$ . L'impact d'une telle interaction devrait alors se manifester à haute température ( $20\ meV \sim 230\ K$ ) sur les mesures des propriétés thermodynamiques de nos composés telle que la conduction thermique.

Suite à l'interaction observée, la trace de la dispersion du mode LA est perdue, l'intensité de  $S(Q, \omega)$  décroît, et l'interaction semble donner lieu à deux modes optiques observés à  $\sim 18\ meV$  et  $\sim 25\ meV$ . En supposant une interaction entre les spinons et le mode LA de phonons, cette observation suggère la localisation du mode LA par les excitations de spins. Dans cette hypothèse, le mode LA est diffusé par les spinons en perdant une partie de son énergie lors de cette interaction, ce dernier ne pouvant alors plus se propager. La conséquence d'un tel schéma d'interaction n'est pas encore claire. En effet, plusieurs possibilités sont envisageables : soit l'interaction spinon-phonon produit un mode hybride, soit le mode acoustique se mélange à des modes de phonons optiques, suite à plusieurs interactions avec les spinons, soit le mode acoustique se décompose en transférant son poids spectral aux deux modes optiques non-dispersifs, visibles à  $L > 2.5$ .

Ainsi, nos résultats suggèrent que la nature des interactions prédominantes à haute température sont les interactions du type spinon-phonon LA, ayant pour conséquence une diminution



**Figure 5.13** Évolution des scans à Q-constant en fonction de la température pour le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}CuO_2$  à  $T=4, 20, 37$  et  $60\text{ K}$  pour (a)  $Q(0\ 0\ 0.5)$  (b)  $Q(0\ 0\ 1.6)$  (c)  $(0\ 0\ 1.75)$  (d)  $(0\ 0\ 1.85)$ .

du poids spectral du mode de phonon acoustique mais qui est, *a priori*, sans incidence sur la propagation des excitations de spins. En effet, la densité d'états de spinons persiste jusqu'à haute énergie et, la hauteur du continuum à deux spinons, mesurée par diffusion inélastique de neutrons pour  $SrCuO_2$ , est de  $\pi J_{AF} \sim 600 \text{ meV}$  [24].

Des interactions à deux phonons de type phonon optique-phonon acoustique, donnant lieu à la localisation du mode acoustique ont été étudiées dans [206]. La localisation du phonon acoustique est causée par la présence d'une interaction dite "guest-host" entre une impureté, à laquelle correspond le mode optique, et un réseau parfaitement cristallin de clathrates causant le transfert du poids spectral du mode acoustique vers deux modes optiques. Ce phénomène est également rapporté dans des composés de basse dimensionnalité ou des quasi-cristaux [207, 208]. Dans notre cas, ni les impuretés ni la cristallinité de nos composés ne sont à l'origine du comportement observé mais l'existence du degré de liberté supplémentaire de spinon semblerait donner lieu aux mêmes conséquences.

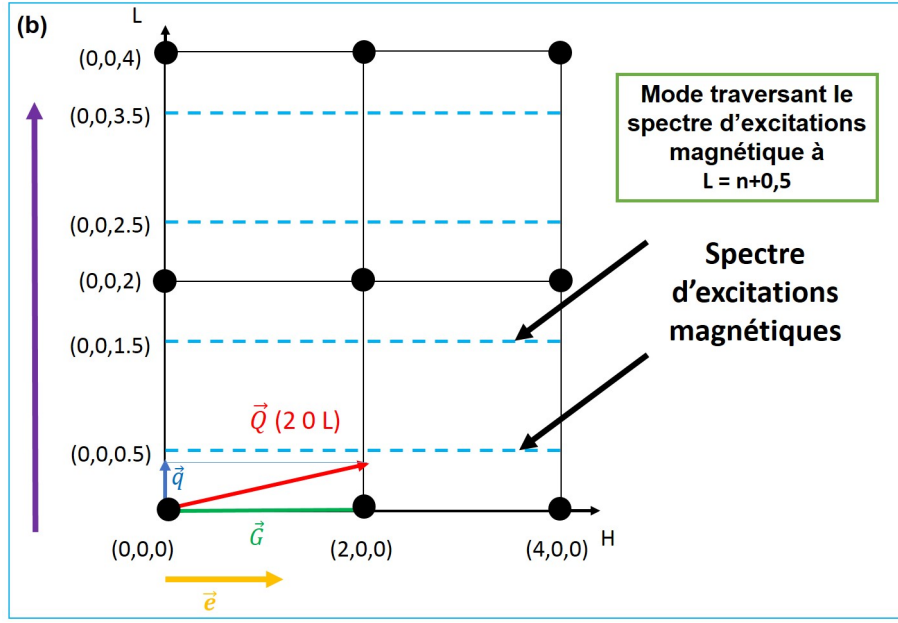
Par ailleurs, la création de modes hybrides spinons-phonons et la diffusion des modes de phonons par des excitations de spinons a été rapportée par *Shlagman et Shimshoni* [209] dans le à échelles de spins  $\frac{1}{2}$  à deux montants  $Br_4(C_5H_{12}N)_2$ . Les auteurs présentent une étude théorique permettant d'interpréter les mesures de conduction thermiques réalisées pour ce composé [210] sous un champ magnétique intense. L'application d'un champ magnétique permet de combler le gap de spin de ce système et de sonder la phase *Liquide de Luttinger* de ce composé, où les montants des échelles de spins se comportent comme des chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  découplées et, où les spinons contribuent au transport de la chaleur. Les auteurs montrent que dans la phase *Liquide de spin de Luttinger*, les modes de phonons LA se couplent aux excitations de spinons donnant lieu à des modes hybrides spinons-phonons. De plus, le système  $Br_4(C_5H_{12}N)_2$  se trouve dans la limite  $J_{chaînes} \ll \Theta_D$ , c'est à dire que la vitesse de propagation des spinons est très inférieure à la vitesse de groupe des phonons. La diffusion des modes de phonons par les spinons a alors lieu, les excitations magnétiques étant perçues comme des "impuretés" par le sous-système phononique. Les auteurs prédisent l'émergence de modes hybrides similaires dans des composé où  $v_{g,phonons} \sim v_{g,spinons}$  [209].

Dans le cadre de notre étude, le système  $SrCuO_2$  se situe à la limite opposée, c'est à dire  $J_{chaînes} \gg \Theta_D$ . L'interprétation de nos spectres de phonons, par analogie aux études précédentes, nécessite la connaissance du spectre de phonons attendu pour  $SrCuO_2$ , via des calculs de la dynamique de réseau de ce composé.

### 5.5.3 Spectre de phonons transverses Q(2 0 L)

La figure 5.15 montre les spectres de phonons transverses Q(2 0 L) représentés sur la figure 5.14, avec  $L=[0,0.7]$ , mesurés pour les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

Les cartographies  $(Q, \omega)$  font apparaître la dispersion du mode de phonon acoustique transverse (TA), dont la hauteur à  $L=0.5$ , ne correspond qu'à  $\sim 10 \text{ meV}$ , soit la moitié de l'am-



**Figure 5.14** Représentation du vecteur de propagation des phonons transverses  $Q(2\ 0\ L)$  dans l'espace réciproque (en violet), les cercles noirs désignent des nœuds du réseau réciproque, le vecteur de polarisation  $\vec{e}$  (en jaune) du mode de phonon transverse est perpendiculaire à la direction de propagation. Les lignes en tirets bleus désignent les positions où le spectre d'excitations magnétique est attendu. Ce mode de phonon traverse le spectre des excitations de spins.

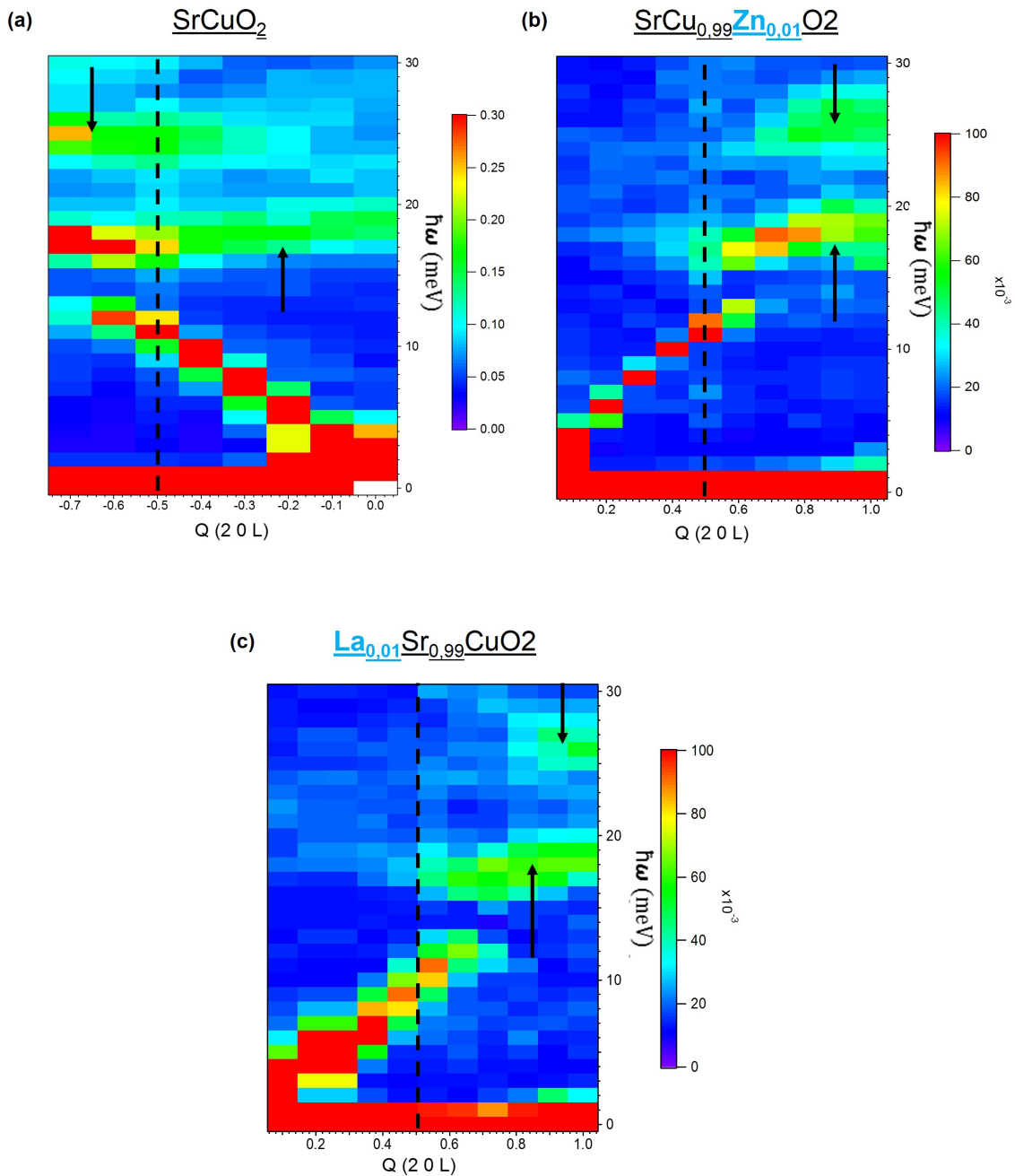
plitude de dispersion du mode LA. Nous pouvons également distinguer deux modes optiques (TO), situés à  $\sim 18\text{ meV}$  et  $\sim 25\text{ meV}$  et indiqués par les flèches noires. Ces modes TO sont attribués, respectivement, à des vibrations collectives (déphasées) de types  $B_{3u}$  à caractère majoritaire  $O_{Sr}(O_2)$  :  $(12O_{Sr} - 4Sr + 4Cu - 3O_{Cu})$  et  $(17O_{Sr} - 7O_{Cu} - 6Cu + 4Sr)$  [108, 109, 211].

Nous avons extrait les vitesses de groupes des modes TA pour chaque composé. Celles-ci sont données dans le tableau 5.3. De même, nous avons déterminé les positions en énergie des deux modes (TO) précédents, les valeurs résultantes sont données sur le tableau 5.3.

Composé	$v_g(m.s^{-1})$	$B_{3u}(O_{Sr}/Sr)$ (meV)	$B_{3u}(O_{Sr}, O_{Cu}, Cu, Sr)$ (meV)
$SrCuO_2$	$1877 \pm 17$	$17.0 \pm 1.0$	$24.5 \pm 1.0$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	$1740 \pm 9$	$18.6 \pm 1.0$	$26.4 \pm 1.0$
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	$1752 \pm 28$	$18.0 \pm 1.0$	$27.1 \pm 1.0$

**Table 5.3** Valeur des vitesses de groupe de propagation des modes de phonons acoustiques transverses, suivant  $Q(2\ 0\ L)$ , extraites des spectres de phonons des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Les deux dernières colonnes donnent les positions en énergie des modes de phonons optiques (TO) correspondants aux vibrations déphasées à caractère mixte  $O_{Sr}$ ,  $Sr$  et  $O_{Sr}$ ,  $O_{Cu}$ ,  $Cu$ ,  $Sr$ .

Nous mettons en évidence une diminution des vitesses de groupes, suite à la substitution, de  $1870\text{ m s}^{-1}$  dans  $SrCuO_2$  à  $\sim 1750\text{ m s}^{-1}$  dans les composés dopés, ainsi qu'un déplacement du mode TO  $B_{3u}$  de  $24.5\text{ meV}$  à  $27\text{ meV}$ , respectivement, dans les composés pur et



**Figure 5.15** Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) des modes de phonons transverses se propageant suivant  $Q(2\ 0\ L)$  mesurés à  $T=4K$  pour les composés (a)  $SrCuO_2$  (sur le spectromètre IN22) entre  $L=-0.8$  et 0 (b)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (sur le spectromètre 2T1) (c)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  (sur le spectromètre 2T1), entre  $L=0$  et 1.0 et  $\hbar\omega = 0 - 30\ meV$ . Les lignes en tirets noirs indiquent la position du spectre d'excitations magnétiques et les flèches, les modes de phonons optiques (TO) discutés dans le texte.

dopé par du  $La^{3+}$ . Aucun déplacement des modes TO  $B_{3u}$  n'est constaté dans le composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , dans la limite de la résolution énergétique du spectromètre lors de la mesure  $\sim 1meV$ .

Notons que contrairement au mode de phonon LA, les modes TA suivant Q(2 0 L) ne donnent pas lieu à la même interaction avec les excitations de spins dont le spectre est indiqué en tirets noirs.

#### — Discussion

Nos mesures mettent en évidence une diminution des vitesses de groupe des modes TA suite à l'insertion d'impuretés dans la structure cristalline. Cette évolution de  $v_g$  témoigne de l'incorporation effective des dopants sur les sites substitués qui perturbe la propagation des modes de phonons TA. Par ailleurs, les défauts ainsi engendrés devraient limiter le libre parcours moyen de phonons via les interactions de type phonon-défaut. La conduction thermique phononique étant proportionnelle à ces deux grandeurs (*cf.* Eq. 4.18), nous nous attendons alors à une diminution de cette dernière, en présence de dopants, lorsqu'elle est mesurée dans la direction des chaînes de spins.

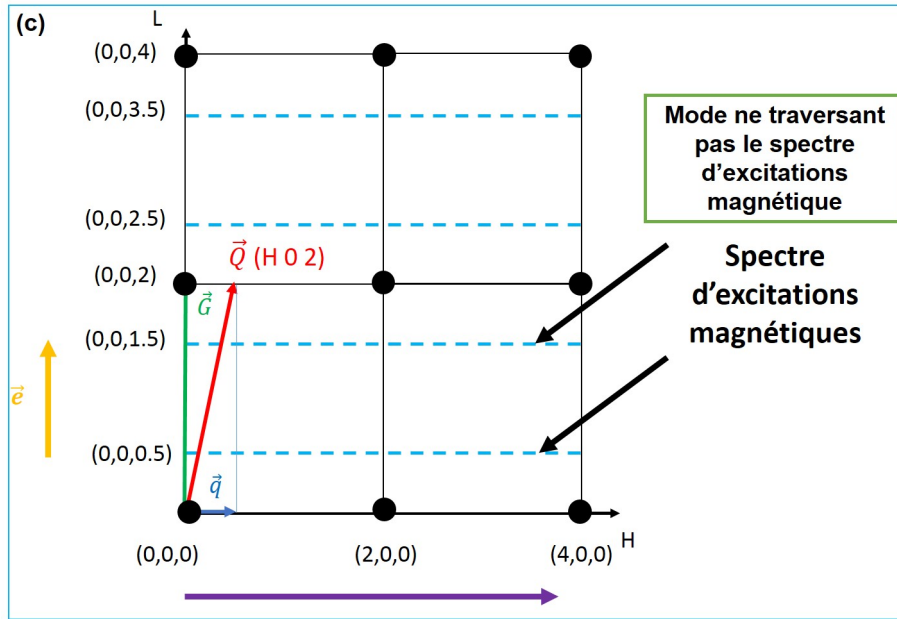
La possible interaction spinon-phonon précédemment mise en évidence avec les branches de phonon LA, n'est pas constatée dans les cas des modes TA. Ceci peut être dû soit à l'énergie des phonons TA à L=0.5 qui, d'après la dispersion de ce mode, n'atteint que 10 meV contre 20 meV pour les modes LA ; cette énergie serait donc insuffisante pour donner lieu au même type d'interaction, soit à la nature transverses de ces modes de phonons (polarisations différentes des spinons et des phonons TA).

Enfin, nous constatons, seulement, dans le cas du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  un déplacement du mode TO  $B_{3u}$ . Ce déplacement confirme, comme pour l'évolution des vitesses de groupe, l'insertion du dopant mais ne permet pas de conclure sur la nature du site substitué étant donnée la nature mixte de ce mode. Néanmoins, le changement observé de la fréquence de vibration de ce mode indique que la substitution induit un désordre plus important dans le composé dopé par du  $La^{3+}$ , en comparaison avec le composé dopé par du  $Zn^{2+}$ . Ceci est dû à la nature duale de la substitution hors des chaînes, par le  $La^{3+}$  et au sein des chaînes de spins par du  $Cu^+$ . Ce résultat appuie également le fait que le  $Cu^+$  est susceptible d'adopter une géométrie de coordinence tétraédrique au sein des chaînes de spins, comme cela est également suggéré par les mesures de susceptibilité magnétique 4.1.1.2.

#### 5.5.4 Spectre de phonons transverses Q(H 0 2)

La figure 5.17 montre les cartographies  $(Q, \omega)$  des modes de phonons transverses Q(H 0 2) représentés sur la figure 5.16, mesurées pour les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  avec H=[0-1].

Dans tous les cas, les cartes mettent en évidence un mode de phonon TA, dont les vitesses de groupe pour chaque composé sont données dans le tableau 5.4. L'amplitude de la dispersion



**Figure 5.16** Représentation du vecteur de propagation des phonons transverses  $Q(H\ 0\ 2)$  dans l'espace réciproque (en violet), les cercles noirs désignent des nœuds du réseau réciproque, le vecteur de polarisation  $\vec{e}$  (en jaune) du mode de phonon transverse est perpendiculaire à la direction de propagation. Les lignes en tirets bleus désignent les positions où le spectre d'excitations magnétique est attendu. Ce mode de phonon ne traverse pas le spectre des excitations de spins.

de ce mode atteint  $\sim 19\text{meV}$  pour  $H=1.0$ . Rappelons que les modes de phonons se propagent perpendiculairement aux chaînes de spins, suivant  $Q(H\ 0\ 2)$  ne rencontrent pas le spectre des excitations magnétiques.

Pour les composés  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , nous discernons un second mode dispersif qui croise le mode de phonon TA. Ce second mode dispersif ne semble cependant pas posséder la même période que celle du mode TA dans l'espace réciproque. Les vitesses de groupe de ce mode ont également été extraites et sont données dans le tableau 5.4.

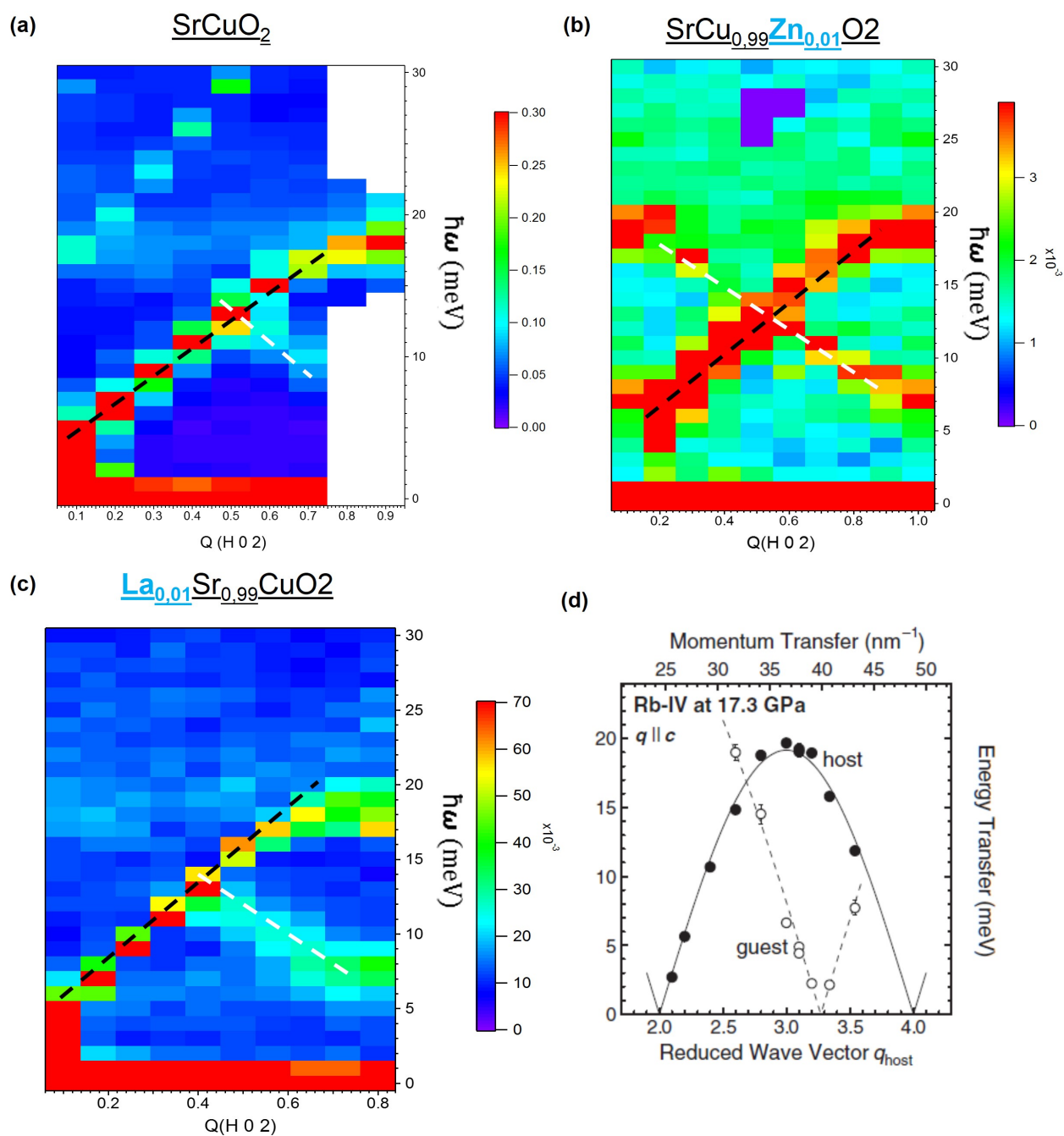
Composé	$v_g$ mode TA ( $m.s^{-1}$ )	$v_g$ "mode dispersif" ( $m.s^{-1}$ )
$SrCuO_2$	$1855 \pm 11$	?
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	$1675 \pm 22$	$1164 \pm 15$
$Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$	$1712 \pm 88$	$1381 \pm 88$

**Table 5.4** Valeur des vitesses de groupe de propagation des modes de phonons acoustiques transverses et des "seconds modes dispersifs" correspondant aux vibrations des chaînes, suivant  $Q(H\ 0\ 2)$ , extraites des spectres de phonons des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

Dans le cas du composé pur  $SrCuO_2$ , il n'est pas aisé de trancher quant à l'existence ou l'absence de ce second mode dispersif. L'intensité diffusée, à  $L > 0.5$  semble faire apparaître un poids spectral suivant la même relation de dispersion que dans les composés dopés. La trace de ce mode étant, par la suite, indiscernable pour  $L < 0.5$ .

Les vitesses de groupes des modes TA extraites diminuent, comme dans le cas des mesures réalisées suivant  $Q(2\ 0\ L)$ , suite à la substitution. Les vitesses de groupes du second mode





**Figure 5.17** Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) des modes de phonons transverses se propageant suivant  $Q(H\ 0\ 2)$  mesurés à  $T=4K$  pour les composés (a)  $SrCuO_2$  (sur le spectromètre IN22) (b)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (sur le spectromètre 2T1) (c)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  (sur le spectromètre 2T1), entre  $L=0$  et  $1.0$  et  $\hbar\omega = 0-30\ meV$ . Les lignes en tirets noirs et blancs indiquent, respectivement, les dispersions de modes acoustiques transverse (TA) et le "phason" émergeant de la vibration harmonique de la chaîne de spins indépendamment du reste de la structure cristalline. (d) Dispersion d'un phonon LA et d'un "phason" issus des vibrations de chaînes monoatomiques dans un matériau composite Rb-IV [212].

dispersif sont plus faibles que celles des modes TA.

— **Discussion**

L'évolution des vitesses de groupe des modes de phonons TA, se propageant suivant  $Q(H\ 0\ 2)$ , attestent comme dans le cas des modes  $Q(2\ 0\ L)$  de l'insertion effective des impuretés au sein de la structure, en provoquant une altération de la propagation des excitations collectives de vibrations de réseau. Nous nous attendons, de plus, à une diminution du libre parcours moyen des phonons, dans la direction H, perpendiculaire aux chaînes de spins, engendrant une diminution de la conduction thermique d'origine phononique suivant l'axe  $a$ .

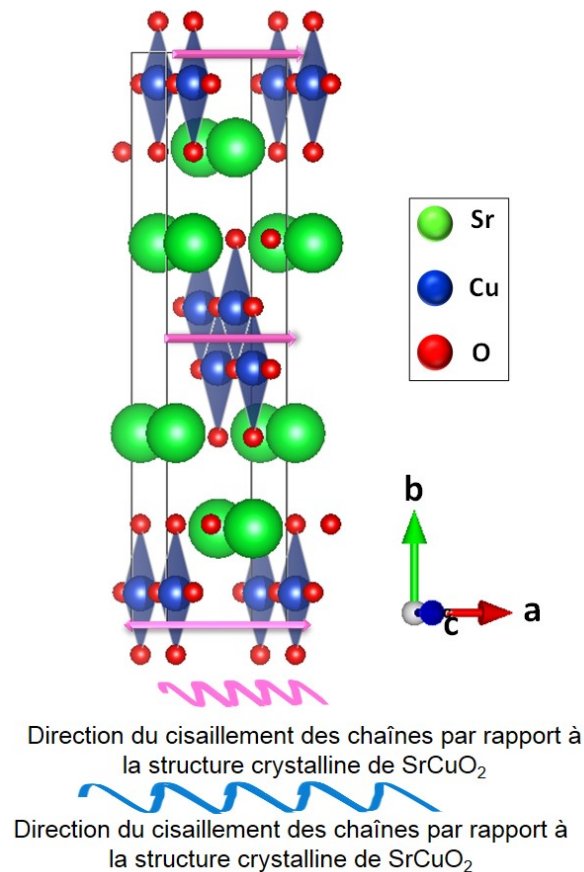
Nous mettons également en évidence un mode dispersif à basse énergie. L'apparition du second mode dispersif semble indiquer qu'une partie des atomes constituant la maille cristalline possèdent un mode de vibration propre, décorrélée de la vibration d'ensemble du réseau. Ce type de propriété a été rapporté dans la littérature, pour des composés à structure incommensurable comportant des chaînes d'atomes en leur sein. C'est le cas du matériau composite Rb-IV [212], qui comporte des chaînes monoatomiques de Rb, dans sa structure. Un mode de phonon pseudo-acoustic, qualifié de phason des modes de phonons LA, a été observé lors de mesures de diffusion inélastique de rayons X mous. Ce mode a été attribué au mouvement de glissement entre les chaînes de rubidium et le reste de la structure cristalline en raison d'une interaction qualifiée de "guest-host" entre les chaînes de cuivre et la structure globale. Par analogie aux composés  $SrCuO_2$  dopés, le second mode dispersif observé pourrait alors provenir d'un mouvement de cisaillement, étant donnée la nature transverse des modes collectés (cf. Fig. 5.18), entre les chaînes de spins et la structure totale du composé.

Rappelons ici que bien que la structure de  $SrCuO_2$  soit éloignée de celle du  $Rb - IV$ , notamment de par la nature incommensurable de la structure du  $Rb - IV$ , les mesures et de la structure électronique du composé  $SrCuO_2$  montrent que la contribution majeure à la densité d'état dans la bande de valence peut être reproduite à partir de la somme des densités d'états électroniques du Cu, O1 et O2 uniquement [211, 213]. Ceci soutient l'hypothèse qu'une vibration de la chaîne seule peut avoir lieu, du fait de la contribution négligeable du  $Sr^{2+}$  à la bande de valence. En effet, les ions  $Sr^{2+}$  n'agiraient alors que comme un compensateur de charge, sans former de liaison chimique avec les oxygènes environnants.

Afin de vérifier cette hypothèse et l'attribution de ce mode, des calculs théoriques du spectre de phonons du composé  $SrCuO_2$  sont indispensables. Ces derniers sont prévus en collaboration avec Dr. Rolf Heid.

## 5.6 Interactions spinon-phonon et spinon (phonon)-défaut et conductions thermiques des composés $SrCuO_2$ purs et dopés

Nos expériences de diffusion inélastique de neutrons nous ont permis d'étudier les spectres des quasi-particules de spinons et de phonons dans les composés  $SrCuO_2$  purs ou dopés par des impuretés non-magnétiques. Notre étude nous a permis de sonder les mécanismes d'interaction



**Figure 5.18** Illustration des vibrations transverses d'ensemble de la structure du composé  $SrCuO_2$  donnant les modes de phonons acoustiques transverses polarisés dans la direction des chaînes de spins et se propageant perpendiculairement à celle-ci suivant la direction H, dans les plans  $[a,c]$  et des oscillations harmoniques des chaînes de spins, provoquant le cisaillement entre ces dernières et l'ensemble de la structure, donnant lieu au "phason" du phonon acoustique transverse décrit dans le texte. Ces deux modes de vibrations présentant des périodes différentes donc des valeurs de  $\omega$  distinctes pour une position  $\vec{q}$  dans l'espace réciproque donnent lieu à deux dispersion distinctes et deux vitesses de groupes  $v_g$  différentes.

entre les spinons, phonons et défauts qui gouvernent les propriétés de conduction thermique de ces matériaux. Ainsi, nous mettons en évidence une ouverture systématique de pseudogap de spin dans les spectres d'excitations magnétiques des composés dopés conduisant à une diminution du libre parcours moyen des spinons à basse énergie/température ( $8\text{meV} \sim 90\text{K}$ ) [13, 180, 100, 107, 14]. De plus, nos mesures des spectres de phonons indiquent une forte interaction spinon-phonon LA à  $\sim 20\text{meV}$  qui cause la localisation des modes de phonons longitudinaux, à haute température/énergie, indépendamment de la présence de dopants. Les interactions phonon-défaut engendrent une diminution des vitesses de groupes des modes TA à basse énergie ( $< 10\text{meV}$ ), correspondant à environ  $\sim 120\text{K}$ , ainsi qu'une diminution des libres parcours moyens de ces excitations parallèlement et perpendiculairement à la direction des chaînes de spins. Tous ces éléments nous permettent d'anticiper les incidences suivantes sur les conductions thermiques résultantes dans les composés substitués à hauteur de 1% :

- Les interactions spinon (phonon)-défaut dominantes à basse température : diminution des conductions thermiques magnétiques et phononiques dues à la présence d'impuretés, lorsque celle-ci est mesurée parallèlement et perpendiculairement aux chaînes de spins (suivant  $a$  et  $c$ ). Un impact plus marquant est néanmoins attendu pour le cas du transport de chaleur par les excitations de spins. Nous obtenons le résultat escompté pour l'ensemble des composés substitués mesurés [66, 190, 115, 50]. Le même impact est mis en évidence lors de la comparaison des conductions thermiques de composés de différentes puretés (2N et 4N).
- Les interactions spinon-phonon dominantes à haute température : Les courbes de conduction thermique, mesurées dans la direction des chaînes de spins, des composés pur ou substitués doivent se rejoindre à haute température ( $20\text{meV} \sim 230\text{K}$ ), ces interactions étant indépendantes de la présence d'impuretés. Ce résultat est également vérifié dans l'ensemble des composés substitués mesurés en comparaison avec le composé pur, exception faite des matériaux faisant intervenir le degré de liberté supplémentaire de la charge (dopages à valence mixte  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{K}^+$ ), ce qui soutient l'injection de trous/charge au sein des chaînes de spins.

Notre étude ne fait, par ailleurs, pas état des interactions de type phonon-phonon, celles-ci se produisant probablement à plus haute température. Il serait donc pertinent de sonder ce dernier type de processus d'interaction ainsi que les modes optiques se trouvant à plus haute énergie, afin d'avoir une vue plus complète de la dynamique de réseau dans ces composés, bien que les mesures actuelles apportent déjà une explication qualitative des propriétés de transport de chaleur résultantes.

## 5.7 Conclusion

Les mesures des spectres d'excitations magnétiques et de phonons des composés  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{SrCu}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  avec ( $\text{M}=\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) et  $\text{Sr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{CuO}_2$  nous ont permis de sonder l'effet de l'introduction d'un taux contrôlé d'impuretés non-magnétiques sur la propagation des

quasi-particules de spinon et de phonons et de prédire les impacts résultants sur les propriétés de transport de chaleur dans ces matériaux. L'étude des interactions spinon-défaut, les défauts étant les impuretés non-magnétiques, a permis de mettre en évidence l'ouverture systématique d'un pseudogap de spin à basse énergie dans le continuum à deux spinons de ces cuprates 1D, en réponse à la segmentation des chaînes de spins. Ce mécanisme d'interaction, prédominant à basse température, cause également la limitation des libres parcours moyens des spinons en provoquant l'altération de la conduction thermique d'origine magnétique.

De même, nos mesures suggèrent une possible forte interaction spinon-phonon LA qui, à haute température, diffuse les excitations du réseau cristallin indépendamment de la présence de défauts. Cette interaction semble induire une perte de poids spectral pour le mode LA. Cependant, la détermination de la nature et de la conséquence d'une telle interaction requiert des études supplémentaires, dans un premier temps théoriques, puis par exemple en étudiant l'évolution du poids spectral du continuum à deux spinons, autour de la région du spectre où l'interaction spinon-phonon a lieu ( $\sim 20 meV$ ) pour sonder un possible transfert de poids spectral du mode LA vers les excitations de spins..

Par ailleurs, les interactions de type phonon-défaut induisent une diminution des vitesses de groupe des modes acoustique transverses, attestant de l'incorporation effective du dopant et engendrant une diminution des conductions thermiques d'origine phononiques, dues au raccourcissement du libre parcours moyen de ces quasi-particules. Ces interactions dominent, comme dans le cas des interactions spinon-défaut, à basse température.

De plus, un décalage du mode TO  $B_{3u}$  est constaté dans le cas du dopage par du  $La^{3+}$  indiquant la création d'un désordre structural plus fort dans le cas de ce dernier dopage issu de la substitution conjointe du  $Sr^{2+}/Cu^{2+}$  par du  $La^{3+}/Cu^+$ .

Enfin, il serait intéressant de reproduire les mêmes mesures en incluant la troisième direction cristallographique  $b$ , afin d'avoir une vue d'ensemble de la dynamique du réseau de ce matériau ainsi que de sonder les modes de phonons optiques se trouvant à des énergies plus grandes pour pouvoir étudier les interactions de type phonon-phonon et leurs effets sur les propriétés de transport de chaleur résultantes.

L'impact de la segmentation des chaînes de spins, par l'introduction de dopants, sur le spectre d'excitations de spinons a également été sondé par spectroscopie de photoémission résolue en angle et fera l'objet du prochain chapitre.



## Chapitre 6

# Étude de la séparation spin-charge dans les composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs et dopés par ARPES

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Principe de la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES)</b>	<b>246</b>
<b>6.2</b>	<b>L'ARPES en pratique</b>	<b>252</b>
6.2.1	Rayonnement synchrotron	253
6.2.2	Chambre d'analyse	254
6.2.3	Analyseur de photoélectrons	256
6.2.4	Déroulement d'une mesure ARPES	257
<b>6.3</b>	<b><math>SrCuO_2</math> et <math>Sr_2CuO_3</math> : Structure de bandes au niveau de Fermi</b>	<b>259</b>
6.3.1	Description de la structure de bandes au niveau de Fermi des deux cuprates 1D $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$	259
6.3.2	Extraction des paramètres $J_{AF}$ et $t$ à partir des bandes de spinons et de holons	264
<b>6.4</b>	<b>Mesures sur les composés <math>SrCuO_2</math> et <math>Sr_2CuO_3</math> dopés, sur le site du <math>Cu^{2+}</math>, par un élément non-magnétique</b>	<b>265</b>
<b>6.5</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>271</b>

---

Dans ce chapitre, nous discuterons les résultats obtenus lors de l'étude de la structure électronique des monocristaux de compositions :  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x = 0.01, 0.02$  par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES), sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. Ces composés ont été choisis afin de réaliser une étude comparative de l'impact d'une impureté de spin  $S = 0$ , implantée au sein des chaînes, dans les deux cuprates à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Après une brève description du principe de l'ARPES et de l'installation utilisée lors de nos expériences, nous présenterons les conditions expérimentales mises en œuvre ainsi que les résultats obtenus pour chaque type de composé, pur ou substitué.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'insertion de dopants  $S=0$  au sein des chaînes de spins en provoque la segmentation en chaînes de longueurs finies, ce qui donne lieu à la modification de certaines caractéristiques physiques fondamentales des systèmes étudiés. Plus précisément, le dopage par un élément non-magnétique cause systématiquement l'ouverture d'un pseudogap de spin dans la région à basse énergie du spectre d'excitations magnétiques [13, 107, 180, 14], de même il diminue les corrélations magnétiques au sein des chaînes en changeant, localement, l'intégrale de recouvrement de superéchange antiferromagnétique  $J_{AF}$  [13, 103]. Les études de spectroscopie de photoémission résolue en angle nous permettent, en principe, de sonder ces deux grandeurs via l'étude de la structure électronique de nos composés, à travers la séparation spin-charge rapportée dans les deux cuprates 1D. La séparation des degrés de liberté des excitations collectives du spin et de la charge, discutée ci-dessous, permet l'accès, comme dans le cas des mesures de diffusion inélastique de neutrons, à la dispersion des spinons, conséquence directe de la séparation spin-charge en ARPES. Cependant, contrairement aux mesures de diffusion inélastique où les gammes d'énergie sondées sont de quelques meV, les énergies de photons utilisées en ARPES sont plus grandes, et de l'ordre de  $\sim 100 eV$ .

Cette étude exploratoire a pour but d'examiner les effets de tailles finies dans les chaînes de spins sur la séparation spin-charge dans ces matériaux, en nous basant sur les résultats précédemment obtenus par différentes techniques expérimentales, et qui mettent en évidence, à chaque fois, un impact mesurable de la substitution.

A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été rapportée jusqu'à présent dans la littérature.

---

## 6.1 Principe de la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES)

Le principe de la spectroscopie de photoémission repose sur l'effet photoélectrique [214, 215] défini comme l'émission d'un électron d'un solide vers le vide, suite à l'absorption d'un photon

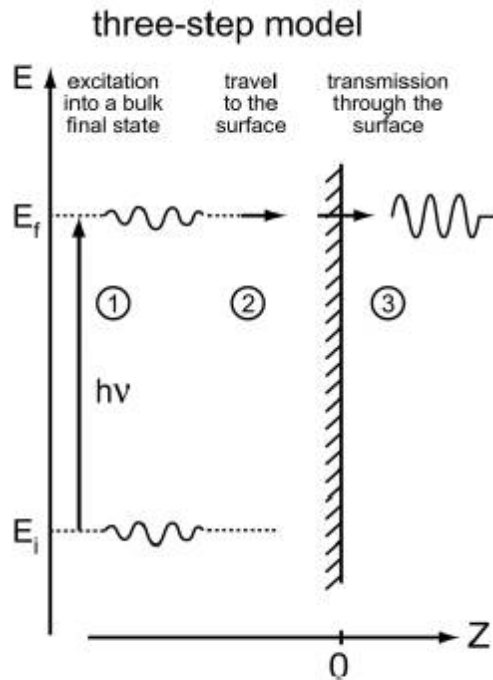


lui permettant d'acquérir l'énergie nécessaire pour être arraché à la matière. L'électron ainsi photo-émis quitte sa matrice avec un angle d'émission  $\theta_e$  et une énergie cinétique  $E_c$ , permettant lors d'une expérience ARPES de remonter aux énergies de liaisons  $E_L$  et moment (vecteur d'ondes)  $k$  de l'électron, dans le solide. Nous pouvons ainsi réaliser des cartographies  $(E_L, k)$  de la structure électronique des composés étudiés dans l'espace réciproque, et déterminer la relation de dispersion  $E(k)$  des électrons dans le solide, avec :

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE_c}}{\hbar} \quad (6.1)$$

où  $p$  représente la quantité de mouvement de l'électron  $p = mv$ .

Le processus de photoémission peut être décrit en trois étapes en négligeant les interactions entre l'électron et son environnement et le processus de relaxation du système, suite au départ de l'électron. Ce modèle à trois étapes [207, 216] est schématisé sur la figure 6.1.



**Figure 6.1** Modèle à trois étapes de la photoémission d'un électron d'un solide vers le vide. (1) Absorption d'un photon par effet photoélectrique et excitation de l'électron vers un état énergétique supérieur à son énergie de liaison dans le solide. (2) Diffusion de l'électron vers la surface. (3) Transmission de l'électron à travers la surface du matériau vers le vide [207].

La première étape consiste en l'excitation optique d'un électron au sein du solide par l'absorption d'un photon qui fournit à l'électron l'énergie nécessaire pour passer de son état fondamental  $E_i$  à son état final excité  $E_f$  au sein du solide. Dans une expérience d'ARPES, les longueurs d'ondes de photons typiquement utilisées sont largement supérieures à la périodicité du réseau cristallin ( $\lambda \gg a$ ). Ainsi, le vecteur d'onde du photon ( $k_{ph} = 2\pi/\lambda$ ) est négligeable

par rapport à  $G$ , la période du réseau réciproque, et donc  $k_{ph} \ll k_{electron}$ . La transition est donc dite "verticale", c'est-à-dire, sans changement du vecteur d'onde électronique. Les lois de conservation d'énergie et de moment donnent alors :

$$E_f - E_i = h\nu \quad (6.2)$$

$$k_i - k_f \approx 0 \quad (6.3)$$

où :

$E_i$  et  $E_f$  : Énergie initiale et finale de l'électron ;

$h\nu$  : Énergie du faisceau de photons incident ;

$k_i$  et  $k_f$  : Moment initial et final de l'électron ;

La seconde étape consiste en le déplacement de l'électron vers la surface. Sur son chemin, l'électron peut subir des interactions avec les défauts, le réseau (phonons), les autres électrons du système.. etc. Ceci limite la profondeur d'échappement des électrons excités aux quelques couches atomiques de la surface, pour les énergies d'excitation utilisées, environ  $\sim 10\text{\AA}$  pour  $100\text{ eV}$ .

Enfin, la troisième étape consiste en l'émission de l'électron de la surface vers le vide. Pour cela, l'électron excité doit franchir une barrière de potentiel  $V_0$  définie comme :

$$E_c^{in} = V_0 + E_c^{out} \quad (6.4)$$

En faisant le bilan d'énergie, le photoélectron aura alors, dans le vide, une énergie cinétique :

$$E_c = h\nu - E_L - \phi \quad (6.5)$$

où :  $\phi$  représente le travail de sortie de l'électron de l'échantillon vers le vide au niveau de Fermi  $E_F$ , et  $\phi \approx 3 - 5\text{ eV}$ .

Le moment de l'électron se décompose, quant à lui, en une somme (*cf.* Fig. 6.2) :

$$k = k_{\parallel} + k_{\perp} \quad (6.6)$$

où :  $k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$  représentent les composantes parallèle et perpendiculaire à la surface,

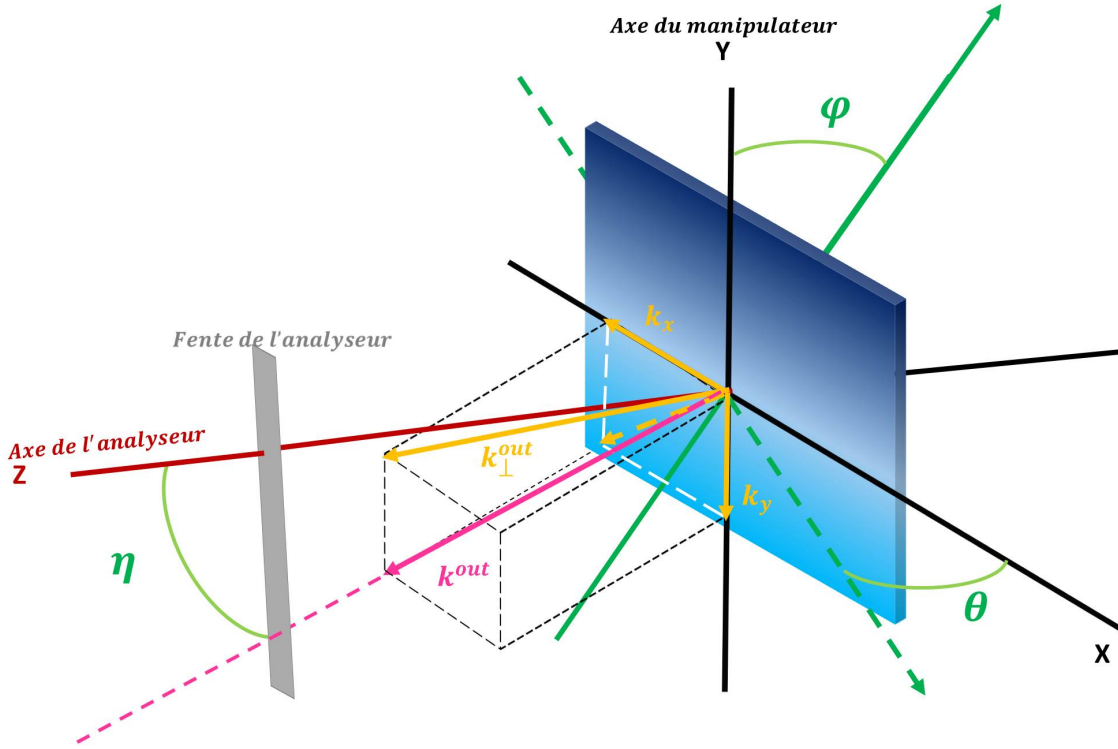
avec :

$$k_{\parallel} = k_x + k_y \quad (6.7)$$

$k_x, k_y$  représentent les composantes du moment de l'électron à la surface de l'échantillon.

La composante perpendiculaire à la surface  $k_{\perp}$  du moment du photoélectron est correspond donc à  $k_z$  :

$$k_{\perp} = k_z \quad (6.8)$$



**Figure 6.2** Représentation du moment de l'électron photoémis dans le repère de l'échantillon en fonction des angles de rotation  $\theta$ ,  $\varphi$ , et  $\eta$  et des axes  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  du manipulateur et l'axe de l'analyseur.

La composante parallèle du moment  $k_{\parallel}$  est conservée lors du passage de l'électron excité du solide (état quasi-libre) vers le vide ; la symétrie translationnelle dans le plan  $(x,y)$  étant conservée  $k_{\parallel}^{in} = k_{\parallel}^{out}$ . Cependant, le changement de potentiel à la surface influence la composante perpendiculaire  $k_{\perp}$ , en raison du phénomène de réfraction de l'onde électronique à l'interface solide-vide. La symétrie translationnelle est donc brisée pour la composante perpendiculaire à la surface  $k_{\perp}^{in} \neq k_{\perp}^{out}$ . Enfin, les deux composantes du vecteur moment, à la sortie du cristal, s'écrivent (cf. Fig. 6.7.b) :

$$k_{\parallel}^{out} = k_{\parallel}^{in} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_c} \sin\theta_e \quad (6.9)$$

$$k_{\perp}^{out} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_c \cos^2\theta_e + V_0)} \quad (6.10)$$

D'après les équations 6.4, 6.6 et 6.1, nous avons :

$$k_{\perp}^{in} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_c \cos^2 \theta_e + V_0)} \quad (6.11)$$

où :  $\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} = 0.512 \text{ \AA}^{-1} eV^{-1/2}$  pour l'électron libre.

L'angle  $\theta_e$  correspond à l'angle d'émission du photoélectron. Dans le repère de l'échantillon,  $\theta_e$  s'exprime en fonction de trois angles :  $\theta$ ,  $\varphi$  et  $\eta$  schématisés sur la figure 6.2 :

$\theta$  : Correspond à l'angle de rotation du goniomètre, autour de l'axe manipulateur,

$\varphi$  : Correspond à l'angle de rotation du goniomètre, perpendiculaire à l'axe du manipulateur,

$\eta$  : Correspond à l'angle entre l'axe de l'analyseur et le moment du photoélectron.

Sur la ligne CASSIOPEE, l'angle  $\varphi$  est fixe. Les composantes parallèles et perpendiculaires du moment se réécrivent :

$$k_{\parallel}^{out} = 0.512 \sqrt{E_c (\sin^2 \eta + \cos^2 \eta \sin^2 \theta)} \quad (6.12)$$

avec :

$$k_x^{out} = 0.512 \sqrt{E_c} \cos \eta \sin \theta \quad (6.13)$$

$$k_y^{out} = 0.512 \sqrt{E_c} \cos \eta \sin \eta \quad (6.14)$$

et :

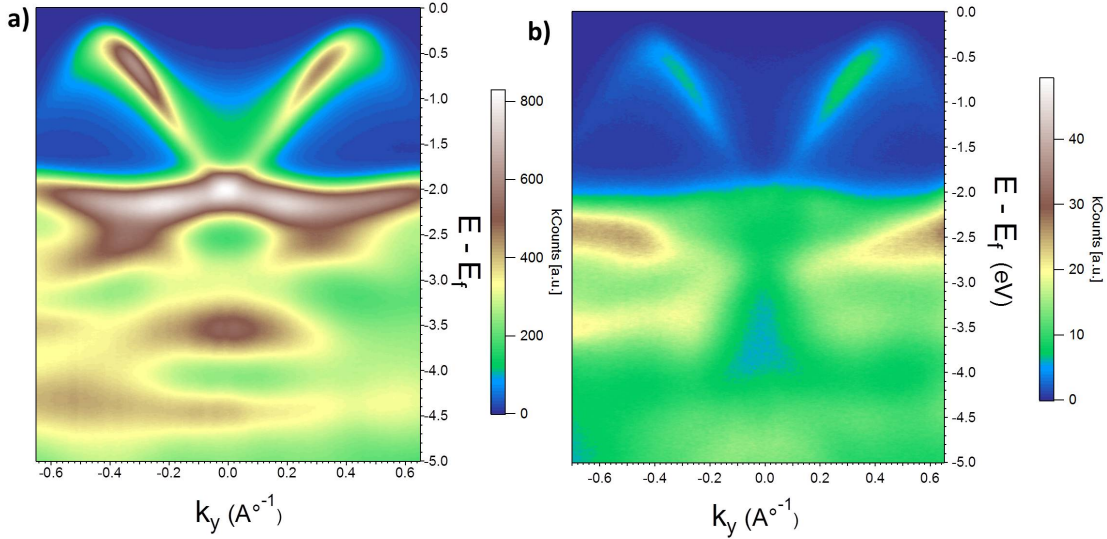
$$k_{\perp}^{out} = 0.512 \sqrt{E_c} \cos \eta \cos \theta \quad (6.15)$$

L'intensité mesurée en ARPES s'écrit comme la convolution de l'intensité photoémise, qui dépend des trois processus décrits précédemment, transition optique, diffusion vers la surface et extraction du photoélectron vers le vide, et des fonctions de résolution instrumentales [217] :

$$I(k, \omega) = I_0(k, v, A) f(\omega) A(k, \omega) R(\omega) Q(k) + I_B \quad (6.16)$$

où :

$I_0(k, v, A)$  est proportionnelle aux éléments de matrice  $|M_{f,i}^k|^2$  qui traduisent la probabilité de transition optique d'un électron d'un état initial  $i$  à un état final  $f$ . Ces éléments de matrice dépendent de l'énergie de l'électron, son moment, de l'énergie du faisceau de photons incident et de sa polarisation (symétrie des orbitales). Ce terme peut moduler l'intensité observée en la diminuant ou en l'augmentant sans que cela ne soit intrinsèque à la structure électronique du composé. Cet effet est illustré sur la figure 6.3 pour des cartographies  $(E, k)$  obtenues pour



**Figure 6.3** Effet de la polarisation sur l'intensité photoémise près du niveau de Fermi, sur un échantillon de  $SrCuO_2$  orienté dans la direction des chaînes de spins, mesuré à  $h\nu = 57eV$  et 200K en polarisations (a) Horizontale et (b) Verticale.

le composé  $SrCuO_2$  avec  $h\nu = 57eV$  et des polarisations horizontales et verticales du faisceau incident.

$f(\omega)$  : Correspond à la fonction de Fermi Dirac qui décrit la distribution des électrons sur les différents niveaux d'énergies, ou la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie  $\hbar\omega$ , à une température  $T$ . Il en découle que le processus de photoémission ne sonde que les états occupés.

$$f(\omega) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(\hbar\omega - \mu)}{k_B T}}} \quad (6.17)$$

avec :

$\mu$  : Le potentiel chimique du matériau.

$I_B$  : Bruit de fond issu des interactions inélastiques des électrons quasi-libres, dans le solide, lors de leur migration vers la surface.

$Q(k)$  : Fonction de résolution en moment (angle).

$A(k, \omega)$  : Fonction spectrale qui décrit la structure électronique du système étudié et les corrélations électroniques au sein de ce dernier. Elle exprime la probabilité d'excitation d'un électron au sein d'un système à  $N$  électrons en laissant le système à  $(N-1)$  électrons restants dans un état excité ( $m$ ) donné. Les différents états excités possibles se manifesteront, sur les spectres ARPES sous la forme de pics satellites au pic principal. Dans la limite, dite adiabatique, où le système à  $N-1$  électrons demeure à l'état fondamental [216], seul le pic principal du processus de transition du photoélectron sera observé. Cette hypothèse est vérifiée pour des électrons possédant des énergies cinétiques suffisamment grandes, c'est à dire un temps d'échappement  $\tau_{échap}$  faible devant le temps caractéristique relaxation du système  $\tau_{e-e}$ , pendant lequel les interactions entre les électrons ont lieu, à savoir :

$$\tau_{e^-e^-} \approx \frac{2\pi}{\omega_p} \quad (6.18)$$

et :

$$\tau_{échap} \approx \frac{\lambda_{échap}}{\sqrt{\frac{2E_c}{m}}} \quad (6.19)$$

où :

$\lambda_{échap}$  : Profondeur d'échappement des électrons,

$\omega_p$  : Fréquence de l'électron possédant un moment électronique  $p$ ,

On obtient alors la condition :  $\tau_{échap} \ll \tau_{e^-e^-}$  soit  $E_c \gg \frac{1}{2}m\left(\frac{\lambda_{échap}\omega_p}{2\pi}\right)^2$ .

Cependant, en pratique, le processus de relaxation du trou laissé par l'électron photoémis peut se faire suivant différents mécanismes, notamment, l'émission d'un phonon, ou l'émission puis la réabsorption d'un phonon. La fonction spectrale tient compte de ces corrélations et renferme toutes les informations sur la physique du système et elle s'exprime comme suit [217] :

$$A(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(k, \omega)}{[\omega - \epsilon(k) - \Sigma'(k, \omega)]^2 + [\Sigma''(k, \omega)]^2} \quad (6.20)$$

$\epsilon(k)$  : représente la relation de dispersion entre l'énergie et le moment d'un électron libre se propageant dans un système à plusieurs corps sans interaction.

$\Sigma(k, \omega) = \Sigma'(k, \omega) + i\Sigma''(k, \omega)$  : correspond à la "self-énergie" du système qui contient les termes d'interaction entre les électrons. La partie réelle  $\Sigma'(k, \omega)$  normalise la position en énergie  $\epsilon(k)$  de l'électron libre, pour un moment  $k$  donné, en tenant compte des interactions ; elle définit la position en énergie du pic associé à la transition considérée sur les spectres ARPES. La partie imaginaire  $\Sigma''(k, \omega)$  représente, quant à elle, le temps de vie du photoélectron ; elle définit la largeur des pics sur les spectres.

Dans le cadre de notre étude, la fonction spectrale des bandes électroniques mesurées par ARPES n'est pas analysée.

## 6.2 L'ARPES en pratique

Nos mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de A. Santander-Syro, du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière de l'Université Paris-Sud, sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL.

L'installation comprend trois parties, consistant en :

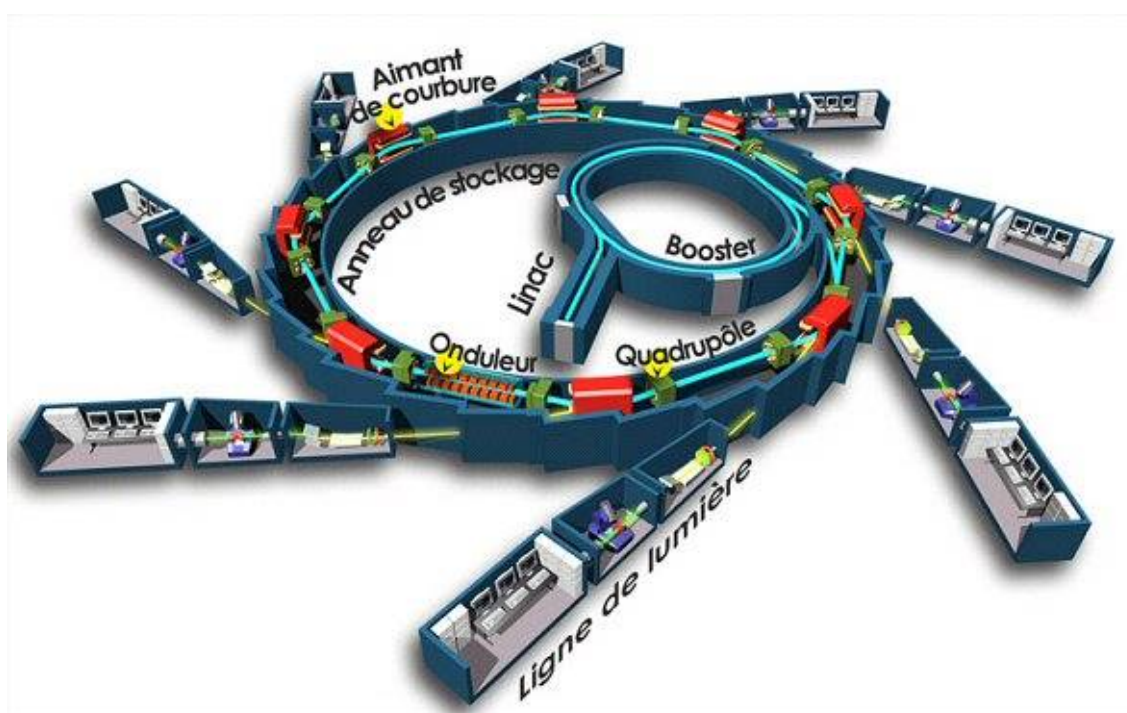
- En amont de l'aire expérimentale, la ligne de lumière, qui guide le rayonnement synchrotron depuis l'anneau de stockage vers la chambre d'analyse.

- La chambre d'analyse, où l'expérience est concrètement menée. Dans la chambre, l'échantillon est disposé sur un manipulateur en permettant les translations ( $X, Y, Z$ ) et rotation ( suivant l'angle  $\theta$ ) autour de lui-même, ainsi que son refroidissement. Les cartographies de l'espace réciproque sont réalisées en faisant varier l'angle  $\theta$ .
- En aval de l'échantillon, suite au processus de photoémission, l'analyseur des électrons photo-émis.

Chacune de ces trois parties sera brièvement décrite, ci-dessous.

### 6.2.1 Rayonnement synchrotron

L'utilisation du rayonnement synchrotron pour l'étude des propriétés physique des matériaux comporte plusieurs avantages. D'une part, ce rayonnement est stable; il possède une grande brillance (flux de photons/ émittance du faisceau de photons) et englobe une large gamme spectrale allant de l'infra-rouge ( $\lambda \sim 10^{-3}m$ ) aux rayons X-durs ( $\lambda \sim 10^{-11}m$ ) . D'autre part, il offre la possibilité de réaliser des études résolues en temps (pulsées), et d'utiliser des polarisations différentes de la lumière : linéaire (horizontale, verticale) ou circulaire. Le principe de fonctionnement d'un synchrotron de troisième génération est schématisé sur la figure 6.4



**Figure 6.4** Schéma du synchrotron SOLEIL, indiquant les éléments d'accélération (LINAC et booster) et de stockage des électrons, ainsi que les insertions magnétiques (onduleur, aimant de courbure et quadripôle) tes que décrits dans le texte. ( EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil).

La production de rayonnement synchrotron se fait via l'accélération d'électrons produits par une cathode thermo-ionique, puis injectés dans un accélérateur linéaire (LINAC) où ils sont accélérés jusqu'à des vitesses relativistes, leur permettant d'atteindre des énergies de  $\sim 200$

MeV [218]. Ces électrons sont ensuite injectés dans un accélérateur circulaire appelé *booster*. Le *booster* permet aux électrons d'atteindre des énergies plus importantes, environ  $\sim 2.75 \text{ GeV}$ , au moyen de cavités radiofréquences produisant un champ électromagnétique, qui permet de découper les électrons en paquets de particules, en phase avec la fréquence d'oscillation de la cavité radiofréquence. Ces électrons sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage d'un rayon de 354 m, sous ultra vide  $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$ , afin d'éviter la dissipation de l'énergie des électrons à travers leur collision avec d'éventuelles molécules résiduelles d'air, à l'intérieur de l'anneau. Des aimants de courbure permettent la déviation de la trajectoire des électrons afin de les maintenir en mouvement circulaire. Les électrons produisent alors un rayonnement tangent à leur trajectoire, le rayonnement synchrotron, qui est alors acheminé via les lignes de lumière, munies des systèmes optiques adéquats (lentilles, miroirs, et monochromateur) vers les aires expérimentales. Le synchrotron SOLEIL est un synchrotron de troisième génération, il possède plusieurs insertions magnétiques, tout le long de l'anneau, des onduleurs et *Wigglers* (succession de dipôles magnétiques) permettant la refocalisation du faisceau d'électron afin d'en assurer la cohérence spatiale et, par la même occasion, d'augmenter le flux de photons émis par les paquets d'électrons. L'énergie perdue par les électrons lors de l'émission du rayonnement synchrotron leur est restaurée par leur accélération dans des cavités radiofréquence, disposées le long de l'anneau.

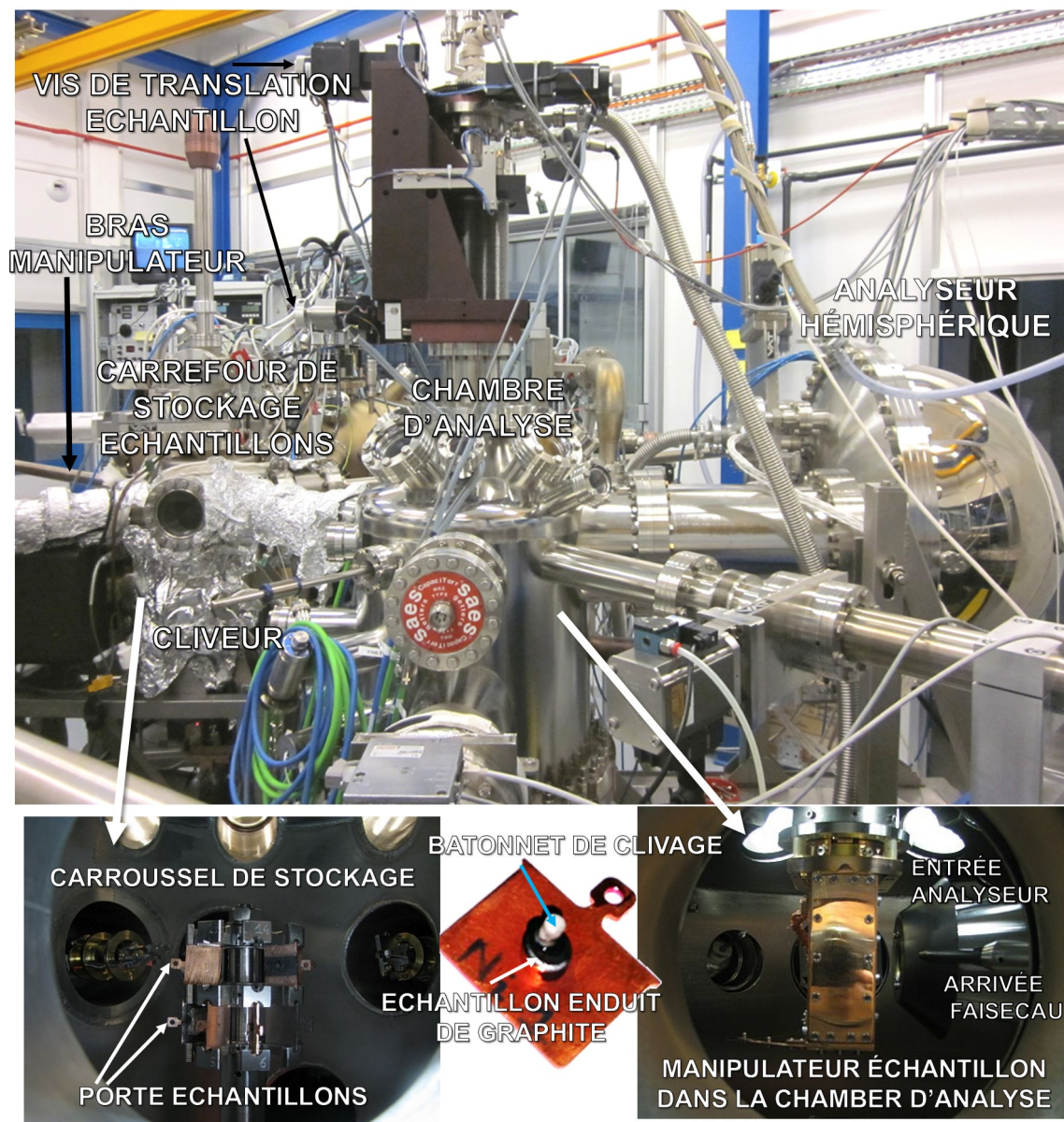
### 6.2.2 Chambre d'analyse

Les échantillons sont collés bien à plat sur des portes échantillons de type Omicron de dimensions  $15 \times 18 \text{ mm}^2$ . Ils sont ensuite enduits de graphite colloïdal afin d'assurer le contact électrique entre ces derniers et le porte échantillon, ainsi que la compensation de leur charge suite à l'émission du photocourant. Un bâtonnet est alors collé sur l'échantillon, et servira au clivage sous ultra-vide pour obtenir une surface propre et cristalline (*cf.* Fig. 6.5).

Les échantillons sont ensuite introduits, via un SAS UHV, dans une chambre de stockage, au moyen d'un bras manipulateur, où ils sont montés sur un carrousel, en vue de leur transfert ultérieur en chambre d'analyse. Le stockage des échantillons sous vide permet d'en éviter le contact prolongé avec l'air, préalablement à la mesure. L'échantillon à mesurer est introduit dans la chambre d'analyse, à travers un second SAS UHV, au moyen du même bras manipulateur. Il est disposé sur un manipulateur en permettant les degrés de liberté de translations suivant les trois axes (X, Y, Z) et la rotation, autour de lui-même, suivant l'angle  $\theta$ . Cet angle permet de placer l'échantillon, parallèlement aux fentes de l'analyseur, afin de collecter les électrons photoémis dans l'axe de l'analyseur (*cf.* Fig. 6.5).

Le vide, dans la chambre d'analyse atteint  $10^{-11} \text{ Torr}$ , afin d'éviter la contamination de la surface par des molécules contenues dans l'air (eau, carbone). La qualité de la surface (contaminations), sa planéité et sa cristallinité sont des paramètres déterminant pour la qualité de la mesure. Il faudra donc éviter les interactions inélastiques entre les électrons arrachés à la

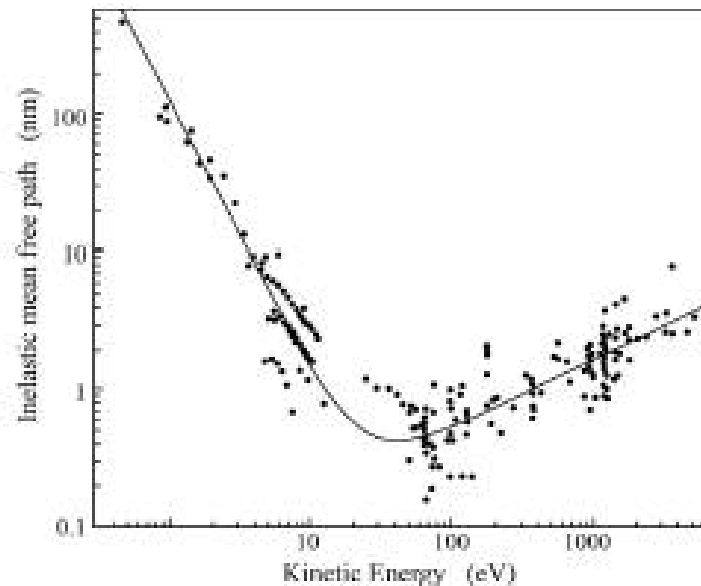




**Figure 6.5** Photo de l'installation de spectroscopie de photoémission résolue en angle sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL indiquant, en haut, les emplacements du bras "manipulateur", chambre de stockage et d'analyse des échantillons et de l'analyseur. Les deux photos du bas montrent des vues de l'intérieur des chambres de stockage et d'analyse.

matière et les défauts/polluants afin de réaliser une bonne résolution spatiale et énergétique de la détection des photoélectrons. En effet, pour des énergies de photons incidents dans la gamme de l'UV, les électrons photoémis ne proviennent que d'une profondeur de quelques couches atomiques, un peu moins de  $10\text{\AA}$ , dans notre cas (voir Fig. 6.6). Les mesures ARPES sont donc essentiellement sensibles à la surface de l'échantillon qui doit alors être représentative du volume. Le vide est également une condition nécessaire afin d'éviter les collisions entre les électrons photoémis et des molécules résiduelles, contenues dans l'enceinte de la chambre, qui en modifieraient les énergies cinétiques.

La taille du faisceau sur l'échantillon allant de  $40 \times 20 \mu\text{m}^2$  à  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , il est donc possible d'analyser des échantillons de très petites tailles. Le refroidissement des échantillons, le cas échéant, se fait au moyen d'hélium liquide/azote liquide grâce à un doigt froid posé au contact de la face arrière du porte échantillon.

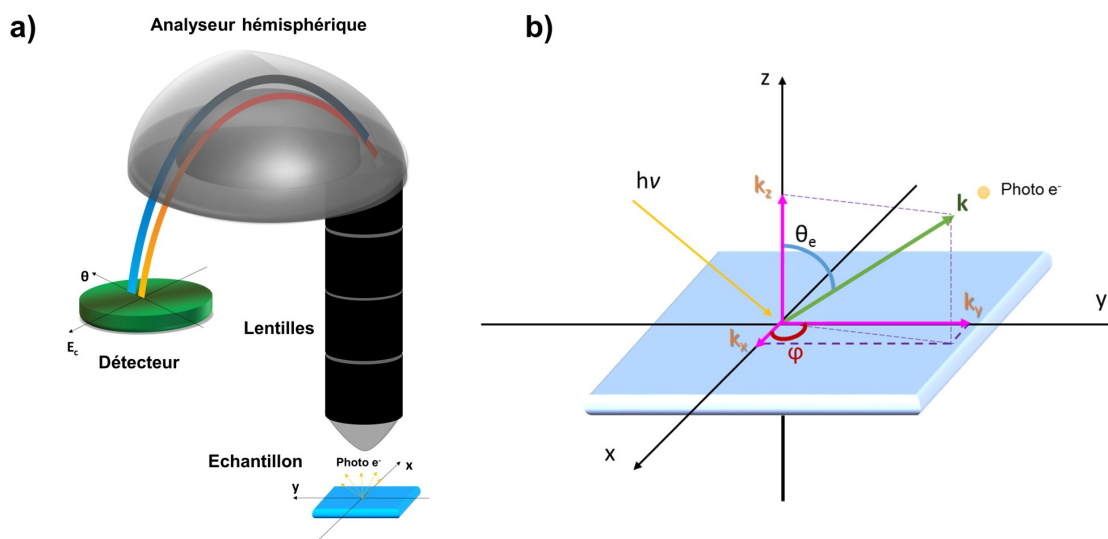


**Figure 6.6** Profondeur d'échappement des électrons en fonction de leurs énergies cinétiques lors d'une expérience de photoémission [219] Mesurée pour plusieurs éléments.

### 6.2.3 Analyseur de photoélectrons

Les électrons photoémis sont collectés dans un analyseur hémisphérique de type Scienta R4000, possédant une gamme angulaire de  $\pm 15^\circ$  (soit  $30^\circ$  au total). Ce dernier comporte trois composantes permettant de connaître les énergies cinétiques et angle d'émission des électrons photoémis. La première partie, segment rectiligne, constituée de lentilles électroniques placées derrière la fente qui réceptionne les photoélectrons, permet de les séparer selon leurs angles d'incidence par l'application d'un champ électrique transverse à l'orientation de la fente (horizontale, verticale). La partie courbée de l'analyseur permet de décélérer ces photoélectrons par

l'application d'un gradient de potentiel le long de l'hémisphère. Ce gradient définit l'énergie de passage des électrons. La décélération des électrons dépend alors de l'énergie cinétique avec laquelle ils sont émis, et n'arriveront au détecteur que si leurs énergies cinétiques se trouvent dans un domaine d'énergie centré autour de cette énergie de passage. Enfin, les photoélectrons sont détectés au moyen d'une caméra CCD. L'analyseur permet alors de constituer des cartographies (énergie cinétique (de liaison), vecteur moment), permettant de sonder la structure électronique de nos composés dans l'espace réciproque. Le principe de fonctionnement de l'analyseur est donné sur la figure 6.7.



**Figure 6.7** a) Principe de fonctionnement d'un analyseur hémisphérique. b) Représentation dans l'espace réel des projections du moment de l'électron lorsqu'il est émis dans le vide.

#### 6.2.4 Déroulement d'une mesure ARPES

Les échantillons mesurés lors de nos expériences avaient pour dimensions  $5 \times 2 \times 2\text{ mm}^3$  environ. Ils ont été préalablement orientés par diffraction LAUE, afin de disposer l'axe des chaînes de spins parallèlement à la fente du détecteur. Les monocristaux ont été clivés, *in-situ*, dans la chambre d'analyse avant la mesure, dans les plans  $(h,0,l)$  et  $(0,k,l)$  pour respectivement  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . L'ensemble des mesures a été réalisé avec une polarisation horizontale de photons, avec une énergie incidente  $h\nu = 57\text{eV}$ , dans le domaine de l'ultra-violet. La fente utilisée était disposée verticalement avec une ouverture de  $200\ \mu\text{m}$ . L'ouverture de la fente ainsi que l'énergie de passage choisie pour les électrons,  $20\ \text{eV}$  dans notre cas, conditionnent la résolution expérimentale spatiale et en énergie des mesures. Lors de nos mesures la résolution expérimentale en angle était de  $\sim 0.2^\circ$ .

Les mesures ont été réalisées à  $200\text{K}$ , pour les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ , avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ,  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$ ; et à  $300\text{K}$ , pour les composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$ .

Les cuprates quasi-1D  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  étant des isolants électriques de Mott, ils ne possèdent pas de niveau de Fermi. De plus, la compensation de charge employée lors de nos expériences n'était pas suffisante pour entièrement remplacer les électrons perdus par l'échantillon lors du processus de photoémission. De ce fait, et afin d'éviter les artéfacts de mesures dus à la charge des composés tout au long de l'expérience, une procédure expérimentale a été établie pour l'acquisition de l'ensemble des données, afin de pouvoir déterminer, avec précision, les dispersions des spinons et holons, conséquences de la séparation des deux degrés de liberté du spin et de la charge de l'électron dans les deux systèmes à chaînes de spins.

Pour ce faire, un premier scan avec une fenêtre large en énergie  $E_c \sim [25 - 57]eV$  soit  $E_L \sim [0 - 22]eV$  a été réalisé, afin de localiser les niveaux de cœur du Sr(4p) ainsi que la bande de valence du cuprate étudié, mais aussi afin de nous assurer que les électrons photoémis proviennent bien de l'échantillon. Par la suite, des cartographies ARPES ont été collectées pour des valeurs de  $\theta = [-15, +15]^\circ$  avec un pas  $\Delta\theta = 1^\circ$ , jusqu'à des énergies de liaisons  $E_L = 6eV$ , afin de mettre en évidence les bandes de dispersion des quasi-particules de spins et holons et déterminer le point à plus haute symétrie  $\Gamma$  de l'espace réciproque. Concrètement, la détermination de  $\Gamma$  doit être réalisée sur la surface de Fermi, carte de distribution en moments à  $E_c = 0eV$ . Dans notre cas, les cartes à énergie constante ou cartes de distribution en moments, ont été extraites au sommet de la branche de holons pour  $E_c \approx 0eV$ . Enfin, une nouvelle carte (E,k) est collectée à  $\Gamma$  avec une fenêtre plus large en énergie  $E_L \sim [0 - 22]eV$ , incluant les niveaux 4p du Sr. L'intérêt d'une telle procédure est de pouvoir déterminer la position en énergie des bandes de quasi-particules à une position k donnée, en se référant à ce niveau de cœur qui ne présente pas de dispersion en énergie. De plus, la substitution étant en principe réalisée sur le site du cuivre, la position en énergie des niveaux de cœur du Sr doit rester invariable d'un composé à l'autre. On s'affranchit ainsi de tout effet de charge. De cette manière, les cartes  $(E_C, \theta_E)$  pourront être converties en  $(E_L, k)$ .

Le niveau de cœur du Sr 4p a été mesuré dans  $Sr_2CuO_3$  à 18.5 eV dans [220]. Nous nous servons de cette valeur pour l'ajustement de la totalité de nos spectres ARPES, en faisant correspondre  $E_L = hv - \phi = 0eV$ , de telle sorte à ce que l'énergie de liaison des niveaux du Sr 4p se trouve à  $E_L = 18.5eV$ .

Tous les spectres présentés dans la suite seront exprimés, par convention, en termes d'énergie de liaison  $(E - E_F)$  et moment  $(E_L, k)$ .

Le traitement des données présentées, dans la suite de ce travail, ont été réalisés grâce au *package Igor4ARPES* développé par A.F. Santander-Syro, C. Bareille, T. Rödel, F. Boariu et M. Güttler du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM) de l'Université Paris-Sud. Le *package* comporte un ensemble de procédures permettant un certain nombre de manipulations : l'extraction des scans à énergies/moments constants, la conversion  $(E_{Cinétique}, \theta_{emission}) \iff (E_{Liaison}, k)$ , la réalisation de *fits*, cartographies 3D et dérivées..etc.).

### 6.3 $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ : Structure de bandes au niveau de Fermi

#### 6.3.1 Description de la structure de bandes au niveau de Fermi des deux cuprates 1D $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$

Pour rappel,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  sont des isolants électriques de Mott et ils appartiennent à la famille des composés à électrons fortement corrélés. Les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  des ions de  $Cu^{2+}$  dans les deux cuprates étant à moitié remplies, de fortes répulsions électroniques inter-sites sont créées.

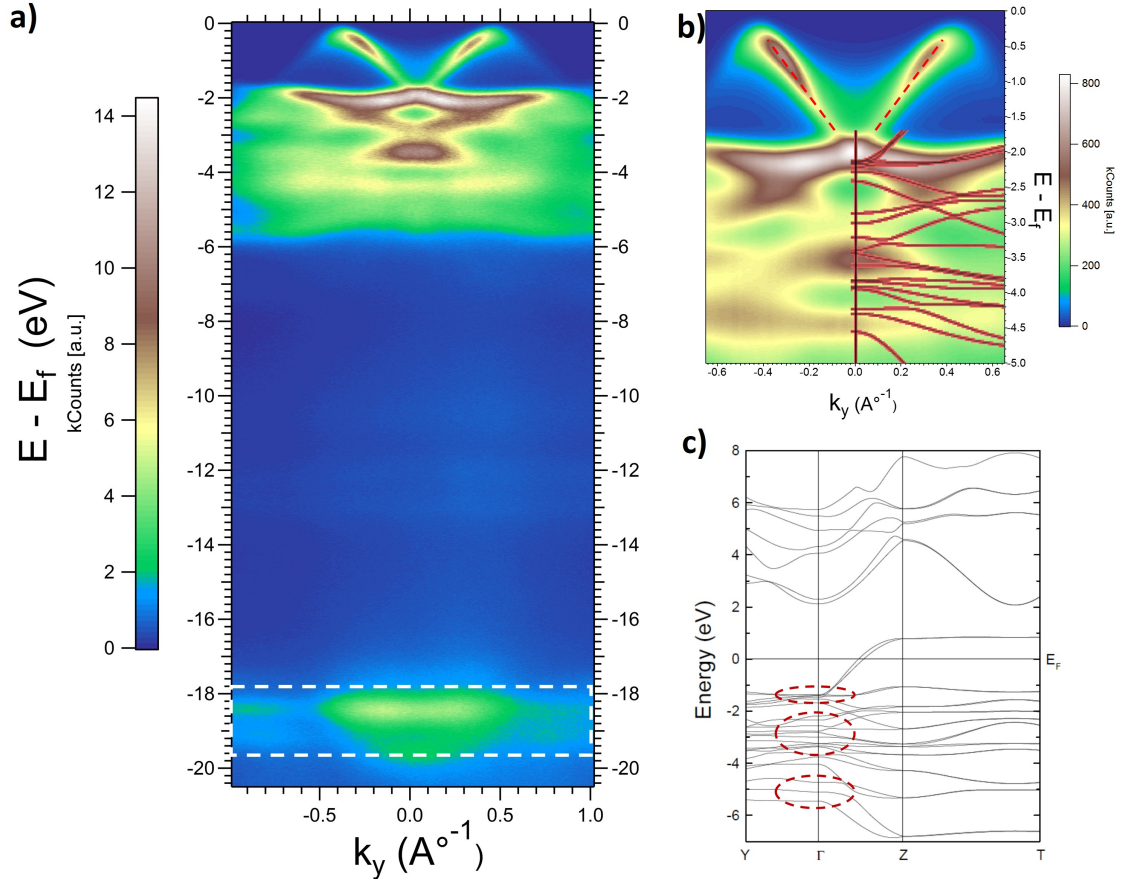
Comme nous l'avons abordé au chapitre I, ces systèmes sont des liquides de Tomonaga-Luttinger où la séparation des degrés de liberté des excitations collectives du spin et de la charge a été étudiée par des mesures ARPES [117, 118, 94, 119, 120, 121]. Le déconfinement des degrés de libertés de spin et charge, dans les deux cuprates 1D, a lieu en raison de leur basse dimensionnalité où, les effets de confinement donnent lieu au fractionnement des degrés de libertés de l'électron (spin, charge et orbite) comme cela est prédit par le modèle de Tomonaga-Luttinger [17, 18, 117]. La séparation spin-charge fait apparaître deux bandes sur les spectres ARPES, associées à la propagation des deux quasi-particules de spinon et de holon. Ces bandes possèdent des relations de dispersions distinctes en raison des différentes vitesses de propagation du spinon et du holon.

La structure électronique des deux cuprates a été rapportée dans la littérature. Celle-ci a été calculée et mesurée par conduction optique par Nagasko *et al.*, [213] et Popovic *et al.*, [211] pour  $SrCuO_2$ , et par Rosner *et al.*, [54] et Maiti *et al.*, [221] pour  $Sr_2CuO_3$ . Dans tous les cas, les auteurs montrent que la contribution majeure à la densité d'états de la bande de valence provient des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  des ions  $Cu^{2+}$  et 2p des ions  $O^{2-}$  dû à la très forte hybridation de ces orbitales dans les plaquettes  $CuO_4$  au sein des chaînes de spins.

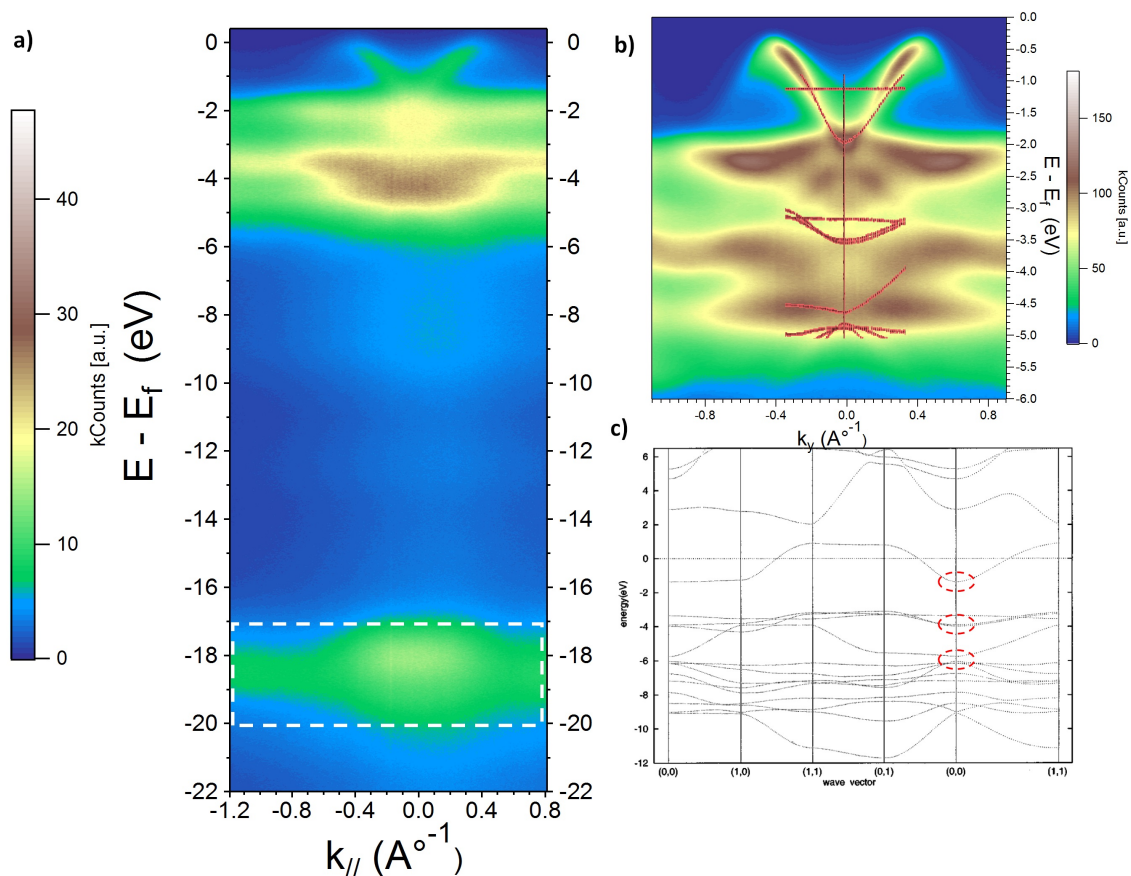
Les spectres ARPES résolus en angle ont été mesurés pour nos composés purs  $SrCuO_2$ , et  $Sr_2CuO_3$  autour de  $\Gamma$ , avec une fenêtre large en énergie. Ces mesures sont, respectivement, présentées sur les figures 6.8.a et 6.9.a.

Les cartographies  $(E_l, k)$  mettent en évidence les niveaux de cœur du Sr(4p) à 18.5 eV, indiqués par les rectangles en tirets blancs, ainsi que la bande valence qui s'étend jusqu'à 6eV en termes énergie de liaison, et une bande très dispersive en forme de (V) liée à la dispersion des quasi-particules de holon entre [0-1.6] eV et [0-1.5] eV dans, respectivement,  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  (*cf.* Fig. 6.8.b et 6.9.b).

Les structures de bandes calculées dans la littérature [211, 54], pour les deux composés, sont présentées sur les figures 6.8.c et 6.9.c et comparées à la structure de la bande de valence de  $SrCuO_2$ , et  $Sr_2CuO_3$ , mesurée par ARPES. La comparaison est réalisée à  $\Gamma$  pour les deux composés. Les calculs de structure électronique rapportés par Popovic *et al.*, [211] permettent néanmoins d'étendre la comparaison à la première zone de Brillouin  $\Gamma - Z$ , où  $\Gamma(0, 0, 0)$  et  $Z(0, 0, \frac{\pi}{c})$  pour  $SrCuO_2$ , entre  $k_y = 0$  et  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figure 6.8** (a) Structure électronique du composé *SrCuO<sub>2</sub>* orienté dans la direction des chaînes de spins ( $k_y$ // axe  $c$ ), entre  $E_L = [0, 21]$  eV, mesurée à  $h\nu = 57$  eV et 200K en polarisations horizontales. La cartographie inclut les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5$  eV, indiqués par le rectangle en pointillés blancs. (b) Zoom sur la bande de valence du composé *SrCuO<sub>2</sub>*, la bande très dispersive en V correspond à la dispersion des holons entre 0 et -2 eV, indiquées par les lignes en tirets rouges. Les bandes dispersives, superposées en rouge, sont celles calculées par Popovic *et al.*, [211] (c) Calculs théoriques de la structure de bandes de *SrCuO<sub>2</sub>* rapportés par Z. Popovic *et al.*, [211].  $Y : (\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{2\pi}{b}, 0)$ ,  $\Gamma (0, 0, 0)$ ,  $Z(0, 0, \frac{\pi}{c})$ ,  $T : (\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ ,  $(0, \frac{2\pi}{b}, \frac{2\pi}{c})$ .



**Figure 6.9** (a) Structure électronique du composé  $Sr_2CuO_3$  orienté dans la direction des chaînes de spins ( $k_y //$  axe b), entre  $E_L = [0, 22]eV$ , mesurée à  $h\nu = 57eV$  et 200K en polarisations horizontale. La cartographie inclut les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5eV$ , indiqués par le rectangle en tirets blancs. (b) Zoom sur la bande de valence du composé  $Sr_2CuO_3$ , la bande très dispersives en V correspond à la dispersion des holons entre 0 et -2 eV. Les bandes dispersives superposées en rouge sont celles calculées par Rosner *et al.*, [54]. (c) Calculs théoriques de la structure de bandes de  $Sr_2CuO_3$  rapportés par H. Rosner *et al.*, [54], les moments sont exprimé en unités de  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$ .

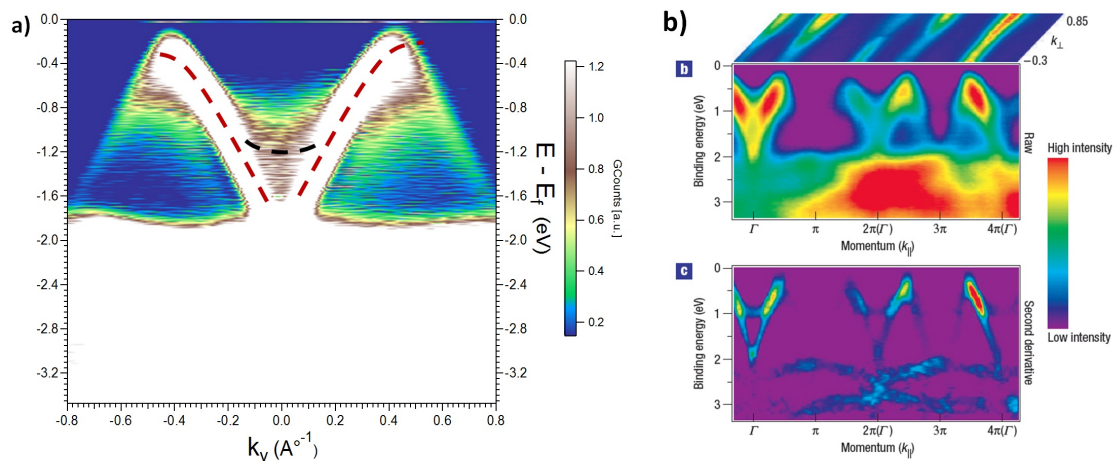
Trois bandes principales sont mises en évidence dans *SrCuO<sub>2</sub>* à des énergies de liaison de  $\sim 1.9$  eV, 3.5 eV et 5 eV en bon accord avec les calculs de Popovic *et al.*, [211]. Dans le cas de *Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>*, on distingue également trois bandes positionnées à  $\sim 1.5$  eV, 3 eV et 6 eV, qualitativement en accord avec les calculs de Rosner *et al.*, [54].

Notons que l'échelle d'énergie de l'ensemble des spectres a été ajustée à l'énergie de liaison du niveau du Sr4p déterminée dans le composé *Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>*. La structure cristalline de ce dernier étant différente de son composé parent à double chaînes de spins, un léger décalage des bandes en termes d'énergie de liaison n'est pas exclu. Néanmoins, les amplitudes des dispersions de holons observées par Kim *et al.*, [94] Fujisawa *et al.*, [120] et Koitzsch *et al.*, [222] sont très proches de celles que nous rapportons, avec des mesures réalisées à, respectivement, 85eV, 21.2eV et 100eV. Fujisawa *et al.*, [120] ont repéré le niveau de Fermi de *SrCuO<sub>2</sub>* par rapport à un film d'or déposé sur l'échantillon. Par ailleurs, Koitzsch *et al.*, [222] mettent en évidence une dépendance de l'amplitude de la dispersion de holon, qui croît à mesure que l'énergie de l'excitation lumineuse augmente. Les auteurs démontrent que la détermination de cette amplitude devient plus précise dans le cas d'une énergie de photons importante, et peut donc varier d'une mesure à l'autre selon l'énergie de photons utilisée.

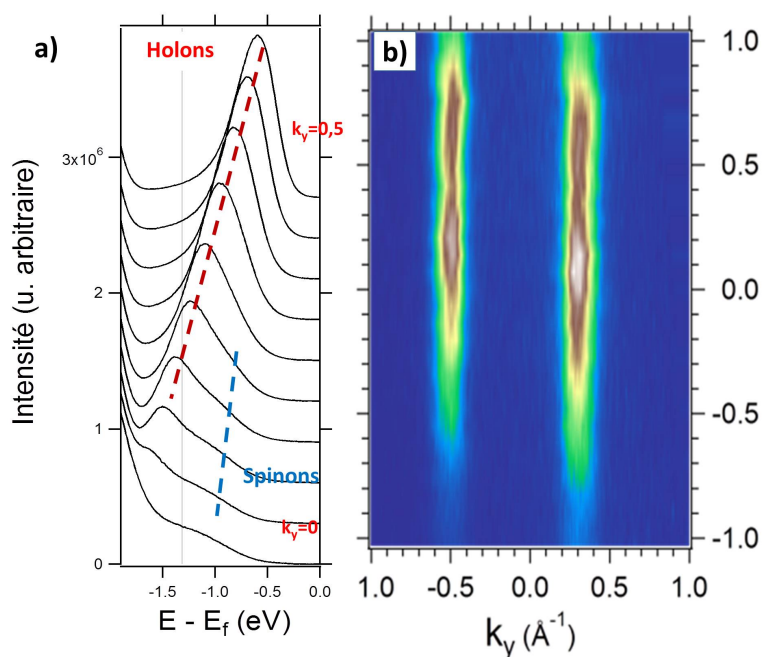
La figure 6.10.a montre un zoom sur la dispersion de holon dans le composé *SrCuO<sub>2</sub>* après traitement de la carte  $(E_l, k)$ , donnée sur la figure 6.8.b, par une dérivée seconde. Le traitement des données par une dérivée seconde permet d'exacerber les intensités des structures discrètes. Suite à cette opération, nous faisons apparaître une bande entre les branches de la dispersion des holons, la bande de spinons. Notons que la séparation entre les deux bandes se produit à  $k_y \sim \pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ . A ce point, une diminution de l'intensité de la branche du holon est également constatée (*cf.* Fig. 6.8.b). La dispersion des spinons est observée dans le domaine  $[-0.3, 0.3] \text{ \AA}^{-1}$ . Au-delà des bornes de cet intervalle, elle se confond de nouveau avec la dispersion du holon. La même propriété est mise en évidence dans le composé parent *Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>* (*cf.* Fig. 6.12). Les courbes de distribution en énergie du composé *SrCuO<sub>2</sub>* données sur la figure 6.11.a montrent clairement l'apparition d'une structure (bande) au pied du pic associé à la bande de holon entre  $k_y = 0.5$  et  $0 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette structure se développe en pic, on a alors deux pics distincts associés aux deux dispersions entre  $k_y = [\pm 0.3, 0] \text{ \AA}^{-1}$ . A  $\Gamma$ , seule la bande de spinon est observable au-delà de la bande de valence, puis les dispersions des deux quasi-particules se combinent de nouveau. Les deux dispersions sont symétriques par rapport à  $\Gamma$ .

La figure 6.11.b montre la cartographie obtenue à énergie constante, au sommet des branches de la dispersion du holon. Celle-ci a été obtenue en concaténant les scans réalisés entre  $\theta = [-15, 15]^\circ$ . La carte fait apparaître deux bandes parallèles non-dispersives suivant  $k_x$  attestant de la quasi-unidimensionnalité de nos matériaux, comme ceci est rapporté par Kim *et al.*, [94] dans le même composé.

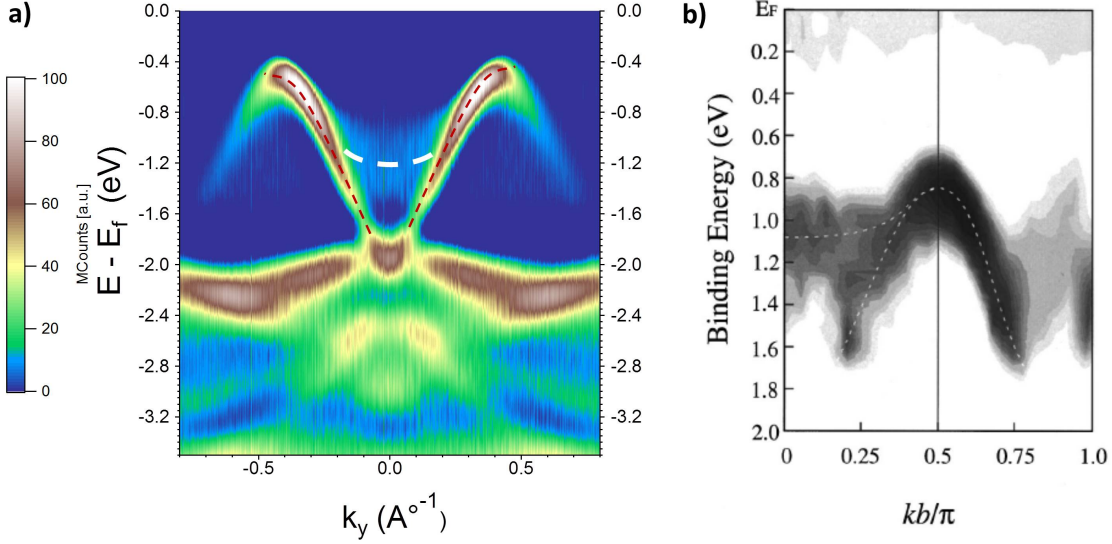




**Figure 6.10** (a) Dérivée seconde de la cartographie  $(E,k)$  du composé  $SrCuO_2$  mesuré parallèlement aux chaînes de spins à  $h\nu = 57\text{eV}$ , au niveau de Fermi faisant apparaître une bande diffuse (tirets noirs) en intensité à  $-1.2\text{eV}$  associée à la propagation des spinons. Les lignes en tirets rouges indiquent la dispersion du holon. (b) Résultats obtenus par Kim *et al.*, sur le même composé avec une énergie de photons incidents  $h\nu = 85\text{eV}$ . La figure en bas (annotée c par les auteurs) montre le résultat de la dérivée seconde sur la structure de bande au niveau de Fermi mettant en évidence la même bande de spinons à  $1\text{eV}$ .



**Figure 6.11** (a) Courbes de distribution en énergie entre  $k_y = 0.5$  et  $k_y = 0$  pour  $E_L = [-2,0]\text{eV}$  montrant la dispersion du pic de la bande de holon et le développement de la bande de spinons dans  $SrCuO_2$ . (b) Carte de distribution en moments (à énergie constante  $E - E_f = 0\text{eV}$ ) obtenue au sommet de la dispersion du holon. Cette carte montre deux plaquettes parallèles ne dispersant pas suivant  $k_x$  attestant de l'unidimensionnalité du système  $SrCuO_2$ .



**Figure 6.12** (a) Dérivée seconde de la cartographie (E,k) du composé *Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>* mesuré parallèlement aux chaînes de spins à  $h\nu = 57\text{eV}$ , au niveau de Fermi faisant apparaître une bande diffuse en intensité à  $-1.2\text{ eV}$  associée à la propagation des spinons (Tirets blancs). Les lignes en tirets rouges indiquent la dispersion des holons. (b) Résultats obtenus par Fujisawa et al., sur le même composé avec une énergie de photons incidents  $h\nu = 21.2\text{eV}$ . La figure montre le résultat de la dérivée seconde sur la structure de bande au niveau de Fermi mettant en évidence la même bande de spinons à  $1.1\text{ eV}$ .

### 6.3.2 Extraction des paramètres $J_{AF}$ et $t$ à partir des bandes de spinons et de holons

*SrCuO<sub>2</sub>* et *Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>* étant des systèmes à électrons fortement corrélés, ils sont bien décrits par le modèle d'Hubbard (voir équation 1.9 du chapitre I) [51, 52]. Cependant, durant une expérience ARPES, le photon arrache un électron au système en le portant hors de la configuration électronique des orbitales à moitié remplies. Nous nous retrouvons alors dans le cas d'un isolant 1D antiferromagnétique dopé en trous ; ces trous représentant des sites non-magnétiques. Un modèle dérivé de celui d'Hubbard appelée modèle t-J est alors utilisé pour la description du système [223, 224]. Ce modèle a initialement été employé pour la description de cuprates supraconducteurs 1D antiferromagnétiques, lorsqu'ils sont dopés en trous. L'Hamiltonien donné par l'équation 1.9 devient :

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}) + J_{AF} \sum_{i=1}^N (\vec{S}_i \vec{S}_j - \frac{n_i n_j}{4}) \quad (6.21)$$

où :

$J_{AF}$  : Interaction de superéchange antiferromagnétique au sein des chaînes,

$n_{i,j}$  : Nombre d'électrons sur un site  $i$  ou  $j$ . Dans le cas de la chaîne de spin  $1/2$ , ce paramètre vaut 1,

$\vec{S}_{i,j}$  : Spin porté par l'électron sur le site  $i$  ou  $j$ . Dans notre cas, les spins étant tous équivalents,

nous aurons  $\vec{S}_i \vec{S}_j = \vec{S}_i \vec{S}_i = S_i(S_i + 1)$ .

Dans les systèmes  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , la vitesse de dispersion des deux quasi-particules de spinon et holon étant différentes, la largeur de bande associée à la propagation des quasi-particules magnétiques, les spinons, est d'un ordre de grandeur inférieure à celle des holons. La relation de dispersion  $E(k)$  des deux bandes est obtenue à partir du modèle t-J (éq 6.21), avec :

$$E_{spinons}(k) = \frac{\pi J_{AF} |\sin(k - \pi/2)|}{2} \quad (|k| \leq \pi/2) \quad (6.22)$$

$$E_{Holon}(k) = 2t \cos(k \pm \pi/2) \quad (6.23)$$

Le moment électronique étant exprimé en  $\text{Å}^{-1}$  sur nos courbes, le *fit* a été en pratique réalisé en multipliant  $k$  dans les deux expressions 6.22 et 6.23 par le paramètre de maille dans la direction des chaînes de spins, avec  $b_{Sr_2CuO_3} = c_{SrCuO_2} = 3.91 \text{Å}$ .

Ces deux expressions ont été utilisées pour la réalisation des *fits* des dispersions de spinons et holons dans les composés purs. Les paramètres résultants sont donnés sur le tableau 6.2.

Contrairement à la diffusion inélastique de neutrons, l'ARPES permet de sonder des excitations à un électron. Ainsi, au lieu d'observer un continuum à deux spinons  $\Delta S = 1$ , cas de la diffusion de neutrons, l'ARPES permet de mesurer la relation de dispersion d'un seul spinon.  $\Delta S = \frac{1}{2}$  donnée par l'équation 6.22. Cette dispersion est centrée à  $k = \Gamma$  au lieu  $q = \pi$ , centre de zone antiferromagnétique sur le continuum à deux spinons déterminé par diffusion de neutrons, du fait que l'ARPES n'est pas sensible au spin de l'électron.

Les paramètres  $J_{AF}$  et  $t$  obtenus sont proches de ceux rapportés dans la littérature, soit  $J_{AF} = 0.3 eV$  et  $t = 0.55 eV$ , pour  $Sr_2CuO_3$ . La valeur de  $J_{AF}$  dans le composé  $SrCuO_2$  est comparable à celles extraites des mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique présentées à la section 4.1.1.2, ainsi qu'à la valeur attendue à partir des mesures rapportées dans la littérature [11, 84, 13, 94], soit  $J_{AF} = 0.2 eV$ . Nous obtenons  $t = 0.65, eV$ , pour la constante de saut contre  $0.7 eV$  pour  $h\nu = 100 eV$  dans [222]. L'écart observé pour  $t$  provient probablement des différentes valeurs des énergies de photons utilisées lors de ces études, comme cela a été abordé précédemment.

#### 6.4 Mesures sur les composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ dopés, sur le site du $Cu^{2+}$ , par un élément non-magnétique

Nos mesures ARPES sur les composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ , avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x = 0.01, 0.02$ . avaient pour but principal de sonder l'évolution de la séparation spin-charge en présence d'un dopant.

L'ensemble des mesures réalisées jusqu'à présent dans les matériaux dopés ayant montré que les dopants de  $S=0$  au sein des deux systèmes à chaînes de spins ont pour effet de rompre les chaînes de spins en segments de longueurs finies, l'objectif de l'étude est donc plus précisément de sonder cet effet de taille finie sur les propagations des quasi-particules de spinons et holons au sein des composés dopés.

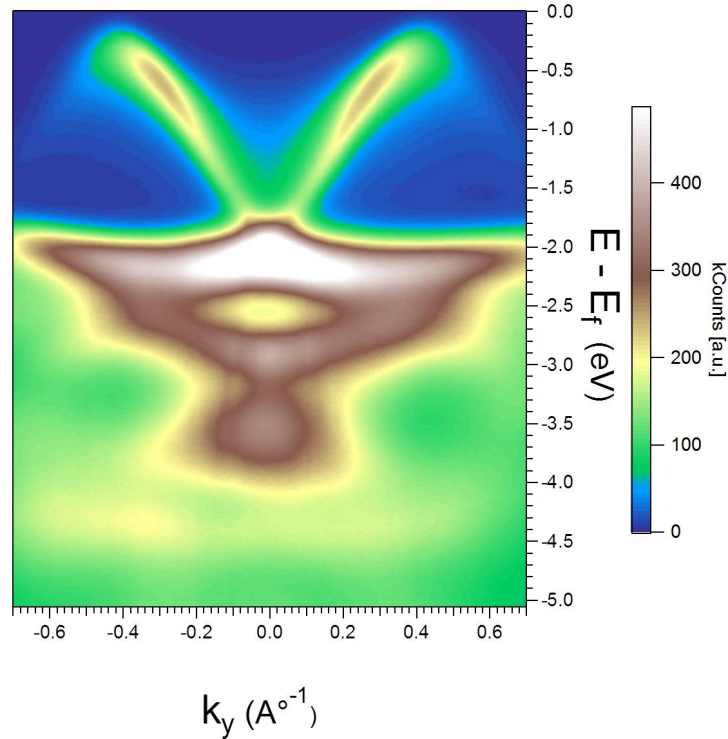
En effet, les mesures de diffusion inélastique de neutrons, présentées au chapitre V, et rapportées par [13, 180, 14] ont montré que le dopage par une impureté de  $S=0$  conduisait systématiquement en l'ouverture d'un pseudogap de spin, dans la partie à basse-énergie du spectre d'excitation magnétique de ces matériaux; les spinons étant confinés par les dopants sur la longueur du segment de chaîne. De plus, *Simutis et al.*, montrent que le pseudogap de spin, dans le composé  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$ , vaut 8 meV à  $T=6K$ , et que l'élévation de la température jusqu'à 250 K ne permet pas de totalement combler ce gap en densité d'états de spinons [14]. Ces mêmes auteurs montrent que l'amplitude du pseudogap de spin est directement proportionnelle à la quantité d'éléments étrangers (Eq 5.38) au sein des chaînes.

D'autre part, la dispersion des spinons étant dépendante de la constante d'interaction de superéchange  $J_{AF}$ , (*cf.* Eq. 6.22), nous avons pu montrer, par les mesures de susceptibilité magnétique, que ce dernier paramètre diminuait lors de l'insertion de dopants non-magnétiques dans les chaînes, suite à la rupture locale de l'interaction de superéchange au voisinage direct des dopants de  $S = 0$ , qui est à l'origine de la segmentation des chaînes de spins. Le même résultat est constaté, de manière systématique dans tous les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  traités dans la littérature, et dopés avec des impuretés de spin  $S=0$  [107, 180, 13, 103, 14].

Ces résultats ont motivé notre étude, du fait que la bande de spinon peut être sondée par ARPES. Les conséquences de la substitution discutées aux chapitres précédents, et mises en évidence par d'autres techniques pourraient être corroborées par les mesures des spectres ARPES des composés substitués.

Les résultats des mesures réalisées sur les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  dopés sur le site du  $Cu^{2+}$ , par une impureté non-magnétique, sont comparables et peuvent être consultés à l'annexe 9. Un exemple de spectres obtenus est donné pour le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  sur la figure 6.13. Les cartes de distribution de moments électroniques, réalisées au sommet de la branche de holon montrent, comme dans le cas du composé pur, la quasi-unidimensionnalité des systèmes dopés (voir Annexe 9).

L'influence attendue du pseudogap de spin serait de déplacer la bande de spinon vers des énergies de liaison plus grandes, du fait que l'excitation d'un spinon requerrait une énergie supplémentaire. Ce déplacement en énergie est attendu soit au point à haute symétrie  $\Gamma$  ou au point de la séparation spin-charge  $k_y \sim \pm 0.3\text{\AA}^{-1}$ , limite inférieure de la bande de spinons. Évidemment, tout impact sur la bande de spinon implique un impact direct sur le processus de séparation spin-charge. Les deux mécanismes de propagation des spinon et holon, mis en évidence par photoémission sont liés. En effet, si la position de la bande de



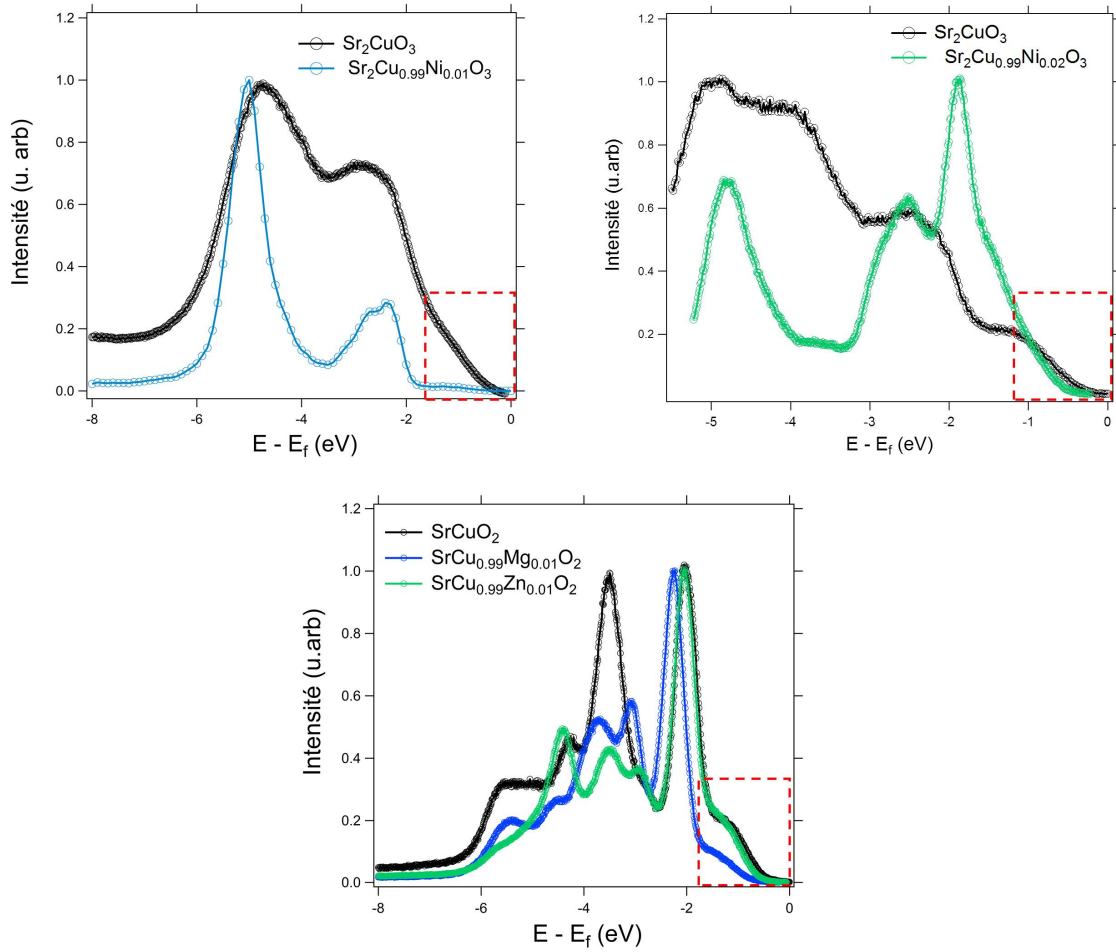
**Figure 6.13** Bande de valence du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ . Mesure réalisée à  $h\nu = 57eV$  à 200K avec une polarisation de photons horizontale.

spinon se déplace vers des énergies de liaison plus grandes, cela suppose qu'il faudrait fournir plus d'énergie afin d'induire le mécanisme de séparation spin-charge et par conséquent, pour exciter un photoélectron. Une telle observation signifierait, au sens strict, que le dopage rend les matériaux plus isolants.

Par ailleurs, l'influence de la diminution du paramètre  $J_{AF}$  se traduirait par une diminution de l'amplitude de la dispersion du spinon et/ou un changement de la forme de celle-ci.

Pour explorer ces différentes possibilités, nous avons déterminé les positions en énergie de la bande de spinon au point  $\Gamma$  où seule la contribution magnétique est observable. Les résultats de nos *fits* sont donnés dans le tableau 6.1 et la superposition des EDC's correspondantes sur la figure 6.14. Toutes les EDC's ont été normalisées à la position en énergie et intensité du pic du Sr (4p). Les différences d'intensités relatives, dans la bande valence, proviennent d'orientations légèrement différentes des échantillons.

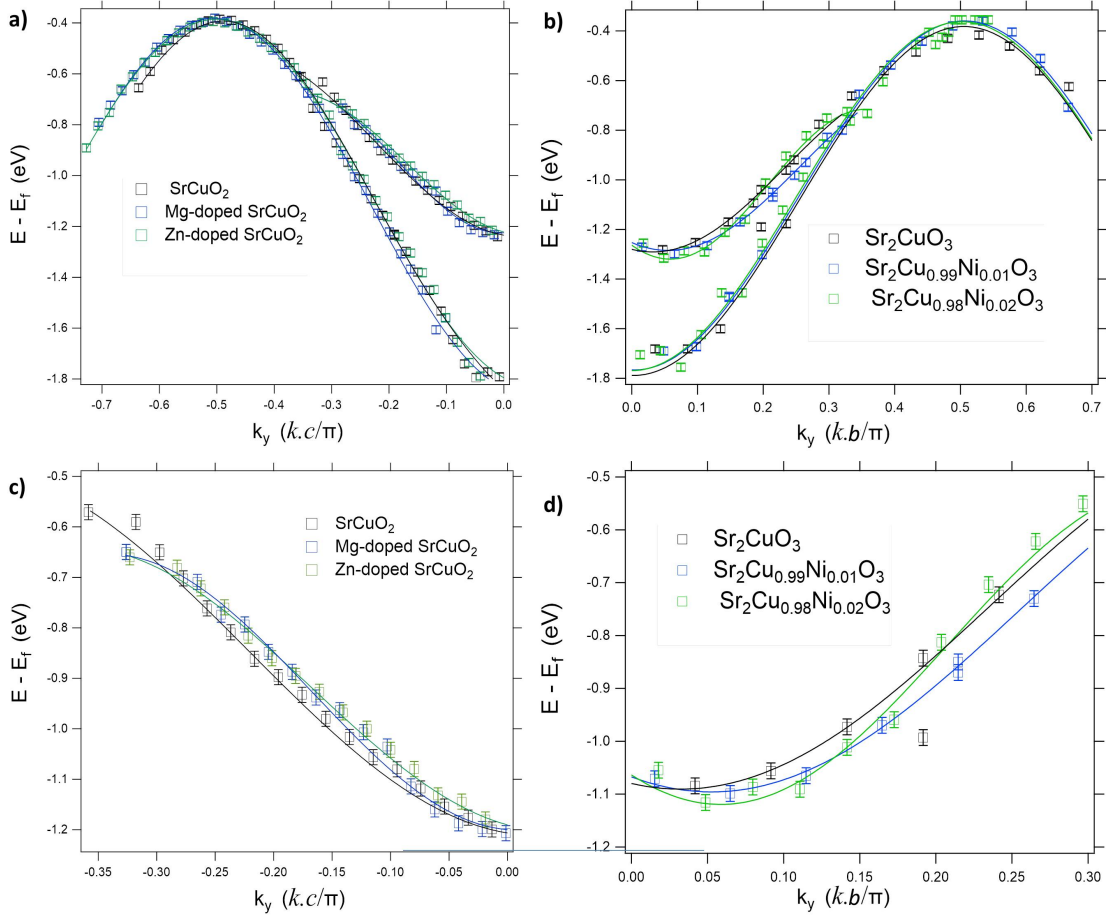
Nous avons réalisé le *fit* des dispersions de quasi-particules par le modèle t-J d'Hubbard, voir éq 6.22 et 6.23, et extrait les paramètres  $t$  et  $J_{AF}$ . Les *fits* résultants sont représentés sur les figures 6.15.a et 6.15.b et les paramètres correspondants donnés dans le tableau 6.2



**Figure 6.14** Comparaison des courbes de distribution en énergie à  $\Gamma$  entre les composés : (a)  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$  à 300K (b)  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$  à 200K et (c)  $SrCuO_2$  et  $Sr_2Cu_{0.99}M_{0.01}O_2$  à 200K avec  $M = Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  à 200K. Les rectangles en tirets rouges indiquent la position de la bande de spinons.

Composé	Température de mesure (K)	Énergies de liaison spinons (eV)
$SrCuO_2$	200	$1.211 \pm 0.04$
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	200	$1.246 \pm 0.07$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	200	$1.254 \pm 0.02$
$Sr_2CuO_3$	200	$1.103 \pm 0.09$
$Sr_2CuO_3$	300	$1.034 \pm 0.21$
$Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$	300	$0.995 \pm 0.03$
$Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$	200	$1.222 \pm 0.02$

**Table 6.1** Énergies de liaison  $E_L$  des bandes de spinons, extraites des courbes de distribution en énergie à  $\Gamma$  pour les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ,  $Sr_2CuO_3$ , et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$  aux températures de mesures correspondants.



**Figure 6.15** (a), (b) *Fits* résultants des dispersions des bandes de spinons et holons dans les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ,  $Sr_2CuO_3$ , et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$  par les relations de dispersions données par le modèle t-J d'Hubbard. (c), (d) Zoom sur le *fit* des bandes de spinons des composés précédents. Les barres d'erreurs correspondent à la somme de la barre d'erreur donnée par le *fit* et de la résolution instrumentale  $\sim 16meV$ .

Composé	Température (K)	t (eV)	$J_{AF}$ (eV) ARPES	$J_{AF}$ (eV) Susceptibilité magnétique
$SrCuO_2$	200	$0.63 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.04$	$0.17 \pm 0.02$
$SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	200	$0.67 \pm 0.06$	$0.15 \pm 0.04$	$0.16 \pm 0.02$
$SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$	200	$0.62 \pm 0.03$	$0.16 \pm 0.04$	$0.16 \pm 0.02$
$Sr_2CuO_3$	200	$0.60 \pm 0.06$	$0.34 \pm 0.04$	$0.21 \pm 0.02$
$Sr_2CuO_3$	300	$0.65 \pm 0.06$	$0.36 \pm 0.04$	
$Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$	300	$0.55 \pm 0.05$	$0.23 \pm 0.07$	$0.15 \pm 0.02$
$Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$	200	$0.53 \pm 0.03$	$0.19 \pm 0.04$	$0.15 \pm 0.02$

**Table 6.2** Paramètres t et  $J_{AF}$  résultant des *fits* des dispersions de holons et spinons par le modèle t-J d'Hubbard, pour les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ,  $Sr_2CuO_3$ , et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x=0.01$  ou  $0.02$  aux températures de mesures correspondants. Les valeurs de  $J_{AF}$  extraites des mesures *ARPES* sont comparées à celles obtenues par les mesures de susceptibilité magnétique.

Dans la suite, les mesures relatives au composé  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$ , réalisées à  $T=300K$ , seront

comparées avec celles réalisées sur le composé pur  $Sr_2CuO_3$ , à la même température.

— **Discussion**

Nos résultats montrent que la séparation spin-charge demeure présente dans tous les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  dopés par une impureté de  $S=0$ . Les structures de bandes des composés substitués sont similaires à celles des composés purs et ne présentent aucune structure (bande) supplémentaire. Les différences d'intensités relatives observées sur les EDC's (Fig. 6.14) sont dues à de légers écarts de l'orientation à l'axe des chaînes de spins des monocristaux.

- Fits de la bande des spinons à  $\Gamma$  dans les composés purs et substitués

Les résultats extraits des *fits* de la position de la bande de spinons révèlent des positions en énergie comparables pour cette bande, dans tous les composés purs et dopés. Ceci peut également être constaté sur les EDC's sur la figure 6.14, où nous pouvons observer que les bandes de spinons à  $\Gamma$  se superposent. Ces résultats montrent que, du point de vue de nos mesures ARPES, la substitution n'a aucun impact sur la bande de spinons, ou tout du moins à  $\Gamma$ .

Par ailleurs, si les changements attendus ne se produisent pas à  $\Gamma$ , cela signifie peut être qu'ils surviennent ailleurs, plus précisément, au point où la séparation spin-charge a lieu, à  $k_y \sim \pm 0.3\text{\AA}^{-1}$ . Néanmoins, la détermination précise du point de décrochement de la bande de spinon, à la séparation spin-charge n'étant pas aisée, nous ne pouvons, à ce stade de l'étude, pas conclure sur l'influence du pseudogap de spin sur la bande des spinons.

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons et de résonance magnétique nucléaire ayant cependant démontré l'existence du pseudogap de spins, une autre raison pour laquelle nos mesures ARPES ne nous permettent pas de mettre en évidence un tel comportement vient probablement de la limitation par la résolution instrumentale énergétique de la mesure. En effet, la résolution en énergie lors des expériences de neutrons étant de  $\sim 1\text{meV}$ , nous nous retrouvons, dans le cas de l'ARPES, avec une résolution de  $\sim 15\text{meV}$  supérieure à l'amplitude des gaps de spins observés dans nos matériaux dopés à hauteur de 1%. Dans le cas du composé  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$ , la valeur du pseudogap attendue, en supposant la proportionnalité directe entre taux de substitution et amplitude du pseudogap, est de deux fois celle rapportée dans le matériau  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$ [14], soit  $\sim 16\text{meV}$ . Une signature mesurable du pseudogap de spin dans ce dernier composé aurait alors été attendue. L'absence de changement de la position de la bande de spinons, mesurée à  $\Gamma$  par ARPES, dans  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$ , proviendrait alors d'un taux de dopage effectif plus faible au sein de la partie du cristal mesuré, toujours dans l'hypothèse que le pseudogap est proportionnel au taux de dopage, du fait qu'un taux de dopage, même de 1.9% donnerait une valeur de pseudogap dont les effets seraient occultés par la résolution de la mesure.

- Constantes de couplage antiferromagnétique  $J_{AF}$  et de saut électronique  $t$

En supposant que les positions des bandes de spinons restent inchangées à  $\Gamma$ , et que les changements attendus se produisent effectivement à la séparation spin-charge, intéressons-



nous aux valeurs de  $t$  et  $J_{AF}$  extraites des *fits* par les équations 6.22 et 6.23 et qui renseignent sur l'amplitude des bandes respectives des spinons et des holons.

Nos traitements de données ne révèlent pas d'évolution des deux paramètres  $J_{AF}$  et  $t$ , suite à la substitution, ni en fonction du taux de dopage, 1 ou 2 %, dans  $Sr_2CuO_3$  ni en fonction du rayons ionique du dopant utilisé,  $Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  dans le cas de  $SrCuO_2$ . Néanmoins, les mesures magnétiques démontrant l'existence d'une telle évolution de  $J_{AF}$ . La raison pour laquelle celle-ci n'est pas mise en évidence est très certainement liée à une résolution instrumentale limitée ou à un taux de dopage insuffisant pour induire une variation de ces paramètres sur les deux bandes mesurées.

La diminution observée de  $J_{AF}$  par d'autres sondes expérimentales, dans les composés dopés (cf. Tab 6.15), constitue tout de même une indication de la diminution des corrélations électroniques du système. Toutefois, la substitution par les impuretés précédentes, présentant des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  pleines, cas du dopage par du  $Mg^{2+}(2p^6)$  ou  $Zn^{2+}(3d^{10})$ , ou des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  vides, cas du dopage par du  $Ni^{2+}(3d^8)$ , tend à déplacer le système de la configuration d'orbitales demi-remplies. Nous nous attendons alors à une diminution des répulsions électroniques Coulombiennes inter-sites, autorisant localement le saut d'un électron vers un site voisin. Dans une telle situation, le dopage par des impuretés non-magnétiques tendrait à faciliter le transfert d'électrons d'un site à l'autre, plutôt que de le rendre "plus isolant" comme cela a été énoncé plus haut. Un tel résultat devrait, cependant, se traduire par une augmentation de largeur de bande du holon  $t$  qui n'est pas visible sur nos résultats, soit dû à l'absence d'un tel processus ou à un taux de dopage trop faible pour provoquer les changements escomptés.

Toutefois, si ce mécanisme se trouve vérifié par l'étude de matériaux avec des taux de substitution plus grands, cela signifierait que l'influence du dopage par une impureté de spin  $S=0$  n'est pas le même pour les deux types de quasi-particules. En effet, alors que les dopants non-magnétiques entravent la propagation des spinons et donnent lieu à des ouvertures de pseudogap de spins et une diminution des constantes de couplages  $J_{AF}$ , celles-ci auraient l'effet inverse sur les quasi-particules de holons en en promouvant la propagation. Cet effet dual, s'il est avéré, traduirait un découplage total des degrés de liberté du spin et de la charge exacerbé par la présence d'un dopant, en raison de la segmentation des chaînes de spins. A ce stade des résultats, cette description des systèmes dopés demeure hypothétique et requiert l'étude de composés avec des taux de substitution plus importants, bien que les évolutions mises en évidence de  $J_{AF}$  et du spectre d'excitations magnétiques constituent déjà une indication en faveur d'un tel scénario.

## 6.5 Conclusion et perspectives

Les mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle, réalisées sur nos composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ , et  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x = 0.01, 0.02$ , à  $\Gamma$ , nous ont permis d'étudier la séparation spin-charge rapportée dans les

deux composés à chaînes de spins purs, et de sonder l'effet d'un dopant non-magnétique sur celle-ci, dans les composés dopés.

Cette étude exploratoire nous a permis de démontrer la reproductibilité des résultats, jusqu'ici, rapportés dans la littérature pour les composés purs. En effet, les structures de bandes mesurées pour  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ , dans le cadre de ce travail de thèse, révèlent un bon accord avec les structures électroniques calculées, au niveau de Fermi, et celles mesurées par ARPES. De plus, nos mesures nous ont permis de mettre en évidence la séparation spin-charge, dans les matériaux à simple et double chaînes de spins, avec des énergies de photons incidents de 57 eV. Celle-ci donne lieu à deux bandes distinctes associées aux propagations des quasi-particules de spinon et de holon, comme cela est prédit par le modèle de Tomonaga-Luttinger dans les liquides de spins quantiques.

L'unidimensionnalité de l'ensemble des matériaux a également été vérifiée, celle-ci est conservée lors de la substitution. Les mesures réalisées sur les composés purs nous ont permis de constituer une référence afin de permettre la comparaison quantitative des résultats obtenus dans les composés dopés. Les mesures réalisées sur l'ensemble des composés substitués n'ont révélé aucune évolution de la structure de bande en comparaison avec les composés purs correspondants.

Les paramètres  $J_{AF}$  et  $t$  extraits des *fits* des dispersions des quasi-particules, correspondants aux largeurs de bandes respectives des spinons et des holons, révèlent un bon accord avec les paramètres extraits par d'autres techniques expérimentales, telles que la diffusion inélastique de neutron, les mesures de susceptibilité magnétique ou encore les mesures de chaleur spécifique rapportés dans la littérature ou mesurés dans le présent travail.

La position en énergie de la bande de spinon a été extraite à  $\Gamma$ , pour l'ensemble des composés purs et dopés et ne montrent pas l'évolution attendue suite à l'ouverture du pseudogap de spins.

Les valeurs de  $t$  et  $J_{AF}$  extraites pour les composés  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x = 0.01, 0.02$  n'ont pas non plus permis de mettre en évidence un quelconque changement de ces paramètres en comparaison avec les composés purs, bien que des évolutions de l'intégrale de recouvrement de superéchange ait été démontrée par d'autres techniques. Finalement, l'absence d'impact de la segmentation de chaînes sur la structure électronique des composés étudiés est très probablement due à la limitation par la résolution instrumentale et/ou un taux de dopage trop faible pour induire des variations mesurables de celle-ci. Pour cela, l'étude de composés dopés avec des taux d'impuretés plus importants peut se révéler intéressante étant donné la relation directe entre la quantité de dopants et les conséquences observées sur les propriétés physiques du système (pseudogap de spin, suppression de la conduction thermique magnétique, changement des couplages antiferromagnétique au sein des chaînes de spins). De plus, les gammes d'énergies sondées en ARPES sont larges, relativement à la diffusion inélastique de neutrons. La mise en évidence des mêmes changements

requiert alors d'avoir une résolution expérimentale plus grande en jouant, par exemple, sur la taille des fentes et les énergies de passage des électrons de l'analyseur.

En perspective, l'étude de composés dopés avec des éléments de valence mixte tel que le  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  serait intéressant afin de sonder la dynamique des quasi-particules de holon et de déterminer la largeur de bande de ce dernier, suite à l'injection de charges au sein des chaînes, ions  $Cu^+$ . Une telle étude pourrait apporter des éléments déterminants à l'interprétation des résultats issus des mesures de conduction thermique en définissant le rôle des trous/charges dans les processus de diffusion des spinons et des phonons.

Enfin, une fois de plus, ces mesures montrent que le composé à double chaîne de spins se comporte en tout point comme son composé parent  $Sr_2CuO_3$  à simples chaînes de spins . Cela suggère, comme dans le cas des études menées par magnétométrie ou diffusion inélastique de neutrons, que l'interaction ferromagnétique inter-chaînes au sein des doubles chaînes, dans  $SrCuO_2$  n'a pas d'impact mesurable sur la propagation des excitations de spinons et de holons au sein de ce composé.



# Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude des mécanismes d'interactions entre les quasi-particules de spinons, de phonons, et les défauts afin d'élucider leurs rôles dans la détermination des propriétés de conduction thermique des composés à chaînes de spins  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . Pour ce faire, nous avons étudié une série de composés dopés à 1% par des ions non-magnétiques ( $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$ ) sur le site du  $Cu^{2+}$ , ou par des éléments de valences différentes ( $La^{3+}$  ou  $K^+$ ) sur le site du  $Sr^{2+}$ . Dans le cas du dopage sur le site du  $Sr^{2+}$ , nous nous attendons, au sein des chaînes de spins, à la création d'une valence mixte  $Cu^{2+}/Cu^+(S = 0)$  lors du dopage par du  $La^{3+}$  et,  $Cu^{2+}/Cu^{3+}(S = 0)$  lors du dopage par du  $K^+$ . Les propriétés physiques des deux cuprates 1D  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  étant fortement anisotropes, leurs études ne peuvent, en toute rigueur, se faire que sur des monocristaux des composés purs ou dopés. C'est pourquoi, nous avons procédé à la synthèse de l'ensemble de nos matériaux sous leur forme monocristalline.

Dans un premier temps, nous avons décrit le processus d'élaboration des monocristaux des compositions énoncées ci-haut par la méthode de fusion de la zone solvante, conduite dans un four à image. Nous avons également mentionné et décrit les nombreux paramètres qui conditionnent le succès d'une croissance cristalline, en partant de la synthèse des poudres et confection des barreaux d'alimentation jusqu'aux paramètres plus "techniques" intervenant pendant l'opération même. Nos synthèses ont abouti à des monocristaux de tailles centimétriques qui nous ont permis de les étudier par différentes techniques expérimentales notamment par diffusion de neutrons où le volume d'échantillon nécessaire est important.

Les caractérisations chimiques de tous les monocristaux, purs ou substitués, ont été réalisées au moyen de plusieurs techniques. Les analyses EDS nous ont permis de confirmer la stoechiométrie Sr :Cu du composé pur  $SrCuO_2$ . De manière générale, les mesures semi quantitatives EDS, XPS et LIBS et quantitatives ICP-AES révèlent un bon accord des taux de dopage finaux avec les taux de dopage nominaux de 1%, dans tous les composés analysés, exception faite des composés :

-  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  : où la teneur en dopant de 1% ne peut être obtenue qu'en utilisant une pastille solvante contenant initialement la même teneur en  $Zn^{2+}$  ,

-  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  : où la quantité de dopant déterminée par ICP n'est que de 0.2%, dû à une répartition inhomogène du dopant au sein du monocristal où à une volatilisation de ce dernier pendant les traitements thermiques sur poudres et la croissance cristalline.

La stoechiométrie en oxygène de  $SrCuO_2$  a également été étudiée via des analyses thermogravimétriques. Les mesures montrent l'absence d'écart à la stoechiométrie en oxygène dans ce système.

Nos observations au microscope optique à lumière polarisante nous ont permis confirmer la présence d'un domaine cristallin unique et nos mesures de diffraction des rayons X nous ont permis de confirmer la pureté chimique de nos composés et de déterminer leur phase cristalline. Les mesures de diffraction de neutrons sur monocristal ont révélé une bonne qualité cristalline de nos matériaux avec des mosaïcités n'excédant pas les  $0.3^\circ$ .

Après vérification de la conservation des taux de dopages dans nos monocristaux, nous avons procédé à l'étude de leurs structures cristallines afin de confirmer que celles-ci ne pas perturbées par la présence du dopant. Cette étude est incontournable car elle permet, par la suite, de corréler les propriétés physiques résultantes, dans les matériaux substitués, à la nature du dopant et non à des distorsions structurales engendrant une modification des angles de liaison Cu-O1-Cu au sein des chaînes de spins, bien que les variations attendues pour 1% de substitution soient minimales. Pour ce faire, avons réalisé les caractérisations structurales de l'ensemble des monocristaux du composé à double chaînes de spins  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ , avec  $M = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ , et  $Sr_{0.99}R_{0.01}CuO_2$  avec  $R = La^{3+}$ ,  $K^+$  et du composé parent à simple chaînes de spins  $Sr_2CuO_3$  pur et substitué  $SrCu_{(1-x)}Ni_xO_2$ , avec  $x=0.01$  ou  $0.02$ , par diffraction des rayons X sur poudres.

Nous avons également caractérisé structurellement les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  par diffraction de neutrons sur poudres. Ces études nous ont permis de déterminer les paramètres de maille de nos composés, les positions atomiques des ions natifs et de dopants dans la structure cristalline et de mettre en évidence l'absence de variations des paramètres cristallins en présence de substituants, quelle que soit la nature de l'élément dopant. Nos résultats suggèrent donc *a priori* l'absence de variations des angles de liaisons Cu-O1-Cu au sein des chaînes de spins.

De plus, nous avons réalisé une étude approfondie de la structure cristalline du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  par diffraction de neutrons sur monocristal. Ce composé a été choisi car les changements structuraux les plus importants étaient attendus pour le cas du dopage par du  $La^{3+}$  du fait de la substitution conjuguée hors des chaînes de spins par du  $La^{3+}$  et au sein des chaînes par des ions  $Cu^+$ . Nos résultats ont corroboré l'absence de variations des paramètres structuraux de ce matériau par rapport au composé pur, mais montrent néanmoins une contraction des liaisons Cu-O2. Les affinements de structure réalisés sur les données de diffraction sur monocristal ne nous ont par permis de mettre en évidence un changement de l'angle moyen Cu-O1-Cu. Ce résultat nous permet de nous attendre à de très faibles voire

l'absence de variation des angles Cu-O1-Cu dans les composés purement substitués sur le site du  $Cu^{2+}$ , ce qui nous a permis, par la suite, de corrélérer les propriétés physiques de ces composés à la nature de l'élément étranger et non à des variations des angles de liaisons au sein des chaînes de spins.

Afin de révéler l'impact de la substitution par une impureté (dopant) non-magnétique, nous avons procédé à l'étude des propriétés magnétiques de nos matériaux. Pour ce faire, nous avons mesuré les susceptibilités magnétiques de nos monocristaux purs et substitués, dans la direction des chaînes de spins, dans le régime 1D. Nos résultats mettent en évidence une réponse systématique des deux cuprates  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$  à la segmentation des chaînes de spins par une impureté non-magnétique, en l'occurrence, une augmentation des constantes de Curie et une diminution des constantes de couplages antiferromagnétiques  $J_{AF}$ . De plus, les susceptibilités magnétiques mesurées dans  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  suggèrent que l'introduction de désordre local au sein des chaînes de spins, via un changement de géométrie au voisinage direct des ions  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  de plan carré à tétraédrique, donne lieu à une augmentation de la contribution paramagnétique de Van Vleck  $\chi_{VV}$ , à haute température.

Nous avons voulu étudier la structure magnétique des composés à double chaînes de spins  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  par diffraction de neutrons sur poudres, dans la phase magnétique ordonnée. Cependant, nos mesures ne nous ont pas permis de mettre en évidence la transition magnétique du régime 1D au régime ordonné à longue portée attendue à  $T_N = 2K$ , dans le composé pur. Ceci est dû au caractère bi-dimensionnel de la phase magnétique ordonnée et aux très faibles moments magnétiques portés par les ions  $Cu^{2+}$ , du fait de la présence de fortes fluctuations de spins au sein des chaînes. Nous nous sommes alors tournés vers des mesures de chaleur spécifique des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  afin de sonder la transition vers l'ordre magnétique. Ces mesures nous ont permis de montrer la fragilité de la mise en ordre magnétique dans le composé pur et de déduire une valeur de  $T_N$  reproductible sur tous les échantillons purs (4N) mesurés de  $2.4 K$ . L'étude de l'influence de la pureté chimique des matériaux synthétisés a révélé que la température de Néel diminuait à mesure que le taux d'impuretés ou de défauts (structuraux ou chimiques) dans la matrice du composé augmente, de même qu'elle est supprimée pour un taux de dopage de 1% par des impuretés (dopants) non-magnétiques. De même, nous montrons que l'application d'un champ magnétique a pour effet de stabiliser la phase antiferromagnétique ordonnée, grâce à la réduction des fluctuations quantiques de spins qui nuisent à la mise en ordre magnétique. La nature bi-dimensionnelle de cet ordre à longue portée a également été révélée par les mesures réalisées sous champ magnétique. Enfin, les mesures de chaleur spécifique des composés dopés suggèrent l'ouverture d'un gap de spin à basse température dans les matériaux  $SrCuO_2$  dopés par du  $Mg^{2+}$  ou du  $Zn^{2+}$ .

Nous avons également étudié l'influence du dopant sur les propriétés de conduction thermiques des matériaux  $Sr_{0.99}R_{0.01}CuO_2$  avec  $R = La^{3+}$  ou  $K^+$ . Une réduction drastique des conductions thermiques magnétique et phononique est mise en évidence dans les composés substitués en comparaison avec le composé pur. Dans le cas de  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , l'impact provoqué par le dopant est comparable aux cas où la substitution est réalisée sur le site du  $Cu^{2+}$ . Cela témoigne de la création de  $Cu^+$  au sein des chaînes de spins. Dans le cas de  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ , la substitution par du  $K^+$  produit un effet moins marqué, dû à la faible teneur en  $K^+$  des monocristaux dopés. L'insertion de dopant a en effet pour conséquence de rompre les chaînes de spins en segments de longueurs finies. Ceci réduit les libres parcours moyens des spinons et des phonons, via des interactions de type spinon (phonon)-défaut (dopant) et donc, les conductions thermiques phononique et magnétique. D'autre part, et pour la première fois, une augmentation des couplages entre les spinons et les phonons est constatée pour les deux composés. Ce changement des constantes de couplages n'a lieu que dans les cas de la substitution par un élément de valence différente  $La^{3+}$  ou  $K^+$ , et suggère la présence d'un terme d'interaction supplémentaire mettant en jeu les excitations de spins et de réseau et les charges ou trous créés au sein des chaînes de spins, par ce type de dopage, et absent dans le cas de la substitution isovalente.

Afin de comprendre la nature des mécanismes gouvernant la propagation de la chaleur dans le système à chaînes de spins  $SrCuO_2$ , nous avons procédé à l'étude des spectres d'excitations de spinons et de phonons des composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec ( $M=Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  par diffusion inélastique de neutrons. Le spectre de phonons du composé  $SrCuO_2$  n'avait jamais été traité dans la littérature auparavant.

- Les spectres d'excitations magnétiques ont été mesurés au-dessus de la température de mise en ordre magnétique. Nos résultats montrent l'ouverture systématique de pseudogaps de spins à basse énergie, dans le continuum à deux spinons, lors du dopage par une impureté de spin  $S = 0$ . Le spectre d'excitations magnétiques du composé  $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}CuO_2$ , mesuré par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, révèle également l'ouverture d'un pseudogap de spin dans ce composé d'amplitude comparable à ceux déterminés par diffusion inélastique de neutrons dans les composés  $SrCuO_2$  dopés par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $La^{3+}$ . Le pseudogap de spin étant la conséquence directe de la segmentation des chaînes de spins par le substituant, il atteste du caractère dominant des interactions de type spinon-défauts à basse énergie conduisant à la réduction notable de la conduction thermique magnétique dans la gamme de température correspondante.
- Nous montrons également que les vitesses de groupes des modes de phonons acoustiques transverses se propageant dans la direction des chaînes de spins suivant  $Q(2\ 0\ L)$  diminuent en présence d'un élément étranger. Ceci résulte de la perturbation de la propagation de ces modes par l'impureté. De plus, les interactions de type phonons-



défauts étant dominantes à basse température, il en résulte une diminution des libres parcours moyens des phonons. Il s'en suit alors une diminution des conceptions thermiques phononiques, mesurées le long des chaînes de spins.

- Par ailleurs, nous montrons l'existence d'une forte interaction de type phonon longitudinal acoustique-spinon qui semble diffuser le mode acoustique. Cette interaction est indépendante de la présence de dopants. Elle se produit à haute énergie (20 meV) témoignant du caractère dominant des interactions spinon-phonon, dans cette région du spectre de phonons. Ceci est corroboré par le fait que les conceptions thermiques mesurées dans la direction des chaînes se superposent à haute température, quelle que soit la nature du composé mesuré pur ou substitué. La conséquence de cette interaction n'est pas encore claire. Deux voies envisageables seraient la création de modes mixtes entre les spinons et les phonons ou encore des modes mixtes phonons acoustiques-phonons optiques.

Nous avons ensuite entamé l'étude du spectre associé à la propagation des spinons par spectroscopie de photoémission résolue en angle dans les composés  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$  avec  $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ , et  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x = 0.01, 0.02$ . L'objectif de notre étude était de mettre en évidence l'impact du pseudogap sur la dynamique de spin et de charge dans les composés dopés. Pour cela, nous avons mesuré la structure électronique au niveau de Fermi, qui inclut les bandes associées aux dispersions de spinons et de holons, issues de la séparation spin-charge dans ces matériaux. Notre étude exploratoire de l'impact de la substitution sur la séparation spin-charge dans les deux cuprates 1D ne nous a pas permis de révéler un effet mesurable du dopant sur la constante de couplage antiferromagnétique et la constante de saut électronique. Par conséquent, aucune variation des bandes de spinons et de holons n'a été constatée en comparaison du le composé pur, bien que les mesures de susceptibilité magnétique et diffusion inélastique de neutrons en fassent état. Ceci est dû aux faibles taux de dopage et/ou à la résolution instrumentale au moment de la mesure. Les structures de bandes mesurées et les paramètres extraits de celles-ci dans les composés purs révèlent néanmoins un bon accord avec les mesures ou calculs rapportés dans la littérature.

Enfin, notre étude fournit une vision plus claire des mécanismes microscopiques qui régissent les propriétés thermodynamiques macroscopiques du composé à chaînes de spins  $SrCuO_2$ . Nous montrons, par ailleurs, que le composé à double chaînes de spins  $SrCuO_2$  se comporte en tous points comme son composé parent à simples chaînes de spins  $Sr_2CuO_3$ , du point de vue des propriétés statiques (susceptibilité magnétique, chaleur spécifique) mais aussi dynamiques (excitations magnétiques). Ceci indique l'absence d'impact de l'interaction ferromagnétique dans la double chaîne de spins peut être négligée et que  $SrCuO_2$  peut être traité comme un composé à chaînes linéaires d'Heisenberg.

Ce travail de thèse ouvre plusieurs perspectives qui pourraient apporter les éléments manquants à la compréhension des propriétés des deux cuprates à chaînes de spins :

- La réalisation de mesures de spectroscopie d'absorption X afin de sonder les environnements locaux des dopants, notamment le  $Mg^{2+}$  et le  $Zn^{2+}$  : Ceci permettrait de répondre aux interrogations liées à la nature des sites substitués par ces éléments et d'apporter les éléments nécessaires à l'interprétation des propriétés, notamment magnétiques, de ces composés. Ces mesures permettraient également de mettre en évidence la valence mixte  $Cu^+/Cu^{2+}$  dans le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .
- L'étude complète du spectre de phonons de  $SrCuO_2$  : par la réalisation de mesures à plus haute température, permettant de sonder les interactions de types phonons-phonons, qui n'ont pas été abordées au cours de ce travail ; mais aussi par l'acquisition des spectres de phonons se propageant dans les directions perpendiculaires aux chaînes de spin. Cela permettra d'avoir une vue d'ensemble de la dynamique de réseau qui pourra ensuite être confrontée aux mesures de conductions thermiques. Ces mesures pourraient également apporter des réponses concernant la conséquence des interactions entre les spinons et les phonons.
- L'amélioration des propriétés de conduction thermique magnétique : sur ce point deux voies peuvent être envisagées. D'une part, l'étude de l'influence d'une impureté magnétique ( $S > \frac{1}{2}$ ) qui pourrait augmenter les constantes de couplage au sein des chaînes de spins et en sonder l'impact sur la dynamique de spin de ces matériaux. D'autre part, la réalisation de mesures sous pression mécanique externe, du fait que la pression chimique (par les ions  $Ca^{2+}$ ) provoque du désordre au sein des chaînes de spins. En effet, nous nous attendons à ce que le rapprochement spatial homogène des chaînes de spins augmente les constantes de couplages inter-chaînes, entraînant la stabilisation de la phase magnétique ordonnée jusqu'à des températures plus élevées. La transition phase ordonnée-1D étant "retardée" le déconfinement des spinons se produirait alors à plus haute température et aurait pour conséquence potentielle de décaler le pic de conduction thermique vers les hautes températures.
- L'étude de la structure magnétique des matériaux substitués par diffraction de neutrons sur monocristal afin de minimiser l'effet des fluctuations de spins qui entravent la mise en évidence de l'ordre magnétique.
- La réalisation de monocristaux avec des taux de substitutions plus importants afin d'induire des changements mesurables de la structure électronique de ces matériaux et d'étudier les effets du dopage par une impureté sur la séparation spin-charge mesurée par ARPES. Une autre alternative serait de répéter les mesures avec des conditions expérimentales permettant l'accès à des résolutions plus importantes.
- L'étude du cuprate à valence mixte  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  par ARPES afin de déterminer la dynamique des holons dans ce composé. Une telle étude pourrait, en effet, apporter des éléments clés à la compréhension de la nature des interactions limitant le transport de la chaleur dans ce matériau et de trancher quant à l'implication des trous/charges

dans des interactions avec des phonons et des spinons.

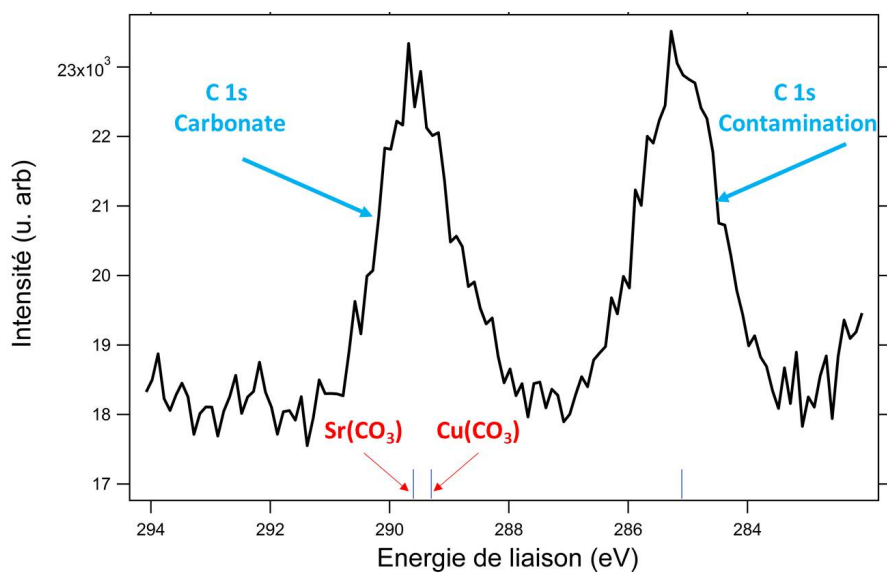
## Annexe 1

# Contamination de la surface des monocristaux $SrCuO_2$ sondée par XPS

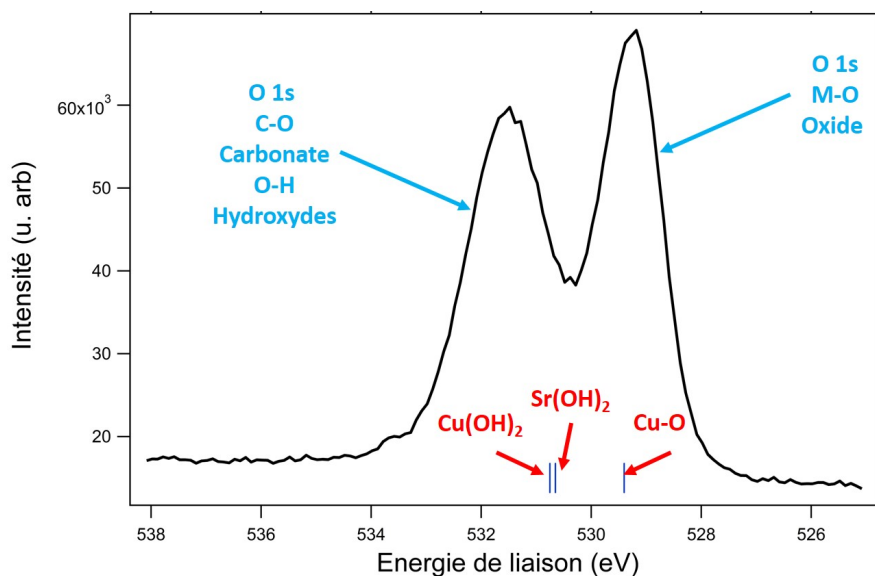
Les figures [1.1](#) et [1.2](#) montrent respectivement les spectres XPS obtenus pour les pics 1s du carbone et de l'oxygène pour un échantillon  $SrCuO_2$  clivé sous air.

Le spectre obtenu pour le C 1s présente deux pics. Le premier centré à 285 eV correspond à une contamination au carbone, le second pic centré à 289.5 eV correspond à des liaisons C-O indiquant la formation de carbonates  $Cu(CO_3)$  et  $Sr(CO_3)$  [[225](#), [226](#)].

Le spectre obtenu pour le O 1s présente également deux pics. Le premier centré à 529.3 eV correspond aux oxygènes formant une liaison Métal-Oxygène [[227](#)], le second pic centré à 531.5 eV traduit la formation de liaisons C-O dues à la carbonatation des échantillons en surface ainsi que des liaisons O-H des hydroxydes  $Sr(OH)_2$  et  $Cu(OH)_2$  [[228](#), [229](#)]



**Figure 1.1** Spectre XPS du  $C\ 1s$  obtenu pour un échantillon  $SrCuO_2$  clivé sous air. Les flèches bleues indiquent les positions du  $C\ 1s$  dû à la contamination carbone et à la formation de carbonates. Les flèches rouges indiquent les positions attendues des pics du  $C\ 1s$  pour les carbonates  $Sr(CO_3)$  et  $Cu(CO_3)$  [225, 226].



**Figure 1.2** Spectre XPS de  $O\ 1s$  obtenu pour un échantillon  $SrCuO_2$  clivé sous air. Les flèches bleues indiquent les positions des pics  $O\ 1s$  dus aux liaisons métal-oxygène M-O, liaisons C-O des carbonates et liaisons O-H des hydroxydes. Les flèches rouges indiquent les positions attendues pour le pic  $O\ 1s$  de la liaison Cu-O [227] et ceux des liaisons hydroxydes dans  $Sr(OH)_2$  et  $Cu(OH)_2$  [228, 229].

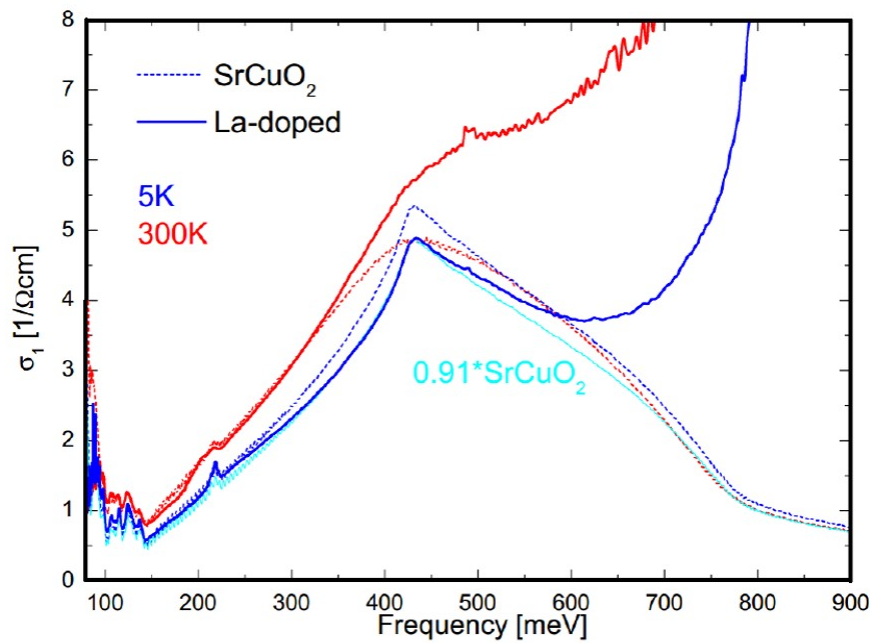
## Annexe 2

# Mesures de conductivité optique des composés $SrCuO_2$ pur et dopé par du $La^{3+}$

La figure 2.1 montre les courbes obtenues pour les mesures de conductivité optiques  $\sigma$  des composés  $SrCuO_2$  (2N) et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  (précurseurs de puretés 4N) à  $T= 5K$  et  $300K$  en fonction de la fréquence d'excitation exprimée en meV. Ces mesures ont été réalisées par G. Horn de l'IFW Dresden en collaboration avec Pr. M. Grüninger de l'Université de Cologne.

Les pics mesurés en-dessous de 140 meV sont dus à des mécanismes d'absorption à deux phonons. Le pic large centré à 430 meV est dû à des processus d'absorption à deux spinons plus un phonon [190, 230]. La conductivité optique décroît ensuite jusqu'à 800 meV. Entre 800 meV et 1.6 eV, aucune densité d'états n'est attendue.

Pour le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , nous notons une très forte augmentation de  $\sigma$  au-dessus de 800 meV, qui est davantage notable sur les mesures réalisées à 300K. Cette augmentation de  $\sigma$  est due au dopage en électrons du système du fait de l'introduction de porteurs de charges  $Cu^+$  au sein des chaînes de spins, via le dopage par du  $La^{3+}$  sur le site du  $Sr^{2+}$ .



**Figure 2.1** Conductivité optique mesurée dans deux monocristaux de compositions  $\text{SrCuO}_2$  et  $\text{Sr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{CuO}_2$ . Les courbes en bleu et en rouge correspondent aux mesures réalisées respectivement à 5K et 300K. Figure extraite de [190].

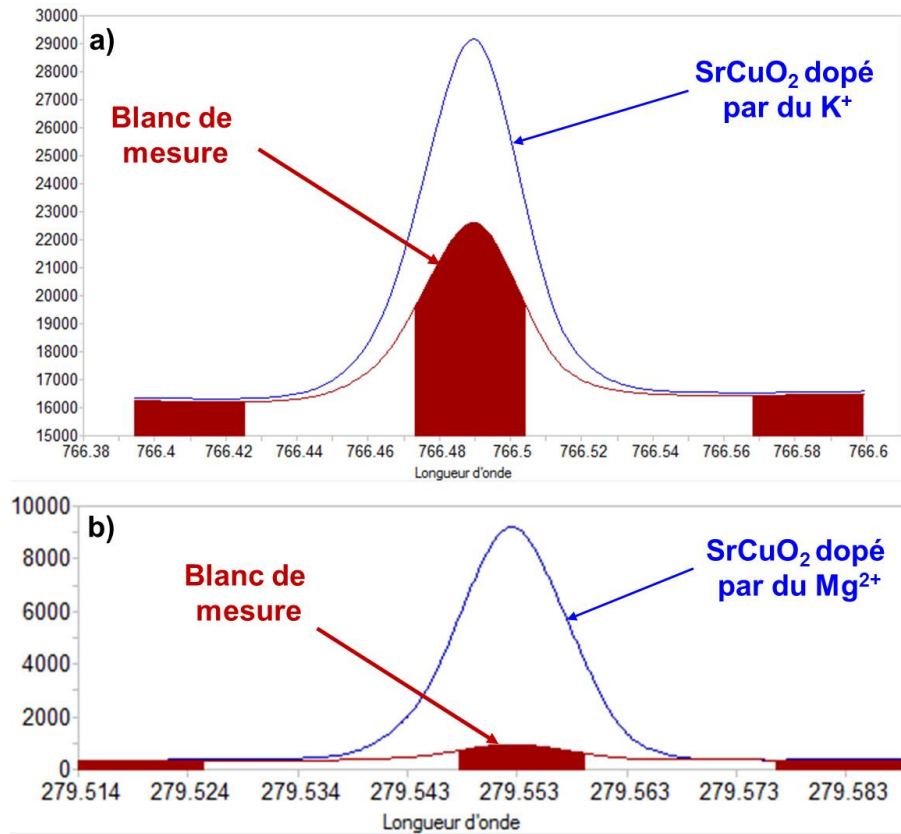
## Annexe 3

# Détermination du taux de substitution par du $K^+$ par ICP-AES

La figure 3.1.a montre les courbes obtenues pour les mesures des raies d'émission du potassium dans le composé  $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$  et dans le blanc de mesure (solution d'acide nitrique préalablement chauffée dans le même bêcher que celui employé pour la dissolution du monocristal). Le rapport des intensités des deux raies est faible ( $< 2$ ) ce qui témoigne de la faible quantité de  $K^+$  effective dans le monocristal synthétisé.

Les raies mesurées pour le  $Mg$  dans le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et dans son blanc de mesure sont également données sur la figure 3.1.b à titre de comparaison.





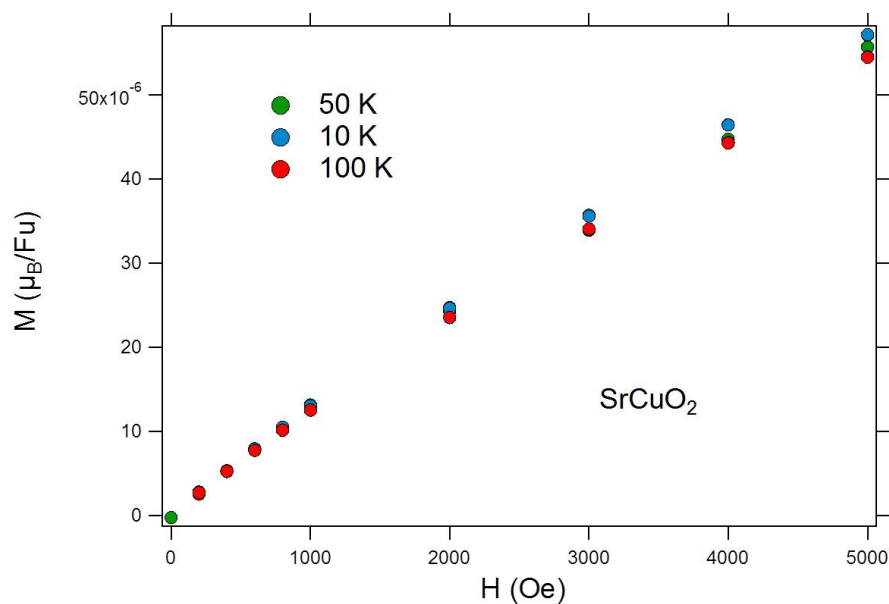
**Figure 3.1** *Haut* : Raies d'émission du  $K$  dans l'échantillon  $SrCuO_2$  dopé à 1% (valeur nominale) par du  $K^+$  et dans le blanc de mesure. *Bas* : Raies d'émission du  $Mg$  dans l'échantillon  $SrCuO_2$  dopé à 1% par du  $Mg^{2+}$  et dans le blanc de mesure.

## Annexe 4

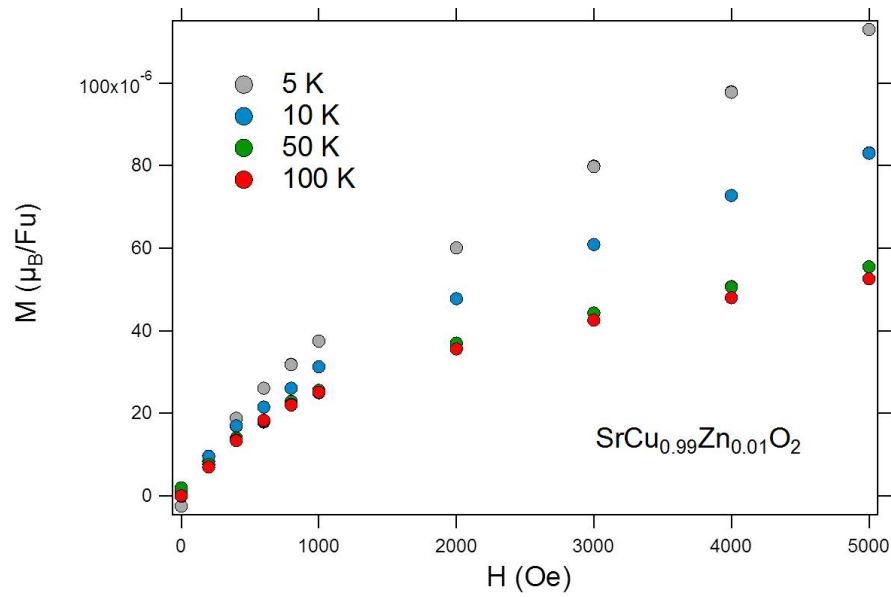
# Mesures d'aimantation des composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$

Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 montrent les courbes d'aimantation mesurées dans la direction des chaînes de spins pour respectivement  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  à  $T=10K, 50K$  et  $100K$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  à  $T=50K$ , en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué.

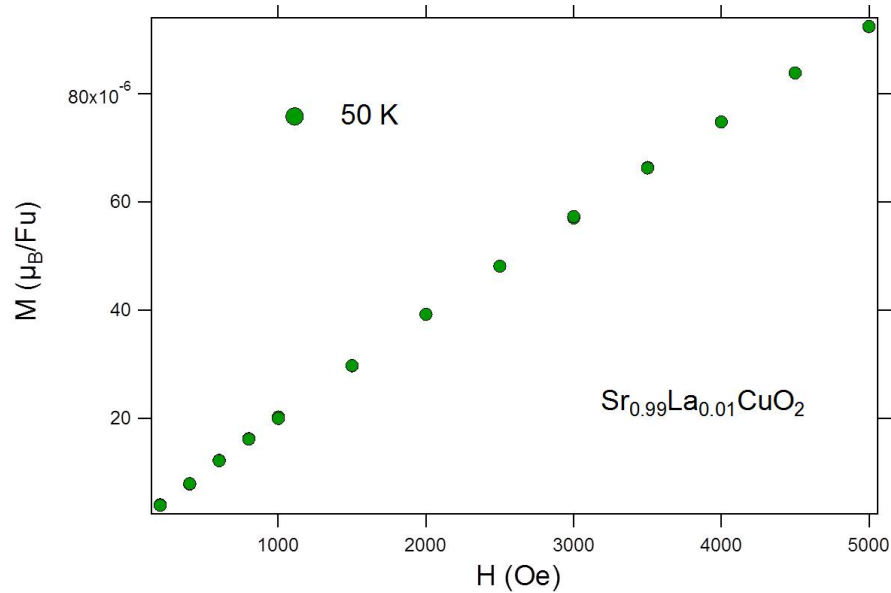
Les composés  $SrCuO_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  montrent un comportement purement paramagnétique de  $M$  en fonction de  $H$  alors que le composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}CuO_2$  présente un composante supplémentaire ferro ou ferri-magnétique engendrant la saturation observée de la courbe de  $M(H)$ .



**Figure 4.1** Courbes d'aimantation  $M(H)$  mesurées pour le composé pur  $SrCuO_2$  à  $T=10K, 50K$  et  $100K$ .

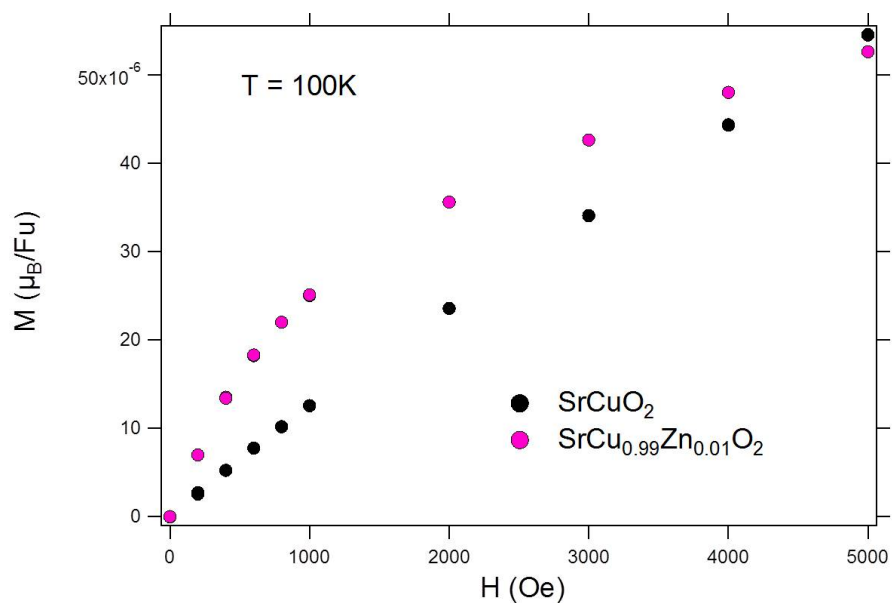


**Figure 4.2** Courbes d'aimantation  $M(H)$  mesurées pour le composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  à  $T = 10K, 50K$  et  $100K$ .



**Figure 4.3** Courbe d'aimantation  $M(H)$  mesurée pour le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  à  $T = 50K$ .

La figure 4.4 montre une comparaison des courbes de  $M(H)$  obtenues pour les composés  $SrCuO_2$  pur et dopé par du  $Zn^{2+}$  à  $T=100K$ . A 5000 Oe, les deux courbes se rejoignent et la valeur de  $M(H)$  pour  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  devient comparable à celle du composé pur.



**Figure 4.4** Comparaison des courbes d'aimantation mesurées à 100K pour  $SrCuO_2$  et  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ .

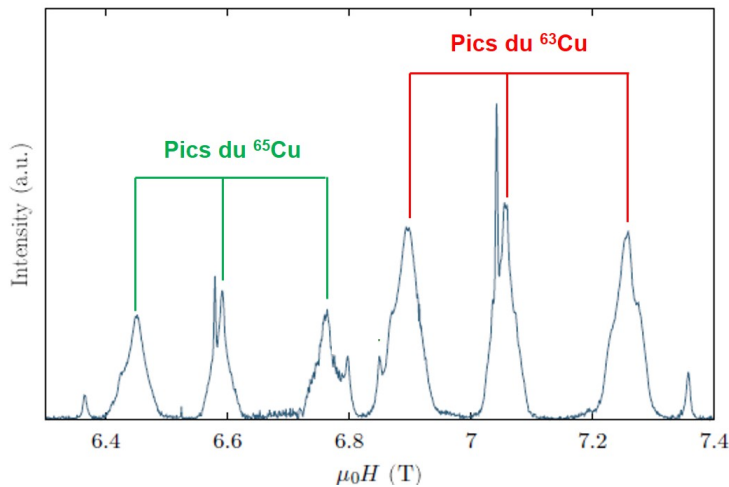


## Annexe 5

# Spectre RMN du $^{63}\text{Cu}$ et $^{65}\text{Cu}$

La figure 5.1 montre le spectre des isotopes  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  obtenu par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide sur le composé  $\text{SrCu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$ , avec le champ magnétique appliqué dans la direction cristallographique  $a$ , à  $T = 50\text{K}$  et  $\nu = 80\text{MHz}$ .

Les mesures du temps de relaxation  $T_1$  sur les composés  $\text{SrCu}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  avec  $M = \text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Pd}^{2+}$  ont été réalisées sur le satellite à haut champ  $\approx 7.3\text{T}$  suffisamment intense et ne présentant pas de recouvrement avec les transitions voisines.



**Figure 5.1** Spectre RMN des isotopes  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  obtenu à  $50\text{K}$  pour le composé  $\text{SrCu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$  à  $\nu = 80\text{MHz}$  et avec le champ magnétique parallèle à l'axe  $a$ . Les pics correspondant aux transitions du  $^{65}\text{Cu}$  et du  $^{63}\text{Cu}$  sont indiqués. Les pics supplémentaires sont dus à une modification de l'environnement local autour des sites  $\text{Cu}^{2+}$  dopés par du  $\text{Ni}^{2+}$ . La seule transition ne présentant pas de recouvrement avec les pics supplémentaires du  $\text{Ni}^{2+}$  et suffisamment éloignée des transitions du  $^{65}\text{Cu}$  est le satellite à haut champ du  $^{63}\text{Cu}$ . Figure extraite de [30].

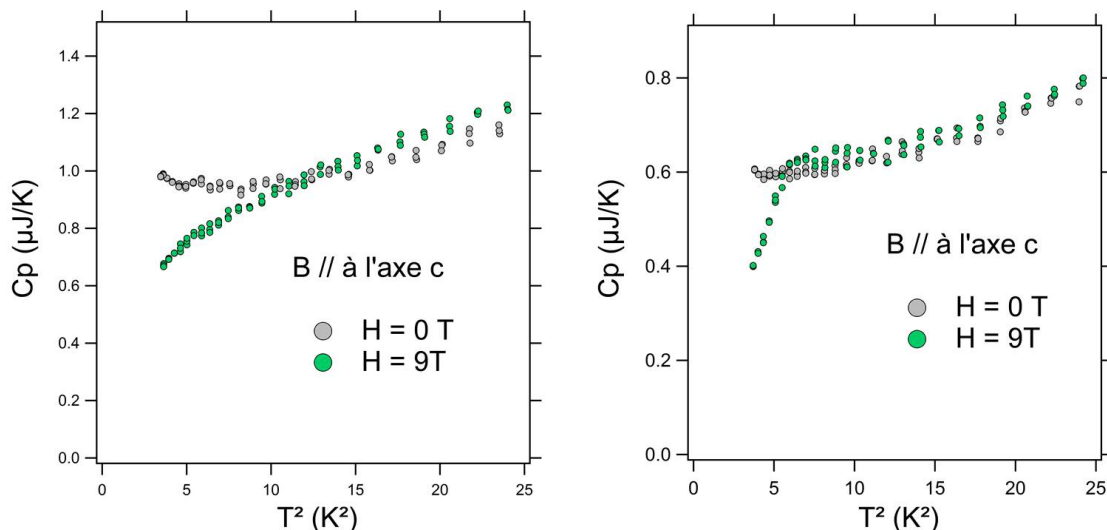


## Annexe 6

# Mesures de chaleur spécifique des échantillons $SrCuO_2$ avant recuit

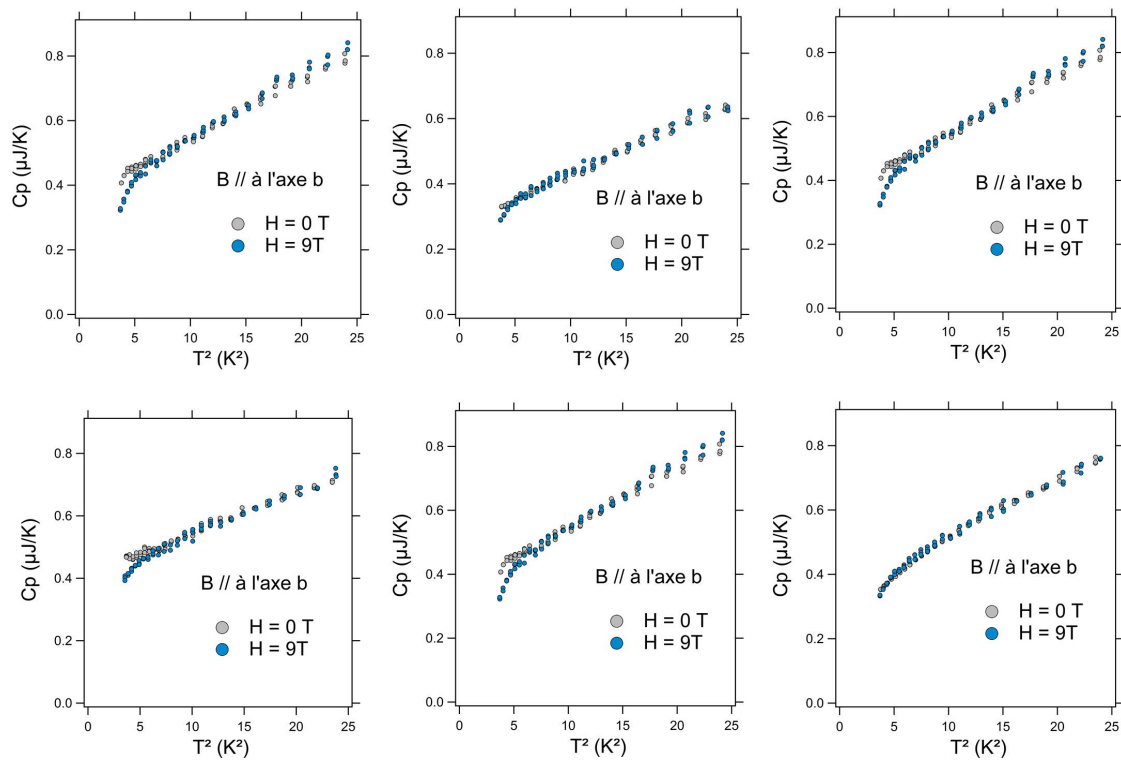
Les figures 6.1 et 6.2 donnent les courbes de  $C_p$  mesurées dans plusieurs échantillons monocristallins de compositions  $SrCuO_2$  avant recuit (bruts de croissance) à 0T et 9T. Les figure 6.1 et 6.2 correspondent respectivement aux mesures réalisées avec le champ appliqué suivant l'axe  $c$  et  $b$ .

Les courbes montrent des comportements distincts de la  $C_p$  à basse température où, d'une part, la transition magnétique n'est pas systématiquement mise en évidence et d'autre part, le *splitting* entre les courbes mesurées à 0 et 9T n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre.



**Figure 6.1** Mesures de chaleur spécifique de deux échantillons monocristallins bruts de croissance de compositions  $SrCuO_2$  à 0 T et à 9 T avec le champ appliqué parallèlement à l'axe des chaînes de spins (axe  $c$ ).





**Figure 6.2** Mesures de chaleur spécifique de six échantillons monocristallins bruts de croissance de compositions  $SrCuO_2$  à 0 T et à 9 T avec le champ appliqué perpendiculairement à l'axe des chaînes de spins (axe  $b$ ).

## Annexe 7

# Facteur de forme magnétique anisotrope du $Cu^{2+}$

Nous avons calculé le facteur de forme magnétique anisotrope du  $Cu^{2+}$  dans les plans carrés  $CuO_4$  à partir de l'expression proposée par *Akimitsu et al.*, pour  $K_2CuF_4$  [231] où le  $Cu^{2+}$  est en coordination plan carré au sein d'unités  $CuF_4$ , avec :

$$f(Q) = \langle j_0 \rangle - \frac{5}{7}(1 - 3 \cos^2 \beta) \langle j_2 \rangle + \frac{9}{56} \left( 1 - 10 \cos^2 \beta + \frac{35}{5} \cos^4 \beta \right) \langle j_4 \rangle \quad (7.1)$$

où  $\beta$  est correspond à l'angle entre la composante  $L$  du vecteur de diffusion ( $Q_L$ ) et  $Q$ .  $\beta$  est défini comme :

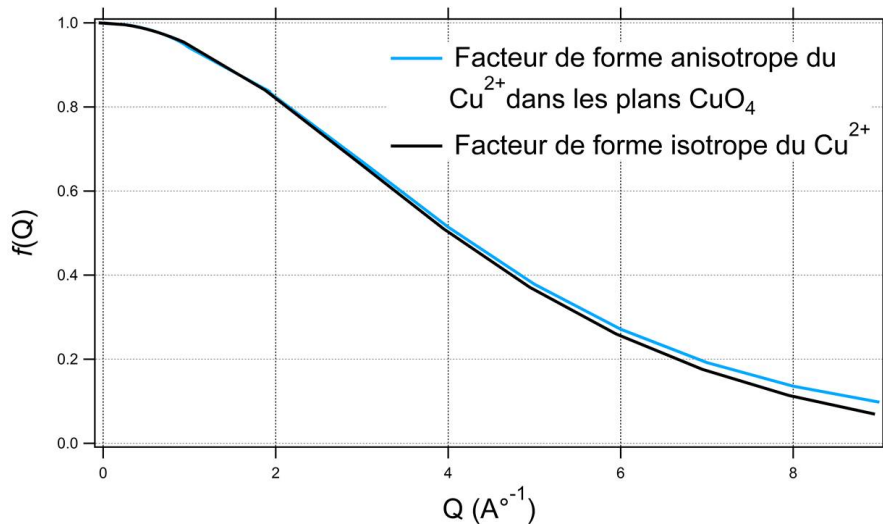
$$\cos \beta = \frac{Q_L}{Q} \quad (7.2)$$

et :

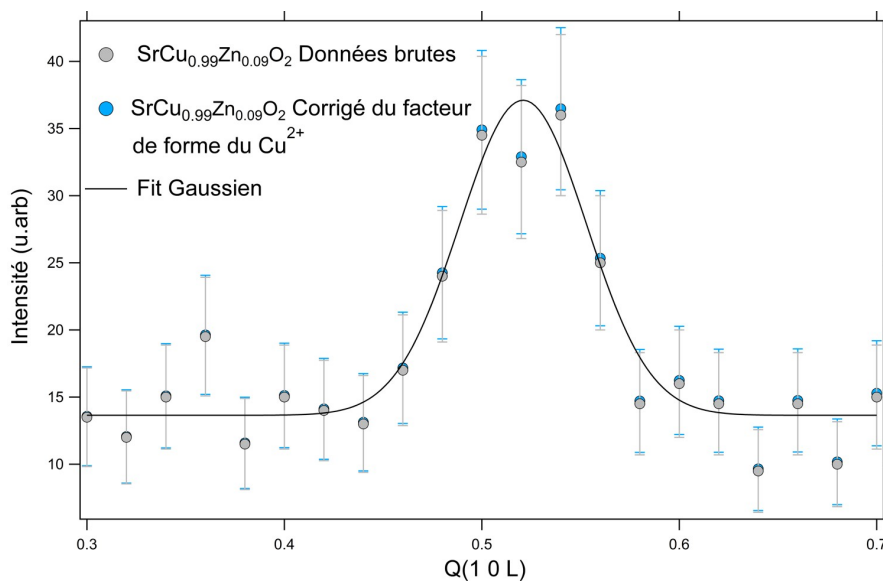
$$\langle j_n(Q) \rangle = A \exp\left(-a \frac{Q^2}{4\pi}\right) + B \exp\left(-b \frac{Q^2}{4\pi}\right) + C \exp\left(-c \frac{Q^2}{4\pi}\right) + D$$

Le facteur de forme magnétique calculé est comparé au facteur de forme isotrope du  $Cu^{2+}$  sur la figure 7.1. Les deux courbes sont superposables à faible valeur de  $Q < 1.5$ . La différence entre les deux devient appréciable pour des grandes valeurs de  $Q$ .

La figure 7.2 montre la comparaison entre le signal magnétique brut, enregistré sur un scan à énergie constante du composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , puis corrigé du facteur de forme magnétique du  $Cu^{2+}$  calculé à partir de l'équation 7.1. La correction par  $f(Q)$  a un impact négligeable sur les données expérimentales pour la gamme de vecteur de diffusion utilisée lors de nos mesures  $Q(10L)$ , avec  $L = [0.3 - 0.7]$ .



**Figure 7.1** *En noir* : Facteur de forme magnétique isotrope du  $Cu^{2+}$ . *En bleu* : Facteur de forme magnétique anisotrope du  $Cu^{2+}$  calculé à partir de l'expression donnée par [231].



**Figure 7.2** Comparaison d'un scan à énergie constante obtenu pour le composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  à  $6\text{ meV}$  brut (cercles gris) et corrigé du facteur de forme magnétique anisotrope du  $Cu^{2+}$  (cercles bleus).

## Annexe 8

# Spectres d'excitations magnétiques des composés $SrCuO_2$ pur et dopés mesurés pour différentes valeurs du vecteur de diffusion $Q$

Des mesures supplémentaires des spectres d'excitations magnétiques des composés  $SrCuO_2$  pur ou dopés par du  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $La^{3+}$  ont été réalisées dans les plans de diffusion  $Q(H\ 0\ L)$  ou  $Q(0\ K\ L)$  comme suit :

- $SrCuO_2$  : à  $Q(H\ 0\ L)$ , avec :  $H = 0.75, 1$  et  $L = [0.3 - 0.7]$ , TAS  $IN22$ .
- $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  : à  $Q(0\ K\ 0.5)$ , avec  $K = 1.75, 2, 2.5, 3$ , et  $3.25$  et  $L = [0.3 - 0.7]$ , TAS  $2T1$ .
- $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  : à  $Q(H\ 0\ L)$ , avec :  $H = 0.75, 1$  et  $1.25$ , et  $L = [0.3 - 0.7]$ , TAS  $2T1$ .
- $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  : à  $Q(H\ 0\ L)$ , avec :  $H = 0.5, 0.75, 1$  et  $1.25$ , et  $L = [0.3 - 0.7]$ , TAS  $2T1$ .

Toutes les mesures ont été réalisées à  $4K$ .

Les figures [8.1](#), [8.2](#), [8.3](#) et [8.4](#) donnent les scans à énergie constante obtenus respectivement pour  $SrCuO_2$ ,  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ .

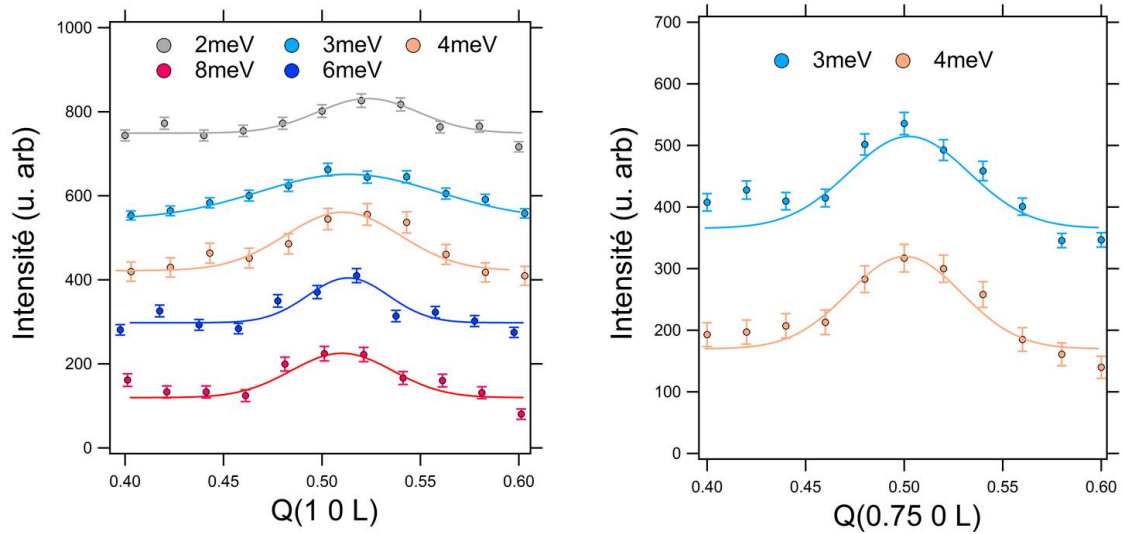
Pour les composés dopés, les scans à énergie constante montrent que la décroissance de l'intensité magnétique diffusée à basse énergie est retrouvée quelle que soit la valeur de  $H$  ou  $K$ .

Les mesures effectuées sur le composé pur montrent quant à elles que l'intensité magnétique diffusée à  $L = 0.5$  est conservée à basse énergie, pour les deux valeurs de  $H$  mesurées confirmant l'absence de pseudogap de spin pour cette composition.

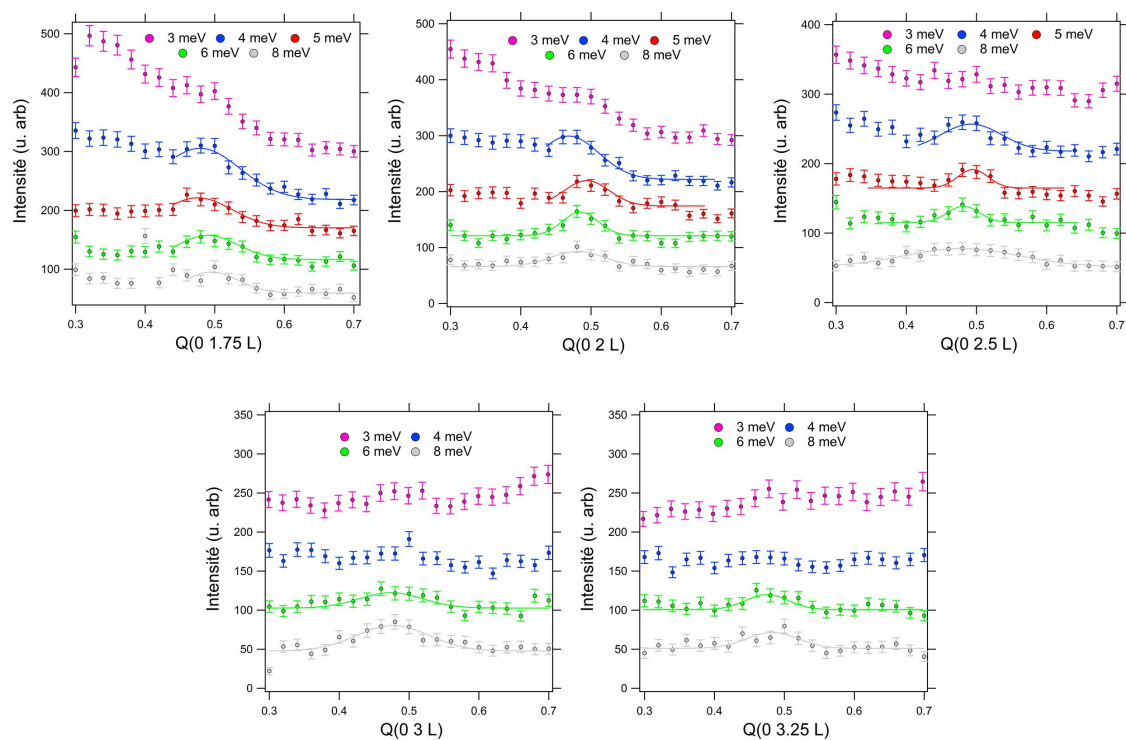
Les facteurs de structures dynamiques magnétiques  $S(\omega)$  de l'ensemble des composés dopés ont été extraits à partir de nos scans à énergie constante et sont présentés sur la figure [8.5](#).

Les courbes  $S(\omega)$  obtenues sont reproductibles quelle que soit la valeur de  $Q$ . Celles-ci montrent la déplétion de la densité d'états de spinons à basse énergie due à l'ouverture du pseudogap de spins.

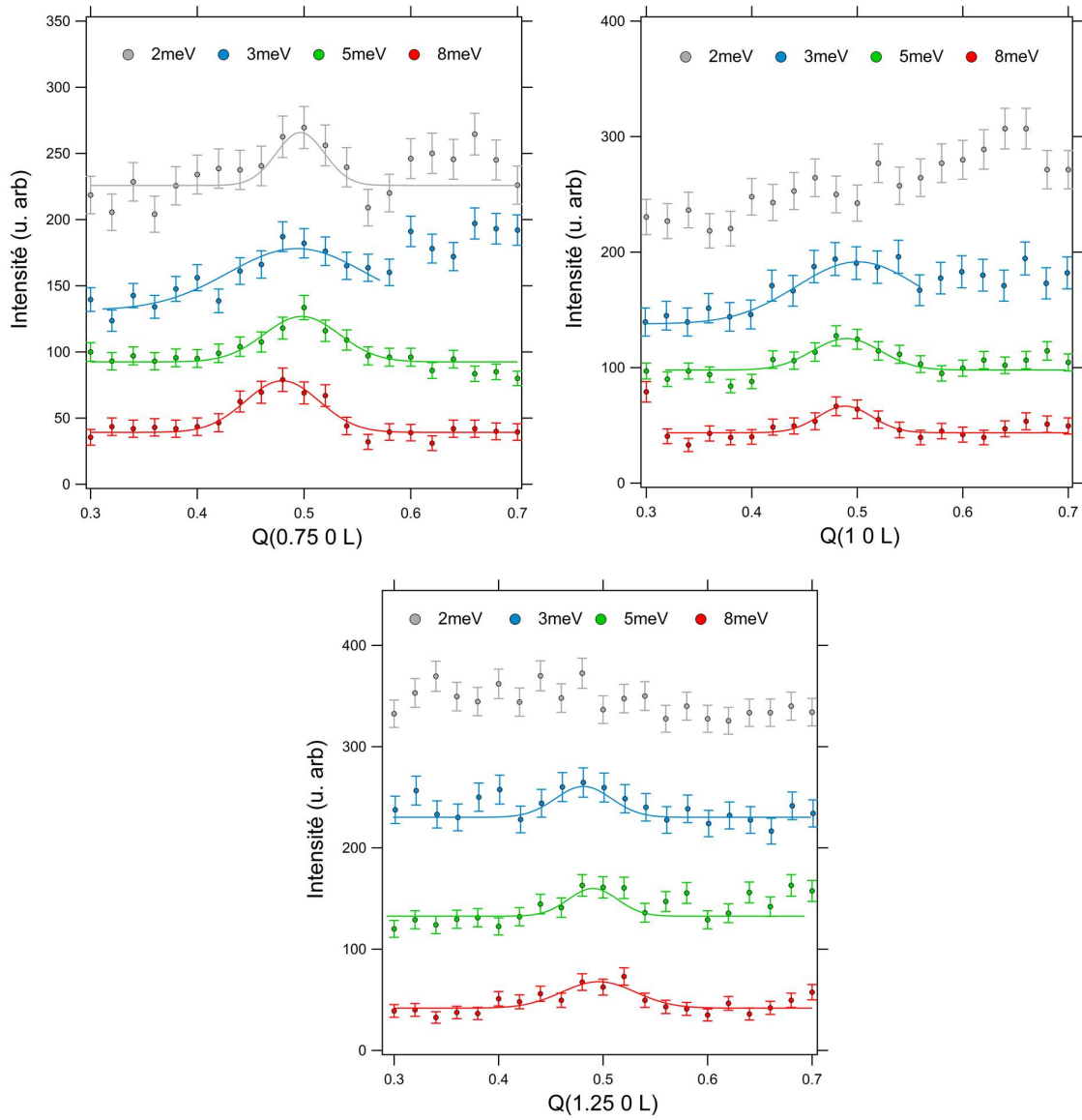
Nos mesures confirment que l'unidimensionnalité du système est conservée suite à la substitution du fait que les spectres d'excitations de spins sont indépendants de la direction de la mesure.



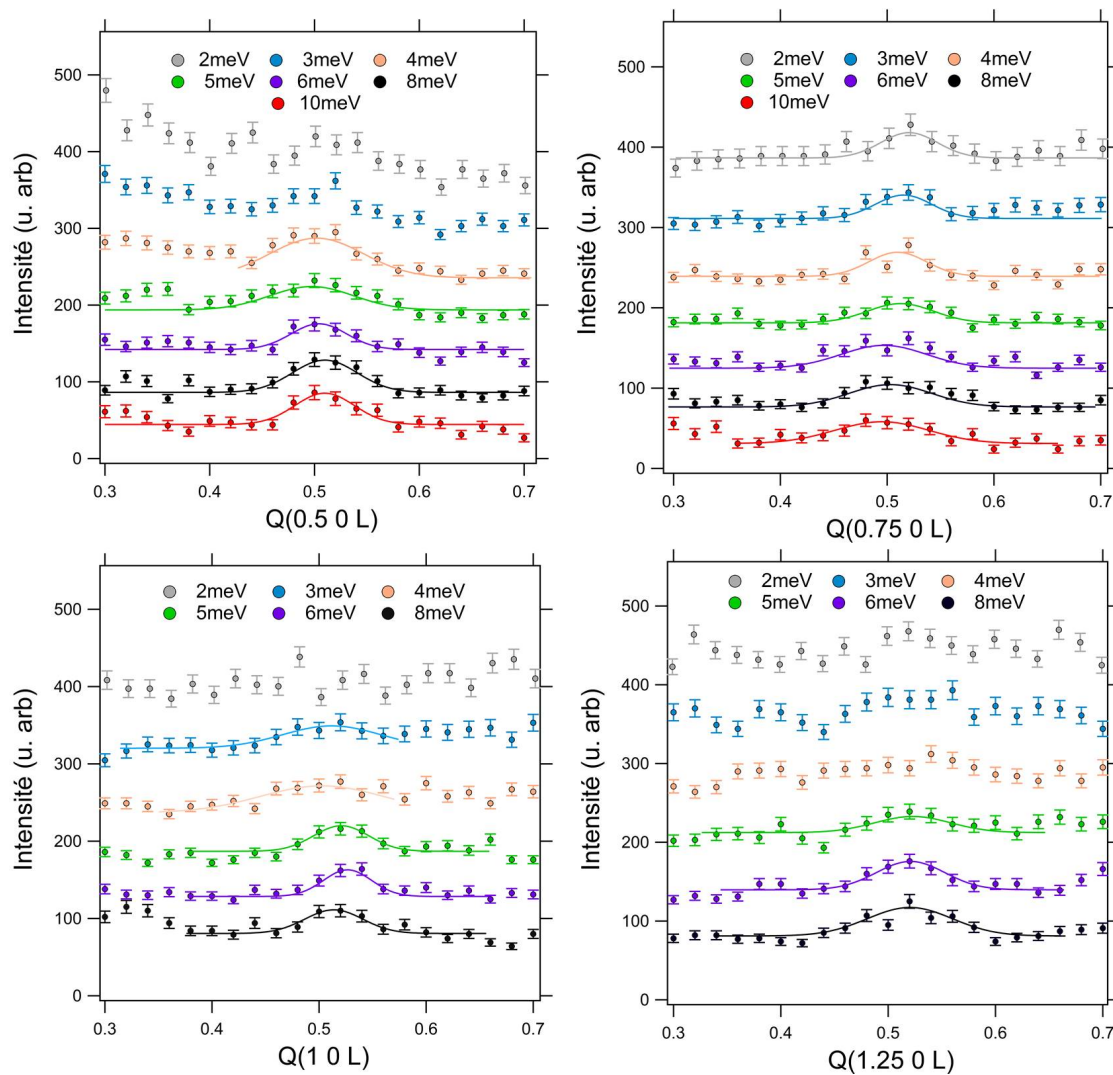
**Figure 8.1** Scans à énergie constante obtenus à  $T = 4K$  pour le composé pur  $SrCuO_2$ , dans le plan de diffusion  $Q(H\ 0\ L)$  et pour  $H = 0.75$  et  $1$  et  $L = [0.3-0.7]$ . Mesures réalisées sur le spectromètre trois axes *IN22*.



**Figure 8.2** Scans à énergie constante obtenus à  $T = 4K$  pour le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , dans le plan de diffusion  $Q(0 K L)$  et pour  $K = 1.75, 2, 2.5, 3$ , et  $3.25$  et  $L = [0.3 - 0.7]$ . Mesures réalisées sur le spectromètre trois axes  $2T1$ .

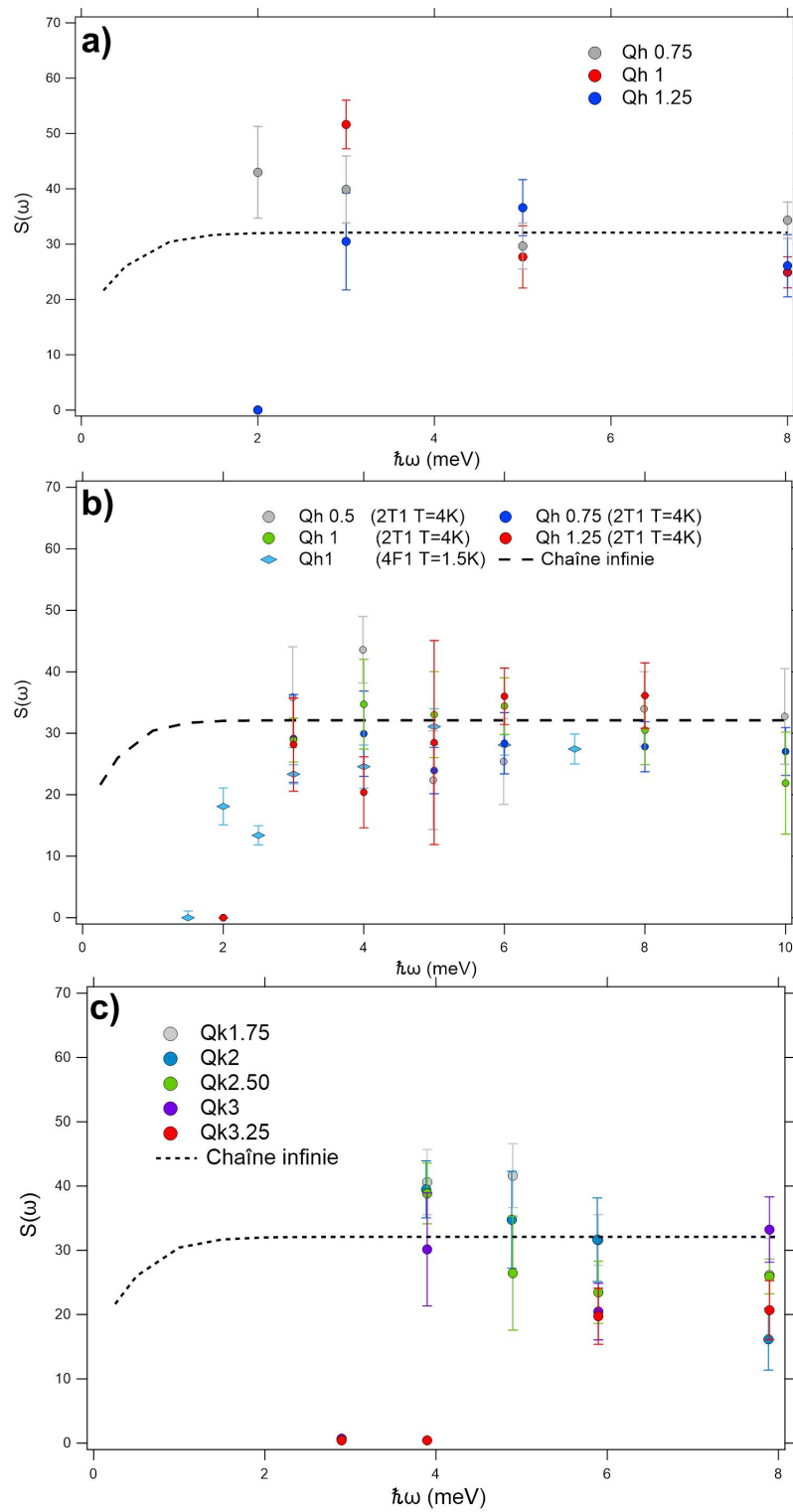


**Figure 8.3** Scans à énergie constante obtenus à  $T = 4K$  pour le composé  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , dans le plan de diffusion  $Q(H \ 0 \ L)$  et pour  $H = 0.75, 1$  et  $1.25$  et  $L = [0.3 - 0.7]$ . Mesures réalisées sur le spectromètre trois axes  $2T1$ .



**Figure 8.4** Scans à énergie constante obtenus à  $T = 4K$  pour le composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , dans le plan de diffusion  $Q(H\ 0\ L)$  et pour  $H = 0.5, 0.75, 1$  et  $1.25$  et  $L = [0.3 - 0.7]$ . Mesures réalisées sur le spectromètre trois axes 2T1.





**Figure 8.5** Facteurs de structure dynamiques magnétiques calculés à partir des scans à énergie constante pour les composés (a)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (b)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  et (c)  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ .

## Annexe 9

# Structure électronique des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ dopés mesurées par ARPES

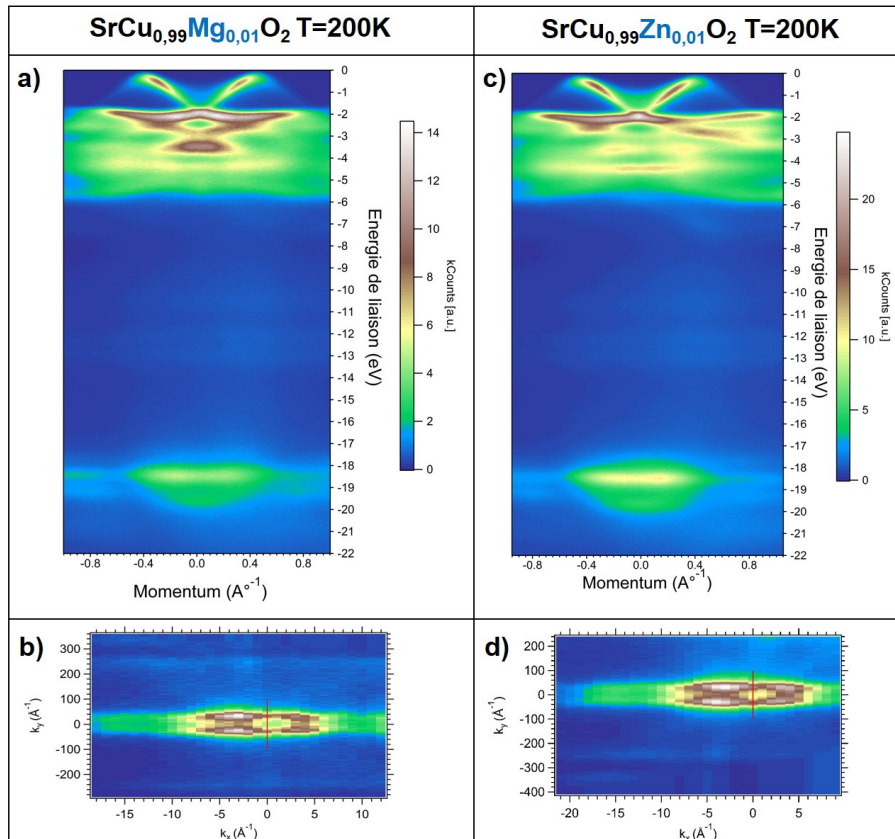
Les figures 9.1.a, 9.1.c, 9.2.a, 9.2.c et 9.3.a donnent les structures de bandes mesurées par ARPES respectivement pour les composés  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ ,  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ ,  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$  et  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$  ainsi que les cartographies de distribution de moments obtenues via la réalisation d'une coupe à énergie constante sur le sommet de la bande de holon Fig. 9.1.b, 9.1.d, 9.2.b, 9.2.d et 9.3.b.

Les structures de bandes obtenues pour les composés  $SrCuO_2$  dopés sont comparables à celle mesurée sur le composé pur. Les cartographies de distribution de moments montrent deux bandes parallèles attestant de la conservation de l'unidimensionnalité du système suite à la substitution (*cf.* Fig. 9.1.b et 9.1.d).

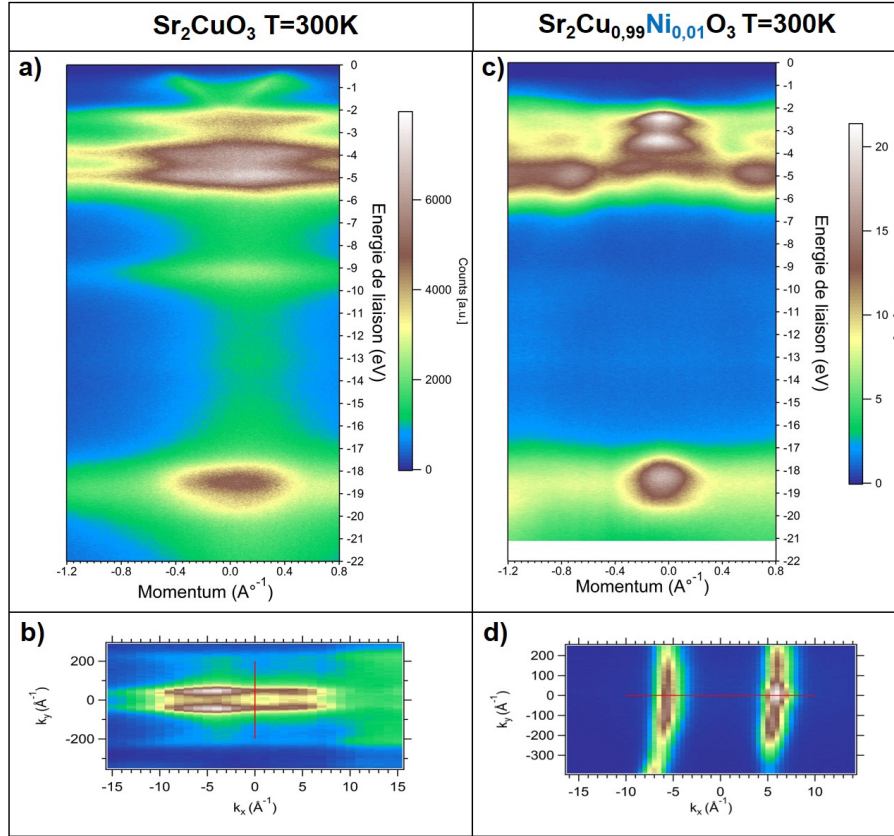
Les structures de bandes obtenues pour les composés  $Sr_2CuO_3$  dopés par du  $Ni^{2+}$  diffèrent de celle mesurée sur le composé pur. Ceci est dû à une erreur d'alignement des monocristaux durant la mesure, comme cela est montré par les cartes de distribution de moments Fig.9.2.d et 9.3.b où les deux bandes observées pour le composé  $Sr_2CuO_3$  ne sont plus parallèles à  $k_y$  dans les composés dopés.

Afin de caractériser les bandes de spinons dans ces composés, nous réalisons une coupe perpendiculaire (coupe en énergie) dans les cartographies de distribution de moments (sens de la coupe indiqué par une ligne rouge sur les figures 9.2.d et 9.3.c) au point de plus haute symétrie  $\Gamma$ . Les cartographies obtenues sont représentées sur la figure 9.4. Celles-ci sont comparables à celle obtenue pour le composé pur.

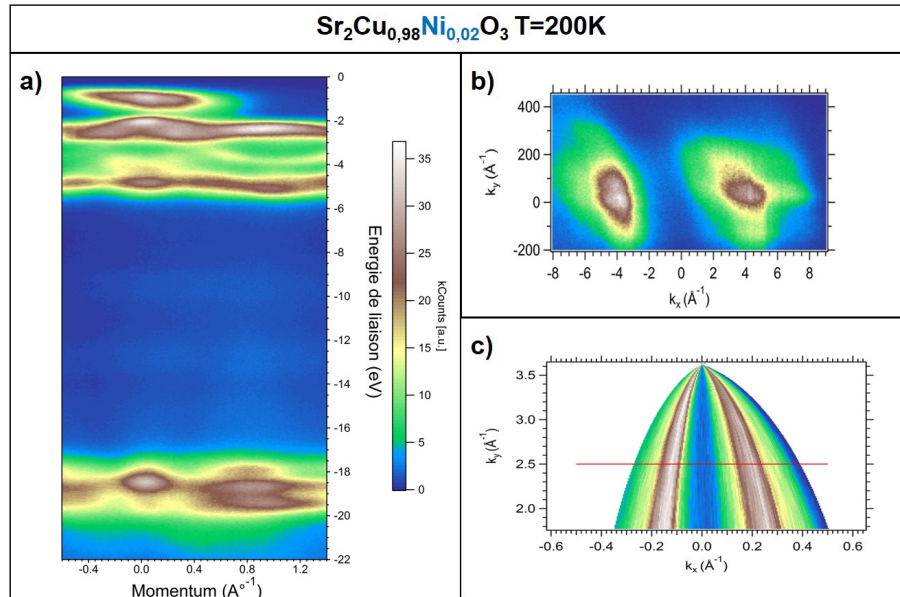
Pour le cas de  $Sr_2CuO_3$  également, l'unidimensionnalité du système est conservée suite à la substitution par du  $Ni^{2+}$  à hauteur de 1 et 2% (*cf.* Fig. 9.2.d et 9.3.c).



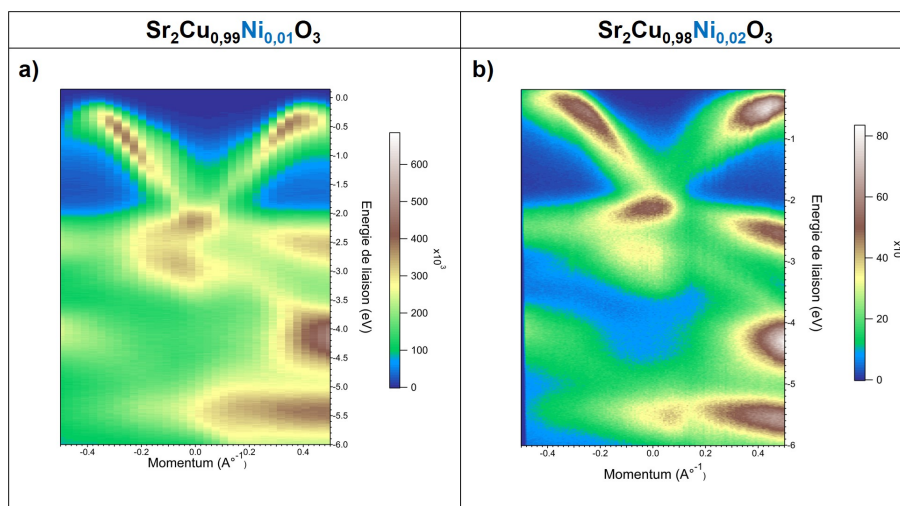
**Figure 9.1** (a),(c) Structures électroniques des composé respectivement  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  orientés dans la direction des chaînes de spins ( $k_y //$  axe  $c$ ), dans le domaine  $E_L = [0, 22]eV$ , mesurées à  $h\nu = 57eV$  et 200K en polarisation horizontale. Les cartographies incluent les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5eV$ . (b),(d) Cartes de distribution en moments (à énergie constante  $E - E_f = 0eV$ ) obtenues au sommet de la dispersion du holon. Ces cartes montrent deux bandes parallèles ne dispersant pas suivant  $k_x$  attestant de l'unidimensionnalité du système suite à la substitution par du  $Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ .



**Figure 9.2** (a),(c) Structures électroniques des composés respectivement  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_3$  dans le domaine  $E_L = [0, 22]\text{eV}$ , mesurées à  $h\nu = 57\text{eV}$  et à  $300\text{K}$  en polarisation horizontale. Les cartographies incluent les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5\text{eV}$ . Le composé  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  était orienté dans la direction des chaînes de spins ( $k_y //$  axe  $b$ ). Les dispersions des bandes du composé  $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_3$ , très différentes de celles de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , indiquent une erreur d'alignement du composé dopé. (b),(d) Cartes de distribution en moments (à énergie constante  $E - E_f = 0\text{eV}$ ) obtenues au sommet de la dispersion du holon. Ces cartes montrent deux bandes parallèles montrant la conservation de l'unidimensionnalité du système suite à la substitution par du  $\text{Ni}^{2+}$ . La carte de distribution de moments du composé  $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$  montre que l'orientation du composé pendant la mesure était à  $90^\circ$  de l'axe  $b$  (perpendiculaire aux chaînes de spins), les deux bandes n'étant plus parallèles à  $k_y$  mais à  $k_x$ .



**Figure 9.3** (a) Structure électronique du composé  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$  dans le domaine  $E_L = [0, 22]eV$ , mesurée à  $h\nu = 57eV$  et à 200K en polarisation horizontale. La cartographie inclut les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5eV$ . Les dispersions des bandes du composé pur indiquant une erreur d'alignement de celui-ci. (b) Carte de distribution en moments (à énergie constante  $E - E_f = 0eV$ ) obtenue au sommet de la dispersion du holon. La carte montre une forte désorientation du composé par rapport à l'axe des chaînes de spins. (c) Cartes de distribution de moments après correction d'un angle  $\varphi = 5^\circ$ .



**Figure 9.4** (a),(b) Bandes de valences des composés respectivement  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$  et  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$ , obtenues à partir d'une coupe à  $\Gamma$  (coupe en énergie) dans les cartographies de distribution de moments des deux composés. La bande très dispersive en V correspond à la dispersion des holons entre 0 et -2 eV.

# Table des figures

1.1	Représentation des : (a) Chaînes de spins à $J$ uniforme, portant des spins demi-entiers ou entiers, (b) chaîne de spins zig-zag $J_1 - J_2$ et (c) échelle de spin à nombre de montants pairs. . . . .	7
1.2	Diagramme de phase des chaînes de spins montrant les phases $XXZ$ , $XY$ et $Ising$ en fonction du paramètre d'anisotropie $\Delta$ et du couplage inter-chaîne $J_\perp$ pour une chaîne de spins $\frac{1}{2}$ . La phase des liquides de Luttinger est indiquée à $T = 0$ , pour $-1 \leq \Delta \leq 1$ et en l'absence de couplage inter-chaîne, ainsi que son évolution en fonction de la température et du couplage inter-chaîne. Figure inspirée de [15]. . . . .	9
1.3	(a) Représentation schématique de la création et de la propagation d'excitations de spins $\frac{1}{2}$ dans une chaînes antiferromagnétique 1D de spins $\frac{1}{2}$ , sous forme de parois de domaines. (b) Calcul théorique de la relation de dispersion associée à la propagation des spinons, montrant les bornes inférieure et supérieure du continuum à deux-spinons centré à $q = \pi$ , inspiré de [6] (c) Spectre d'excitations magnétiques mesuré dans $KCuF_3$ par diffusion inélastique de neutrons [19]. . . . .	11
1.4	(a) État fondamental liquide de spins RVB d'une échelle de spins $\frac{1}{2}$ à deux montants montrant la superposition d'états singulets dégénérés. (b) État fondamental VBS d'une chaîne de <i>Haldane</i> avec $S = 1$ , montrant les dimères, singulets formés par les moments de spins portés par deux sites adjacents et les configurations possibles ( $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow$ et $\uparrow\downarrow$ ) des moments de spins sur un même site. (c) Spectre d'excitations magnétiques du composés à chaînes de <i>Haldane</i> $Y_2BaNiO_5$ [31]. La flèche indique l'ouverture d'un gap de spin à basse énergie séparant l'état fondamental <i>VBS</i> du premier état triplet excité. . . . .	14

1.5 a) Projection sur le plan  $[a,c]$  de la structure des chaînes de spins formées par l'agencement d'unités  $CuO_2$  (droite) et échelles de spins à deux montants  $Cu_2O_3$  (gauche) du cuprate  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . b) Diagramme de phase du composé  $Sr_{(14-x)}Ca_xCu_{24}O_{41}$  en fonction de la pression et de la concentration en  $Ca$ . Pour  $x = 0$  :  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  subit une transition isolant à métal sous une pression  $P = 6 GPa$ . Pour  $0 < x \leq 8$  : le composé est isolant quelle que soit la valeur de  $x$  ou  $P$ . Pour  $x \geq 10$  : le composé passe de l'état isolant à un état isolant 1D et, lorsque  $P$  augmente, une phase supraconductrice apparaît. Quand  $P > 5.5 GPa$ , le composé devient métallique [43]. c) Plans  $Cu - O$ , formés par l'agencement d'unités  $CuO_2$ , indiquées par le triangle rose, brique élémentaire commune à toute la famille des cuprates supraconducteurs 2D. d) Diagramme de phase généralisé des cuprates supraconducteurs indiquant les phases formées en fonction du taux de dopage en électron ou en trous et en fonction de la température. Le diagramme présente les phases : Isolant antiferromagnétique ( $x$  proche de 0). Pseudogap, Métal étrange, Dôme supraconducteur et Métal normal.  $T_N$  représenté la température de transition de Néel,  $T_C$  correspond à la température critique de passage vers la phase supraconductrice, et  $T^*$  la température de transition de la phase pseudogap vers la phase métal étrange. . . . . 16

1.6 Représentation de la structure de bande électronique d'un composé possédant des bandes  $3d$  à moitié remplies. (a) Cas d'un métal la bande  $3d$  se situe au niveau de *Fermi* avec  $\frac{U}{t} < 1$ .  $\Delta$  correspond au gap de transfert de charge du site  $3d$  vers le site  $2p$  ( $Cu^{2+}$  vers  $O^{2-}$ , dans le cas des cuprates) (b) Isolant de Mott-Hubbard lorsque  $U \gg t$ , la bande  $3d$  se divise en deux bandes l'une remplie et l'autre vide positionnées de part et d'autre du niveau de *Fermi* et séparées d'un gap d'énergie correspondant à  $U$  gap de Mott-Hubbard. Dans ce cas de figure  $U \ll \Delta$ . (c) Isolant à transfert de charge. Lorsque  $U$  devient très grand et la bande inférieure de *Hubbard* passe en dessous de la bande  $2p$ , le gap de transfert de charge devient le paramètre déterminant la nature du système  $\Delta \ll U$ . . . . . 18

1.7 Mesures de conduction thermique réalisées sur un monocristal de *YIG* [58](a) Sans et avec un champ magnétique de  $70 kOe$  appliqué dans la direction du gradient de température (flux thermique). La différence entre les deux mesures correspond à la conduction thermique  $\kappa_{mag}$  par les magnons (b) Sans et avec un champ magnétique de  $70 kOe$  appliqué dans la direction transverse au gradient de température (flux thermique). La différence entre les deux mesures correspond à la conduction thermique  $\kappa_{mag}$  par les magnons. . . . . 20

- 1.8 Conduction thermiques mesurées dans les composés à chaînes et à échelles de spins  $\frac{1}{2}$  (a)  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  : La courbe en rouge correspond à la mesure réalisée dans la direction des échelles de spins. Elle présente une contribution phononique à  $\sim 20K$  et une très forte contribution magnétique, possédant un maximum vers  $T \sim 150K$ , indiquée par la ligne en tirets gris, qui est absente sur les courbes, en bleu, correspondant aux mesures réalisées perpendiculairement à la direction des échelles de spins. [47] (b)  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$  : Mesures réalisées parallèlement et perpendiculairement à la direction des échelles de spins.  $\kappa_{||}$  présente une contribution phononique à  $\sim 25K$  et une très forte contribution magnétique, possédant un maximum vers  $T \sim 180K$ , indiquée par la ligne en tirets gris, qui est absente sur les courbes  $\kappa_{\perp}$  correspondant aux mesures réalisées perpendiculairement à la direction des échelles de spins. La conduction thermique de  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$ , vaut  $\sim 90 WK^{-1}m^{-1}$ . [60] . . . . . 21
- 1.9 (a) Structure cristalline du composé à chaînes de *Haldane NINO* , les moments de spins portés par les ions  $Ni^{2+}$  sont indiqués par les flèches rouges. (b) Structure cristalline du composé à chaînes de *Haldane NENP* , les moments de spins portés par les ions  $Ni^{2+}$  sont indiqués par les flèches rouges. (c) Conduction thermique mesurée parallèlement, suivant  $b$ , et perpendiculairement, suivant  $c$ , à la direction des chaînes de spins dans *NINO*. L'insert de la figure présente le libre parcours moyen des phonons extraits des deux mesures. (d) Conduction thermique magnétique de *NINO* résultante de la soustraction  $\kappa_b - \kappa_c$ . [62] . . . . . 22
- 1.10 (a) Chaîne de spins  $\frac{1}{2}$  antiferromagnétique avec une interaction de superéchange  $J$  uniforme. (b) Dimérisation de la chaîne en singulets suite à la transition de spin-Peierls, créant une distorsion structurale du fait du raccourcissement des distances inter-sites au sein d'un singulet et l'augmentation des distances séparant deux singulets, donnant lieu à une chaîne de spins  $J_1 - J_2$ , avec  $J_1 = J + \delta$ , correspond à l'interaction entre les moments magnétiques d'un même singulet.  $J_2 = J - \delta$  correspond à l'interaction d'échange entre les singulets. . . . . 23
- 1.11 (a) Mesures de conduction thermique et de chaleur spécifique d'un cristal de  $CuGeO_3$ . Sur la mesure de  $\kappa$ , le pic à basse température  $T = 5.5K$  correspond à la conduction thermique par les phonons. Le pic à  $T = 20K$  englobe les conduction thermiques des spinons et des phonons. La mesure de  $Cp/T$  fait apparaître l'anomalie associée à la transition de spin-Peierls à  $T = 14K$ . (b) Évolution de  $\kappa$  sous l'influence d'un champ magnétique externe montrant la diminution progressive de l'intensité du pic phononique à mesure que l'intensité du champ appliqué augmente jusqu'au champ seuil  $H = 14T$ . [63] . . . . . 24



1.12 Conduction thermiques mesurées dans les composés à chaînes de spins  $\frac{1}{2}$  (a)  $Sr_2CuO_3$  :  $\kappa_c$  correspond à la mesure réalisée perpendiculairement à la direction des chaînes de spins. Elle consiste en une conduction thermique purement phononique présentant un maximum à  $T \sim 18K$ . La conduction thermique  $\kappa_b$  est mesurée dans direction des chaînes de spins. Elle présente une contribution supplémentaire à  $\kappa_c$ , d'origine magnétique, due au transport de la chaleur par les spinons [65] (b)  $SrCuO_2$  :  $\kappa_a$  correspond à la mesure réalisée perpendiculairement à la direction des chaînes de spins. Elle consiste en une conduction thermique purement phononique présentant un maximum à  $T \sim 20K$ . La conduction thermique  $\kappa_c$  est mesurée dans direction des chaînes de spins. Elle présente une contribution supplémentaire à  $\kappa_a$ , d'origine magnétique, due au transport de la chaleur par les spinons.  $\kappa_c$  augmente à mesure que la pureté des précurseurs utilisés pour la synthèse des cristux mesurés augmente [66]. . . . . 25

1.13 Représentation d'un soliton magnétique dans une chaîne de spins ferromagnétique. 27

1.14 Schéma illustrant les différents modes de phonons se propageant dans une chaîne diatomique. (a) : Représentation des modes de phonons longitudinaux et transverses selon la direction de propagation du phonon, représentée par la flèche grise, et la direction de vibration (déformation) des atomes de la chaîne, représentées par les flèches roses et bleues. (b) Représentation des modes de phonons acoustiques et optiques de la chaîne, selon la direction du déplacement de chacune des deux familles d'atomes, représentées par les flèches oranges et vertes, sur la longueur d'une maille cristalline  $a$ . Les vibrations en phase ou en opposition de phase déterminent la nature du mode de phonon. . . . . 29

1.15 Représentation du spectre des modes de phonons acoustiques dispersif et optiques localisés, longitudinaux ou transverses, en fonction du vecteur d'onde  $k$ . Spectre typiquement obtenu lors de mesures de diffusion inélastique de neutrons. Reproduite à partir de [69]. . . . . 31

1.16 Schéma représentant les processus d'interaction à trois phonons (a) Processus normal et (b) Processus *Umklapp* tels que décrits dans le texte. Le carré correspond à la première zone de Brillouin. . . . . 32

1.17 Mesures de conduction thermique réalisées sur différents échantillons du composé  $LiF$ . (a) Courbes montrant l'évolution de  $\kappa$  en fonction de la pureté des échantillons mesurés. (b) Évolution de  $\kappa$  en fonction du diamètre de l'échantillon dans un échantillon de  $LiF$  très pur. . [73] . . . . . 33

1.18	Interaction entre un spinon (cercle bleu) et un phonon (cercle rouge) (a) Dans le cas où le nombre de phonons excités important : Le phonon conserve sa direction de propagation (b) Dans le cas où le nombre de phonons excités est faible : Suite à de multiples interactions spinon-phonon, les phonons sont entraînés « entraîné » par les spinons, ce qui oriente la direction de propagation du flux de chaleur par les deux quasi-particules. Figure reproduite à partir de [77]. . . . .	35
1.19	Conductions thermiques mesurées dans les composés $Sr_2Cu_{(1-x)}Pd_xO_3$ avec $x = 0, 0.004, 0.01$ . Les mesure ont été réalisées dans la direction des chaînes de spins $b$ . Les courbes en traits pleins représentent le <i>fit</i> correspondant à $\kappa_{ph}$ , et les courbes en tirets désignent les <i>fits</i> de $\kappa_{mag}$ [80]. . . . .	36
1.20	Structure cristalline des composés (a) à double chaînes de spins $SrCuO_2$ (b) à simple chaînes de spins $Sr_2CuO_3$ . La structure est représentée sur deux mailles cristallines délimitées par les bords en noir. . . . .	38
1.21	Configurations orbitales des composés (a) $SrCuO_2$ montrant la double chaîne de spins Cu-O-Cu et les interactions de superéchange antiferromagnétique $J_{AF}$ à travers le pont oxygène à $\sim 180^\circ$ sur une même chaîne et l'interaction ferromagnétique $J_F$ entre les ions $Cu^{2+}$ portés sur deux chaînes voisines à travers le pont oxygène à $\sim 90^\circ$ , ainsi que les orbitales impliquées dans les deux types d'interactions (b) $Sr_2CuO_3$ et l'interaction de superéchange unique antiferromagnétique à travers le pont oxygène à $180^\circ$ . . . . .	39
1.22	Nature des orbitales participant aux interactions de superéchange (a) antiferromagnétique et (b) ferromagnétique dans $SrCuO_2$ . . . . .	41
1.23	Mesures de susceptibilité magnétique montrant la transition magnétique du régime 1D vers le régime ordonnée dans les composés (a) $Sr_2CuO_3$ et (b) $SrCuO_2$ ainsi que les valeurs de $J_{AF}$ calculées dans les deux cas [92]. . . . .	42
1.24	(a) Mesure de susceptibilité magnétique du composé $SrCu_{0.99}Co_{0.01}O_2$ montrant un décrochement entre les courbes mesurées en mode ZFC-FC et l'apparition d'une transition magnétique à 5.4K [104] (b) Mesures de susceptibilités magnétiques du composé $Sr_2Cu_{0.99}Co_{0.01}O_3$ montrant l'apparition d'une transition magnétique à 11K[104] (c) Mesures des chaleurs spécifiques des composés $Sr_2CuO_3$ et $Sr_2Cu_{0.99}M_{0.01}O_3$ , avec $M = Ni^{2+}, Zn^{2+}$ montrant l'évolution de la transition de l'ordre à longue portée vers le régime 1D, en fonction de la substitution [100]. . . . .	44

1.25 *Continuas* à deux spinons mesurés, dans la direction des chaînes de spins, par diffusion inélastique de neutrons dans les composés (a)  $SrCuO_2$  : La figure montre l'évolution du continuum en fonction de la gamme d'énergie sondée [30-600]  $meV$ , en comparaison avec le spectre calculé pour les mêmes intervalles d'énergie [24] (b)  $Sr_2CuO_3$  : La figure montre l'évolution du continuum en fonction de la gamme d'énergie sondée entre [100-800]  $meV$  [24, 26]. Les spectres d'excitations magnétiques des deux composés sont centrés à des valeurs du vecteurs de diffusion  $Q_l$ , respectivement  $Q_k$  de 0.5 dans les cuprates  $SrCuO_2$  et  $Sr_2CuO_3$ . . . . . 45

1.26 (a) Spectre d'excitations magnétiques du composé  $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$  montrant les branches correspondants au continuum à deux spinons à  $Q_l = \pm 0.5$  (indiqué par les flèches), et la perte d'intensité du continuum à basse énergie révélant l'ouverture d'un pseudogap de spin, suite à la substitution. (b) Coupes à  $Q - constant$  montrant l'évolution du pseudogap de spin en fonction de la température. [14] . . . . . 47

1.27 (a) Conductions thermiques mesurées dans deux monocristaux de  $SrCuO_2$  de pureté  $2N$  et  $4N$  dans les directions parallèle ( $c$ ) et perpendiculaire ( $a$ ) aux chaînes de spins. (b) Conduction thermique magnétique résultante de la soustraction directe  $\kappa_c - \kappa_a$  pour les monocristaux de  $SrCuO_2$  de puretés  $2N$  et  $4N$ . L'insert de la figure montre la faible anisotropie de  $\kappa$ , lorsque les mesures sont réalisées perpendiculairement aux chaînes de spins suivant les directions cristallographiques  $a$  et  $b$  [50]. . . . . 50

1.28 Mesures de conduction thermique réalisées sur plusieurs échantillons de compositions  $(Sr_{(1-x)}Ca_x)_2CuO_3$  avec  $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5$ , dans la direction des chaînes de spins  $b$ . L'insert montre les mêmes résultats tracés en échelle semi-logarithmique afin de mieux illustrer l'effet de la substitution [114]. . . . . 51

1.29 (a) Mesures de conduction thermique réalisées sur plusieurs échantillons de compositions  $SrCu_{(1-x)}Ni_xO_2$  avec  $x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01$ , dans la direction des chaînes de spins  $c$ . L'insert de la figure montre les mesures réalisées dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins  $a$ . [66] (b) Mesures de conduction thermique réalisées sur plusieurs échantillons de compositions  $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$  avec  $x = 0, 0.005, 0.01, 0.02$ , dans la direction des chaînes de spins  $b$ . L'insert de la figure montre les mesures réalisées dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins  $c$ . [65] . . . . . 53

<p>1.30 (a) Mesures de conduction thermique réalisées sur des échantillons de compositions <math>SrCu_{(1-x)}Mg_xO_2</math> avec <math>x = 0, 0.005, 0.01</math>, dans la direction des chaînes de spins <math>c</math>. L'insert de la figure montre les mesures réalisées dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins <math>a</math>. Figure reproduite à partir de [66] (a) Mesures de conduction thermique réalisées sur des échantillons de compositions <math>Sr_2Cu_{(1-x)}Mg_xO_3</math> avec <math>x = 0, 0.01</math>, dans la direction des chaînes de spins <math>c</math>., et perpendiculairement aux chaînes de spins, dans la direction cristallographique <math>c</math>. [66] . . . . .</p>	54
<p>1.31 Représentation schématique de la séparation spin-charge dans un système 1D, à chaînes de spins antiferromagnétiques. L'excitation d'un photoélectron par un faisceau lumineux, comme dans le cas d'une expérience ARPES, crée un trou au sein de la chaîne. L'électron porté par le site du plus proche voisin comble le trou et engendre la création d'un spinon et un déplacement du trou (holon) en direction opposé. Les flèches indiquent les directions opposées de propagation des deux quasi-particules. . . . .</p>	56
<p>1.32 Représentation de la levée de dégénérescence des orbitales 3d en configuration plan carré et la forme bas spin résultante du Ni(II) et Cu(III). . . . .</p>	58
<p>2.1 Gauche : Représentation schématique du dispositif de croissance cristalline utilisé. Droite : Vue de haut du trajet optique des faisceaux émis par les lampes halogènes (portées au foyer objet), montrant la convergence de ces faisceaux au foyer image. . . . .</p>	65
<p>2.2 (a) Diagramme de phase du binaire <math>SrO - CuO</math> sous air 1 atm tel que rapporté dans [134]. <math>x</math> correspond à la composition du solide <math>SrCuO_2</math>. Au-dessus de sa température de décomposition péritectique <math>T=1080^\circ C</math> (segment noir gras), <math>SrCuO_2</math> subit une décomposition péritectique en un solide S (<math>Sr_2CuO_3</math>) de composition <math>\alpha</math>, et un liquide L d'une composition donnée. La flèche sur le <i>liquides</i>, en tirets rouges, indique le chemin de recristallisation théorique permettant, par l'abaissement progressif de la température, de faire évoluer la composition du liquide L vers la composition du liquide péritectique (<math>\gamma</math>). La réaction péritectique (S+L) pouvant alors se faire pour cristalliser le composé défini <math>SrCuO_2</math>. (b) Processus théorique de cristallisation de composés à fusions non-congruentes et photographies illustrant ces différentes étapes, prise lors de la croissance du composé <math>SrCuO_2</math>, où l'on voit l'image des filaments des lampes réfléchies par les miroirs ainsi que le barreau d'alimentation, la zone solvante (au niveau des filaments) et le cristal solidifié. . . . .</p>	67

2.3	(a) Vue d'extérieur du four à image CSC FZ-T-10000-H-VII-VPO-PC montre les quatre miroirs, le panneau de commande ainsi que le tableau de contrôle d'entrée et sortie de gaz. (b) Zoom sur les miroirs du four montrant le tube en quartz disposé autour du dispositif de croissance cristalline et les miroirs ellipsoïdaux portant, à leur centre, les lampes halogènes. (c) Montage préalable à la croissance cristalline montrant le barreau support et barreau d'alimentation ainsi que la pastille solvante. . . . .	70
2.4	Fusion de la pastille de solvant et création de la zone solvante. . . . .	71
2.5	Diagramme de phase binaire représentant le <i>liquidus</i> et le <i>solidus</i> , lorsque $k < 1$ . Figure reproduite à partir de [143]. . . . .	75
2.6	Domaine de surfusion de constitution en fonction de la vitesse de croissance cristalline. Reproduite à partir [143]. . . . .	76
2.7	Gauche : Diffractogrammes du composé $SrCuO_2$ obtenus suite aux différents traitements thermiques montrant l'évolution de la composition des poudres, en termes de phases en présence. Les astérisques indiquent les raies correspondant à la phase parasite $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . Droite : Zoom sur la plage angulaire $2\theta=[30-36]^\circ$ montrant la diminution des intensités des raies correspondants à la phase $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ jusqu'à leurs disparitions dans le monocristal. . . . .	79
2.8	Diffractogramme obtenu sur la nacelle servant aux recuits du composé $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ Les astérisques indiquent les raies associées à la phase spinelle $ZnAl_2O_4$ . . . . .	79
2.9	Image obtenue au microscope à lumière polarisante sur une coupe transversale polie d'un monocristal de $SrCuO_2$ . La réflexion homogène de la lumière sur l'ensemble de la surface indique la présence d'un domaine unique. Les rayures et inhomogénéités topographiques observées résultent du polissage du cristal. . . . .	80
2.10	Scans réalisés autour du pic de Bragg (0 0 2) sur les monocristaux de composition $SrCuO_2$ et $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et leurs mosaïcités correspondantes. Scans réalisés sur le spectromètre 2T1 du LLB. . . . .	81
2.11	Spectre EDS du composé $SrCuO_2$ pur. <i>Insert</i> : Principe de l'analyse dispersive en énergie des rayons X. . . . .	82
2.12	Image MEB du composé $SrCuO_2$ pur. . . . .	83
2.13	Photo du monocristal de composition $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ Les plans miroirs très brillants correspondent aux plans de clivage $[a,c]$ avec l'axe le plus long correspondant à l'axes des chaînes spins. . . . .	84
2.14	Photo du monocristal de composition $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ issu de la croissance cristalline utilisant une pastille de départ de composition CuO Les plans miroirs très brillants correspondent aux plans de clivage $[a,c]$ avec l'axe le plus long correspondant à l'axes des chaînes spins. . . . .	85

2.15	Photo du monocristal de composition $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ issu de la croissance cristalline utilisant une pastille de départ de composition 99% CuO :1% ZnO Les plans miroirs très brillants correspondent aux plans de clivage $[a,c]$ avec l'axe le plus long correspondant à l'axes des chaînes spins. . . . .	85
2.16	Spectres des niveaux Cu 2p et Mg 1s du composé $SrCuO_2$ dopé par du Mg. . .	87
2.17	Spectres des niveaux Cu 2p et Zn 2p du composé $SrCuO_2$ dopé par du Zn. Cas des croissances avec une pastille solvante CuO et 99% CuO :1% ZnO. . . . .	87
2.18	Spectres des niveaux Sr 3d et La 3d du composé $SrCuO_2$ dopé par du La. . . .	87
2.19	Photo du monocristal de composition $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ . . . . .	88
2.20	Massif Auger KLL du Mg. . . . .	88
2.21	Photo du monocristal de composition $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . .	89
2.22	(a) Évolution du pic $2p_{3/2}$ du $Cu^{2+}$ sous faisceau X en fonction du temps. (b) Spectres XPS de référence des pics $2p_{3/2}$ du $Cu^{2+}$ et $Cu^+$ . . . . .	89
2.23	Principe de la technique LIBS. . . . .	90
2.24	Spectre d'émission large du composé $SrCuO_2$ dopé par du La. . . . .	91
2.25	Gauche : Raies d'émission du K dans le composé $SrCuO_2$ dopé par du $K^+$ (valeur nominale 1%). Droite : Raie d'émission du La dans le composé $SrCuO_2$ dopé par du $La^{3+}$ (valeur nominale 1%). . . . .	91
2.26	Photo du monocristal de composition $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ . . . . .	93
2.27	Cliché LAUE sur un plan de clivage du composé $SrCuO_2$ . . . . .	94
2.28	Mesures ATG sous flux d' $O_2$ sur les poudres $SrCuO_2$ des échantillons 1 et 2 sur des paliers de température d'une durée de 1h à 500, 600, 700, 800 et 900 °C. . . . .	96
2.29	Mesures ATG sous flux d' $O_2$ sur l'échantillon 1 de poudre de poudres $SrCuO_2$ sur un palier de 500°C pendant 4h . . . . .	97
2.30	Mesure ATG sous flux d' Ar de l'échantillon de poudre du composé $SrCuO_2$ sur des paliers de température d'une durée de 1h à 500, 600, 700, 800 et 900 °C. . . . .	98
3.1	Résultat de l'affinement de structure réalisé sur le diagramme de diffraction de rayons X d'un monocristal broyé de composition $SrCuO_2$ à T=300K au moyen du logiciel <i>Fullprof</i> . En rouge : le diagramme mesuré, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , En noir : Le diagramme calculé, En bleu : La différence observée entre les deux diagrammes précédents. Les marqueurs vert désignent les positions des réflexions de Bragg attendu pour la phase du composé. L'accord obtenu entre les diffractogrammes calculé et simulés est satisfaisant avec une valeur du coefficient d'accord $\chi^2 = 5.52$ . . . . .	108

3.2	Doubles chaînes de spins Cu-O, dans le plan [b,c]. Les deux angles inter et intra-chaînes Cu-O1-Cu sont représentés, respectivement, en vert 92.3° et jaune 175.3° . . . . .	109
3.3	Diagrammes de diffraction de rayons X, collectés sur les poudres de composition $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , à T=20, 37, 50, 80 et 300K. . . . .	113
3.4	Évolution des paramètres de maille (a) <i>a</i> , (b) <i>b</i> (c) <i>c</i> et (d) le volume de la maille cristalline en fonction de la température pour le composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , .Extraits à partir des affinements de structures réalisés sur les diffractogrammes obtenus par diffraction de rayons X à basse température. . . . .	114
3.5	Zoom sur la raie (0 8 0) mettant en évidence le développement d'une orientation préférentielle suite au chauffage et un décalage de la réflexion de Bragg lors du passage de 80K à 300K. . . . .	116
3.6	(a) Schéma de principe du fonctionnement du diffractomètre à neutrons froids G.4.1. (b) Évolution de la résolution instrumentale de l'appareil en fonction du vecteur de diffusion Q ( <a href="http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/g41-llb.pdf">http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/g41-llb.pdf</a> ). . . . .	119
3.7	Carte en fausses couleurs de l'évolution des intensités des réflexions collectées sur les diagrammes de diffraction du composé $SrCuO_2$ . Les mesures ont été réalisées sur le diffractomètre G.4.1. à 1.35K, 2K, 20K, 28K, 32K, 37K, 60K et 80K. . . . .	122
3.8	Diagrammes de diffraction collectés pour le composé $SrCuO_2$ à T= 1.5 (en noir) et 80K (en rouge), sur le diffractomètre à neutrons froids G.4.1. La différence entre les deux diffractogrammes (en vert) montre l'absence de tous pics de Bragg magnétiques supplémentaires. Les marqueurs bleus indiquent les positions des réflexions de Bragg, calculées pour la structure nucléaire du composé. . . . .	123
3.9	Évolution des paramètres de maille (a) <i>a</i> , (b) <i>b</i> (c) <i>c</i> et (c) le volume de la maille cristalline en fonction de la température et de la nature de la substitution dans les composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Extraits à partir des affinements de structures réalisés sur les diffractogrammes collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1. . . . .	125
3.10	Diagrammes de diffraction collectés pour le composé $SrCuO_2$ à T= 60 mK (en bleu) et 4K (en rouge), sur le diffractomètre à neutrons froids G.4.1. La différence entre les deux diffractogrammes (en vert) montre l'absence de tous pics de Bragg magnétiques supplémentaires. Les astérisques désignent les pics associés à la diffraction de l'enceinte de refroidissement du cryostat utilisé. . . . .	130

3.11 (a) Principe de fonctionnement du diffractomètre à neutrons chauds D9 et représentation des angles $\varphi, \omega, \chi$ du berceau Eulérien, dans le repère de l'échantillon. (b) Image de l'environnement de l'échantillon sur le diffractomètre D9 ( <a href="https://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d9/description/instrument-layout/">https://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d9/description/instrument-layout/</a> ). . . . .	131
3.12 Projection dans le plan $[b,c]$ de la structure nucléaire du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ indiquant les positions des atomes de Sr, Cu, O1 et O2, dans la maille cristalline. . . . .	133
4.1 Susceptibilités magnétiques des composés (a) $SrCuO_2$ et (b) $Sr_2CuO_3$ sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant les directions $a$ et $c$ , et $b$ et $c$ pour, respectivement, $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ . Les lignes en tirets correspondent aux résultats des fits par l'équation 4.2. . . . .	142
4.2 Susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec M= Mg, Zn ou Pd, mesurées sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant (a) l'axe $c$ et (b) l'axe $a$ . . Les lignes en tirets correspondent aux résultats des fits par l'équation 4.2. . . . .	147
4.3 Fits des courbes de susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec M= Mg, Zn, Pd ou La, mesurées suivant l'axe $c$ avec la formule proposée par <i>Sirker et al., [162]</i> . . . . .	148
4.4 Schéma des deux mécanismes de réponses possibles de la chaîne de spin anti-ferromagnétique à la présence d'une impureté de spin S=0 ou 1. . . . .	150
4.5 Susceptibilités magnétiques des composés $Sr_2CuO_3$ et $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$ avec $x= 0.01$ ou $0.02$ , mesurées sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe $b$ . Les lignes en tirets correspondent aux résultats des fits par l'équation 4.2. . . . .	153
4.6 Fits des courbes de susceptibilités magnétiques des composés $Sr_2CuO_3$ et $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$ avec $x= 0.01$ ou $0.02$ , mesurées suivant l'axe $b$ avec la formule proposée par <i>Sirker et al., [162]</i> . . . . .	153
4.7 Susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ mesurées sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe $c$ . Les lignes en tirets correspondent aux résultats des fits par l'équation 4.2. . . . .	155
4.8 Susceptibilités magnétiques du composés $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ mesurées sur trois parties distinctes du cristal, sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe $c$ . . . . .	156



4.9	(a) Susceptibilités magnétiques du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ (monocristal), mesurée sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe $c$ , et $Sr_{0.975}La_{0.025}CuO_2$ (céramique); (b) Susceptibilités magnétiques du composé $Sr_{1.99}La_{0.01}CuO_3$ (monocristal), mesurée sous un champ magnétique de 1000 Oe, suivant l'axe $b$ , et $Sr_{1.975}La_{0.025}CuO_3$ (céramique). . . . .	158
4.10	Schéma de principe du montage utilisé pour la réalisation de mesures RMN. . . . .	160
4.11	Effet Zeeman suite à l'application d'un champ magnétique $H_0$ et levée de dégénérescence des états de spins nucléaires pour noyau de spin $I = \frac{3}{2}$ . . . . .	161
4.12	Étapes de réalisation d'une mesure spin echo. . . . .	162
4.13	Mesure de l'évolution des temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température dans les composés $SrCuO_2$ et $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec $M = Pd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$ . Figure extraite de [107]. . . . .	165
4.14	(a) Mesure de l'évolution des temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température dans le composé $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ (b) Mesure de l'évolution des temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température dans le composé $SrCuO_2$ de pureté (2N.) [105] . . . . .	166
4.15	Schéma de principe du montage utilisé pour la réalisation des mesures de conduction thermique. . . . .	173
4.16	Conductions thermiques mesurées dans quatre composés $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ suivant les axes $c$ et $a$ . Les mesures (1) et (2) correspondent aux deux échantillons dont $\kappa$ a été mesurée dans la direction des chaînes de spins (axe $c$ ). Les mesures (3) et (4) correspondent aux deux échantillons dont $\kappa$ a été mesurée dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins (axe $a$ ). Figure reproduite à partir des données de [190]. . . . .	174
4.17	Conductions thermiques mesurées dans quatre composés $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ suivant les axes $c$ et $a$ . Les mesures (1) et (2) correspondent aux deux échantillons dont $\kappa$ a été mesurée dans la direction des chaînes de spins (axe $c$ ). Les mesures (3) et (4) correspondent aux deux échantillons dont $\kappa$ a été mesurée dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spins (axe $a$ ). Figure reproduite à partir des données de [190]. . . . .	175
4.18	Libres parcours moyens calculés dans les composés $SrCuO_2$ , $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ et $f_{its}$ correspondants par les modèles de Chernyshev, Umklapp et phonon optique tels que décrits dans le texte. Figure reproduite à partir des données de [190]. . . . .	177
4.19	Comparaison des conductions thermiques mesurées dans les composés $SrCuO_2$ , $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ suivant l'axe $c$ . Figure reproduite à partir des données de [190]. . . . .	180

4.20 Montage utilisé pour la réalisation des mesures de chaleur spécifique. . . . .	182
4.21 Mesure de chaleur spécifique réalisée sur un monocristal $SrCuO_2$ brut de croissance. . . . .	183
4.22 (a) Zoom à basse température sur la chaleur spécifique mesurée dans $SrCuO_2$ indiquant, en gris, la chaleur spécifique d'origine phononique et en rouge, la chaleur spécifique résiduelle magnétique suite à la soustraction de la contribution phononique. La cassure observée à 10K est uniquement due à l'absence de points de mesure entre 10 et 20K. (b) Entropie magnétique calculée dans $SrCuO_2$ . . . . .	186
4.23 (a) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal $SrCuO_2$ de pureté (4N) brut de croissance à 0T et 9T (champ appliqué suivant l'axe $b$ ) (b) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal $SrCuO_2$ de pureté (5N) brut de croissance à 0T et 9T (champ appliqué suivant l'axe $b$ ). . . . .	187
4.24 (a) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal $SrCuO_2$ de pureté (4N) recuit sous (a) oxygène et (b) argon, sous un champ appliqué allant de 0T à 9T (champ appliqué suivant l'axe $b$ ). . . . .	190
4.25 Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal $SrCuO_2$ de pureté (4N) exposé à l'air puis recuit sous oxygène. . . . .	192
4.26 (a) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal $SrCuO_2$ de pureté (4N) recuit sous oxygène sous un champ appliqué de 0T, 5T et 9T (champ appliqué suivant l'axe $a$ ) (b) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal $SrCuO_2$ de pureté (4N) recuit sous argon sous un champ appliqué de 0T, 1T, 3T, 5T, 7T et 9T (champ appliqué suivant l'axe $a$ ) (c) Mesure de chaleur spécifique réalisée à basse température sur un monocristal $SrCuO_2$ de pureté (4N) recuit sous oxygène sous un champ appliqué allant de 0T à 9T (champ appliqué suivant l'axe $c$ ) (d) Zoom sur la région autour de l'anomalie de la chaleur spécifique pour la mesure réalisée avec le champ appliqué suivant l'axe $c$ . . . . .	194
4.27 Projection de la structure cristalline du composé $SrCuO_2$ , dans le plan $[a,b]$ mettant en évidence des cages formées par les atomes Sr, Cu et O1, telles que décrites dans le texte. . . . .	195
4.28 Mesures de chaleur spécifique réalisée à basse température sur les monocristaux de compositions (a) $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ (b) $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et (c) $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , recuits sous oxygène à 0 et 9T (champ appliqué suivant l'axe $b$ ). . . . .	197

5.1	Principe de diffusion d'un neutron par une cible. Schéma reproduit à partir de [199] et [200] . . . . .	204
5.2	Schéma de fonctionnement d'un spectromètre trois axes indiquant les principaux axes de rotation $\Theta_M$ : Angle de rotation du monochromateur, $\Theta_S$ : Angle de rotation de l'échantillon et $\Theta_A$ : Angle de rotation de l'analyseur, discutés dans le texte. . . . .	212
5.3	(a) Représentation schématique du côté focalisant et défocalisant, selon l'orientation de l'axe le plus long de l'ellipsoïde de résolution par rapport à la branche de dispersion mesurée. (b) Mesure d'un pic associé à la dispersion de magnons dans $MnF_2$ du côté focalisant et défocalisant du spectromètre. Le pic obtenu du côté défocalisant est moins intense et large à l'inverse du pic mesuré du côté focalisant. [204] . . . . .	213
5.4	Schémas des spectromètres trois axes (a) IN22 de l'ILL, (b) 2T11 et (c) 4F1 du LLB (extraits de <a href="https://www.ill.eu">https://www.ill.eu</a> et <a href="http://www-llb.cea.fr/">http://www-llb.cea.fr/</a> ). . . . .	215
5.5	(a) Carte en fausses couleurs $(Q, \omega)$ du spectre d'excitations magnétiques du composé pur $SrCuO_2$ centré à $L=0.5$ et indiqué par le trait blanc en tirets, mesuré à $T=4K$ sur le spectromètre IN 22. (b) Données brutes des scans à énergie constante réalisés suivant la trajectoire $Q(1 \ 0 \ L)$ , avec $L=[0.3-0.7]$ . L'échelle $S(Q, \omega)$ est donnée en unités arbitraires. (c) Comparaison de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique $Im\chi(\omega)$ obtenue à partir des scans à énergie constante, et celle extraite du scan en énergie à $Q$ -constant. . . . .	217
5.6	(a) Carte en fausses couleurs $(Q, \omega)$ du spectre d'excitations magnétiques du composé $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ centré à $L=0.5$ et indiqué par le trait blanc en tirets, mesuré à $T=1.5K$ sur le spectromètre 4F1. (b) Données brutes des scans à énergie constante réalisés suivant la trajectoire $Q(1 \ 0 \ L)$ , avec $L=[0.3-0.7]$ . L'échelle $S(Q, \omega)$ est donnée en unités arbitraires. (c) Comparaison de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique $Im\chi(\omega)$ extraite à partir des scans à énergie constante sur les spectromètres : 4F1 à $T=1.5K$ et 2T1 à $T=4K$ , et celle obtenue $Q$ -constant sur le spectromètre 4F1 à $T=1.5K$ . . . . .	219
5.7	(a) Carte en fausses couleurs $(Q, \omega)$ du spectre d'excitations magnétiques du composé $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ centré à $L=0.5$ et indiqué par le trait blanc en tirets, mesuré à $T=6K$ sur le spectromètre 4F1. (b) Données brutes des scans à énergie constante réalisés suivant la trajectoire $Q(1 \ 0 \ L)$ , avec $L=[0.3-0.7]$ . L'échelle $S(Q, \omega)$ est donnée en unités arbitraires. (c) Comparaison de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique $Im\chi(\omega)$ extraite à partir des scans à énergie constante sur le spectromètre 4F1 à $T=6K$ , et calculée à partir des scans à énergie constante sur le spectromètre 2T1 à $T=4K$ . . . . .	220

5.8 (a) Carte en fausses couleurs  $(Q, \omega)$  du spectre d'excitations magnétique du composé  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  centré à  $L=0.5$  et indiqué par le trait blanc en tirets, mesuré à  $T=1.5K$  sur le spectromètre 4F1. (b) Données brutes des scans à énergie constante réalisés suivant la trajectoire  $Q(1\ 0\ L)$ , avec  $L=[0.3-0.7]$ . L'échelle  $S(Q, \omega)$  est donnée en unités arbitraires. (c) Comparaison de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique  $Im\chi(\omega)$  extraite à partir des scans à énergie constante sur les spectromètres : 4F1 à  $T=1.5K$  et 2T1 à  $T=4K$ , et celle obtenue à partir du scan à  $Q$ -constant sur le spectromètre 4F1 à  $T=1.5K$ . . . . . 221

5.9 Comparaison des facteurs de structure dynamiques magnétiques  $S(\omega)$  mesurés (triangles violets), calculés pour une chaîne infinie (ligne noire) et pour un taux de dopage à 1% (Ligne verte) avec les courbes  $S(\omega)$  résultantes des *fits* des points expérimentaux (ligne bleue), pour un taux de dopage de x% et pour les composés (a)  $SrCuO_2$  (b)  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  (c)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  et (d)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . . 222

5.10 Evolution de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique dynamique  $\chi''(\omega)$  du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  en fonction de  $\frac{\hbar\omega}{k_B T}$  en échelle Log-Log (a) telle qu'extraite de nos mesures à  $T=1.5K, 4K, 40K$  et  $100K$ ; réalisées sur les spectromètres 4F1 et 2T1 (b) Après normalisation par la fonction enveloppe  $F_{\Delta}(\omega)$ . La courbe en noir représente la loi  $\chi''(\omega) = f(\frac{\hbar\omega}{k_B T})$  universelle attendue pour les corrélations dynamiques dans ce système . . . . . 226

5.11 Représentation du vecteur de propagation des phonons longitudinaux  $Q(0\ 0\ L)$  dans l'espace réciproque (en violet), les cercles noirs désignent des nœuds du réseau réciproque, le vecteur de polarisation  $\vec{e}$  (en jaune) du mode de phonon longitudinal est parallèle à la direction de propagation. Les lignes en tirets bleus désignent les positions où le spectre d'excitations magnétique est attendu. Ce mode de phonon traverse le spectre des excitations de spins. . . . . 230

5.12 Carte en fausses couleurs  $(Q, \omega)$  des modes de phonons longitudinaux se propageant suivant  $Q(0\ 0\ L)$  mesurés à  $T=4K$  pour les composés (a)  $SrCuO_2$  (sur le spectromètre IN22) (b)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (sur le spectromètre 2T1) (c)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  (sur le spectromètre 2T1), entre  $L=2.0$  et  $3.0$ , et (d)  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ (sur le spectromètre 2T1) entre  $L=1.0$  et  $3.0$  et  $\hbar\omega = 0 - 30\ meV$ . Les lignes en tirets noirs indiquent la position du spectre d'excitations magnétiques et les flèches, les modes de phonons optiques (LO) discutés dans le texte. . . . . 231

5.13 Évolution des scans à  $Q$ -constant en fonction de la température pour le composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}CuO_2$  à  $T=4, 20, 37$  et  $60K$  pour (a)  $Q(0\ 0\ 0.5)$  (b)  $Q(0\ 0\ 1.6)$  (c)  $(0\ 0\ 1.75)$  (d)  $(0\ 0\ 1.85)$ . . . . . 233

- 5.14 Représentation du vecteur de propagation des phonons transverses  $Q(2\ 0\ L)$  dans l'espace réciproque (en violet), les cercles noirs désignent des nœuds du réseau réciproque, le vecteur de polarisation  $\vec{e}$  (en jaune) du mode de phonon transverse est perpendiculaire à la direction de propagation. Les lignes en tirets bleus désignent les positions où le spectre d'excitations magnétique est attendu. Ce mode de phonon traverse le spectre des excitations de spins. . . . . 235
- 5.15 Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) des modes de phonons transverses se propageant suivant  $Q(2\ 0\ L)$  mesurés à  $T=4K$  pour les composés (a)  $SrCuO_2$  (sur le spectromètre IN22) entre  $L=-0.8$  et  $0$  (b)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (sur le spectromètre 2T1) (c)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  (sur le spectromètre 2T1), entre  $L=0$  et  $1.0$  et  $\hbar\omega = 0 - 30\ meV$ . Les lignes en tirets noirs indiquent la position du spectre d'excitations magnétiques et les flèches, les modes de phonons optiques (TO) discutés dans le texte. . . . . 236
- 5.16 Représentation du vecteur de propagation des phonons transverses  $Q(H\ 0\ 2)$  dans l'espace réciproque (en violet), les cercles noirs désignent des nœuds du réseau réciproque, le vecteur de polarisation  $\vec{e}$  (en jaune) du mode de phonon transverse est perpendiculaire à la direction de propagation. Les lignes en tirets bleus désignent les positions où le spectre d'excitations magnétique est attendu. Ce mode de phonon ne traverse par le spectre des excitations de spins. 238
- 5.17 Carte en fausses couleurs ( $Q, \omega$ ) des modes de phonons transverses se propageant suivant  $Q(H\ 0\ 2)$  mesurés à  $T=4K$  pour les composés (a)  $SrCuO_2$  (sur le spectromètre IN22) (b)  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  (sur le spectromètre 2T1) (c)  $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$  (sur le spectromètre 2T1), entre  $L=0$  et  $1.0$  et  $\hbar\omega = 0 - 30\ meV$ . Les lignes en tirets noirs et blancs indiquent, respectivement, les dispersions de modes acoustiques transverse (TA) et le "phason" émergeant de la vibration harmonique de la chaîne de spins indépendamment du reste de la structure cristalline. (d) Dispersion d'un phonon LA et d'un "phason" issus des vibrations de chaînes monoatomiques dans un matériau composite Rb-IV [212]. 239
- 5.18 Illustration des vibrations transverses d'ensemble de la structure du composé  $SrCuO_2$  donnant les modes de phonons acoustiques transverses polarisés dans la direction des chaînes de spins et se propageant perpendiculairement à celle-ci suivant la direction H, dans les plans  $[a,c]$  et des oscillations harmoniques des chaînes de spins, provoquant le cisaillement entre ces dernières et l'ensemble de la structure, donnant lieu au "phason" du phonon acoustique transverse décrit dans le texte. Ces deux modes de vibrations présentant des périodes différentes donc des valeurs de  $\omega$  distinctes pour une position  $\vec{q}$  dans l'espace réciproque donnent lieu à deux dispersion distinctes et deux vitesses de groupes  $v_g$  différentes. . . . . 241

6.1	Modèle à trois étapes de la photoémission d'un électron d'un solide vers le vide. (1) Absorption d'un photon par effet photoélectrique et excitation de l'électron vers un état énergétique supérieur à son énergie de liaison dans le solide. (2) Diffusion de l'électron vers la surface. (3) Transmission de l'électron à travers la surface du matériau vers le vide [207]. . . . .	247
6.2	Représentation du moment de l'électron photoémis dans le repère de l'échantillon en fonction des angles de rotation $\theta$ , $\varphi$ , et $\eta$ et des axes $X$ , $Y$ , $Z$ du manipulateur et l'axe de l'analyseur. . . . .	249
6.3	Effet de la polarisation sur l'intensité photoémise près du niveau de Fermi, sur un échantillon de $SrCuO_2$ orienté dans la direction des chaînes de spins, mesuré à $h\nu = 57eV$ et 200K en polarisations (a) Horizontale et (b) Verticale. . . . .	251
6.4	Schéma du synchrotron SOLEIL, indiquant les éléments d'accélération (LINAC et booster) et de stockage des électrons, ainsi que les insertions magnétiques (onduleur, aimant de courbure et quadripôle) tes que décrits dans le texte. (EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil). . . . .	253
6.5	Photo de l'installation de spectroscopie de photoémission résolue en angle sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL indiquant, en haut, les emplacements du bras "manipulateur", chambre de stockage et d'analyse des échantillons et de l'analyseur. Les deux photos du bas montrent des vues de l'intérieur des chambres de stockage et d'analyse. . . . .	255
6.6	Profondeur d'échappement des électrons en fonction de leurs énergies cinétiques lors d'une expérience de photoémission [219] Mesurée pour plusieurs éléments. . . . .	256
6.7	a) Principe de fonctionnement d'un analyseur hémisphérique. b) Représentation dans l'espace réel des projections du moment de l'électron lorsqu'il est émis dans le vide. . . . .	257
6.8	(a) Structure électronique du composé $SrCuO_2$ orienté dans la direction des chaînes de spins ( $k_y//$ axe c), entre $E_L = [0, 21] eV$ , mesurée à $h\nu = 57eV$ et 200K en polarisations horizontale. La cartographie inclut les niveaux de cœur du Sr 4p à $E_L = 18.5eV$ , indiqués par le rectangle en pointillés blancs. (b) Zoom sur la bande de valence du composé $SrCuO_2$ , la bande très dispersive en V correspond à la dispersion des holons entre 0 et -2 eV, indiquées pas les lignes en tirets rouges. Les bandes dispersives, superposées en rouge, sont celles calculées par Popovic <i>et al.</i> [211] (c) Calculs théoriques de la structure de bandes de $SrCuO_2$ rapportés par Z. Popovic <i>et al.</i> [211]. $Y : (\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ , $(0, \frac{2\pi}{b}, 0)$ , $\Gamma (0, 0, 0)$ , $Z(0, 0, \frac{\pi}{c})$ , $T : (\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ , $(0, \frac{2\pi}{b}, \frac{2\pi}{c})$ . . . . .	260

6.9 (a) Structure électronique du composé  $Sr_2CuO_3$  orienté dans la direction des chaînes de spins ( $k_y//$  axe b), entre  $E_L = [0, 22]eV$ , mesurée à  $h\nu = 57eV$  et 200K en polarisations horizontale. La cartographie inclut les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5eV$ , indiqués par le rectangle en tirets blancs. (b) Zoom sur la bande de valence du composé  $Sr_2CuO_3$ , la bande très dispersives en V correspond à la dispersion des holons entre 0 et -2 eV. Les bandes dispersives superposées en rouge sont celles calculées par Rosner *et al.*, [54]. (c) Calculs théoriques de la structure de bandes de  $Sr_2CuO_3$  rapportés par H. Rosner *et al.*, [54], les moments sont exprimé en unités de  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$ . . . . . 261

6.10 (a) Dérivée seconde de la cartographie (E,k) du composé  $SrCuO_2$  mesuré parallèlement aux chaînes de spins à  $h\nu = 57eV$ , au niveau de Fermi faisant apparaître une bande diffuse (tirets noirs) en intensité à -1.2 eV associée à la propagation des spinons. Les lignes en tirets rouges indiquent la dispersion du holon. (b) Résultats obtenus par Kim *et al.*, sur le même composé avec une énergie de photons incidents  $h\nu = 85eV$ . La figure en bas (annotée c par les auteurs) montre le résultat de la dérivée seconde sur la structure de bande au niveau de Fermi mettant en évidence la même bande de spinons à 1 eV. . . . . 263

6.11 (a) Courbes de distribution en énergie entre  $k_y = 0.5$  et  $k_y = 0$  pour  $E_L = [-2, 0]eV$  montrant la dispersion du pic de la bande de holon et le développement de la bande de spinons dans  $SrCuO_2$ . (b) Carte de distribution en moments (à énergie constante  $E - E_f = 0eV$ ) obtenue au sommet de la dispersion du holon. Cette carte montre deux plaquettes parallèles ne dispersant pas suivant  $k_x$  attestant de l'unidimensionnalité du système  $SrCuO_2$ . . . . . 263

6.12 (a) Dérivée seconde de la cartographie (E,k) du composé  $Sr_2CuO_3$  mesuré parallèlement aux chaînes de spins à  $h\nu = 57eV$ , au niveau de Fermi faisant apparaître une bande diffuse en intensité à -1.2 eV associée à la propagation des spinons (Tirets blancs). Les lignes en tirets rouges indiquent la dispersion des holons. (b) Résultats obtenus par Fujisawa *et al.*, sur le même composé avec une énergie de photons incidents  $h\nu = 21.2eV$ . La figure montre le résultat de la dérivée seconde sur la structure de bande au niveau de Fermi mettant en évidence la même bande de spinons à 1.1 eV. . . . . 264

6.13 Bande de valence du composé  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ . Mesure réalisée à  $h\nu = 57eV$  à 200K avec une polarisation de photons horizontale. . . . . 267

6.14 Comparaison des courbes de distribution en énergie à  $\Gamma$  entre les composés : (a)  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$  à 300K (b)  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$  à 200K et (c)  $SrCuO_2$  et  $Sr_2Cu_{0.99}M_{0.01}O_2$  à 200K avec M=  $Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  à 200K. Les rectangles en tirets rouges indiquent la position de la bande de spinons. . . . . 268

6.15	(a), (b) <i>Fits</i> résultants des dispersions des bandes de spinons et holons dans les composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec $M = Mg^{2+}$ ou $Zn^{2+}$ , $Sr_2CuO_3$ , et $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$ avec $x=0.01$ ou $0.02$ par les relations de dispersions données par le modèle t-J d'Hubbard. (c), (d) Zoom sur le <i>fit</i> des bandes de spinons des composés précédents. . Les barres d'erreurs correspondent à la somme de la barre d'erreur donnée par le <i>fit</i> et de la résolution instrumentale $\sim 16meV$ . . . . .	269
1.1	Spectre XPS du $C$ 1s obtenu pour un échantillon $SrCuO_2$ clivé sous air. Les flèches bleues indiquent les positions du $C$ 1s dû à la contamination carbone et à la formation de carbonates. Les flèches rouges indiquent les positions attendues des pics du $C$ 1s pour les carbonates $Sr(CO_3)$ et $Cu(CO_3)$ [225, 226]. . . . .	1-ii
1.2	Spectre XPS de $O$ 1s obtenu pour un échantillon $SrCuO_2$ clivé sous air. Les flèches bleues indiquent les positions des pics $O$ 1s dus aux liaisons métal-oxygène M-O, liaisons C-O des carbonates et liaisons O-H des hydroxydes. Les flèches rouges indiquent les positions attendues pour le pic $O$ 1s de la liaison Cu-O [227] et ceux des liaisons hydroxydes dans $Sr(OH)_2$ et $Cu(OH)_2$ [228, 229]. . . . .	1-ii
2.1	Conductivité optique mesurée dans deux monocristaux de compositions $SrCuO_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Les courbes en bleu et en rouge correspondent aux mesures réalisées respectivement à 5K et 300K. Figure extraite de [190]. . . . .	2-ii
3.1	<i>Haut</i> : Raies d'émission du $K$ dans l'échantillon $SrCuO_2$ dopé à 1% (valeur nominale) par du $K^+$ et dans le blanc de mesure. <i>Bas</i> : Raies d'émission du $Mg$ dans l'échantillon $SrCuO_2$ dopé à 1% par du $Mg^{2+}$ et dans le blanc de mesure. . . . .	3-ii
4.1	Courbes d'aimantation $M(H)$ mesurées pour le composé pur $SrCuO_2$ à $T = 10K, 50K$ et $100K$ . . . . .	4-i
4.2	Courbes d'aimantation $M(H)$ mesurées pour le composé $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ à $T = 10K, 50K$ et $100K$ . . . . .	4-ii
4.3	Courbe d'aimantation $M(H)$ mesurée pour le composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ à $T = 50K$ . . . . .	4-ii
4.4	Comparaison des courbes d'aimantation mesurées à $100K$ pour $SrCuO_2$ et $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ . . . . .	4-iii



5.1	Spectre RMN des isotopes $^{63}\text{Cu}$ et $^{65}\text{Cu}$ obtenu à $50\text{K}$ pour le composé $\text{SrCu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$ à $\nu = 80\text{ MHz}$ et avec le champ magnétique parallèle à l'axe $a$ . Les pics correspondant aux transitions du $^{65}\text{Cu}$ et du $^{63}\text{Cu}$ sont indiqués. Les pics supplémentaires sont dus à une modification de l'environnement local autour des sites $\text{Cu}^{2+}$ dopés par du $\text{Ni}^{2+}$ . La seule transition ne présentant pas de recouvrement avec les pics supplémentaires du $\text{Ni}^{2+}$ et suffisamment éloignée des transitions du $^{65}\text{Cu}$ est le satellite à haut champ du $^{63}\text{Cu}$ . Figure extraite de [30]. . . . .	5-i
6.1	Mesures de chaleur spécifique de deux échantillons monocristallins bruts de croissance de compositions $\text{SrCuO}_2$ à $0\text{ T}$ et à $9\text{ T}$ avec le champ appliqué parallèlement à l'axe des chaînes de spins (axe $c$ ). . . . .	6-i
6.2	Mesures de chaleur spécifique de six échantillons monocristallins bruts de croissance de compositions $\text{SrCuO}_2$ à $0\text{ T}$ et à $9\text{ T}$ avec le champ appliqué perpendiculairement à l'axe des chaînes de spins (axe $b$ ). . . . .	6-ii
7.1	<i>En noir</i> : Facteur de forme magnétique isotrope du $\text{Cu}^{2+}$ . <i>En bleu</i> : Facteur de forme magnétique anisotrope du $\text{Cu}^{2+}$ calculé à partir de l'expression donnée par [231]. . . . .	7-ii
7.2	Comparaison d'un scan à énergie constante obtenu pour le composé $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ à $6\text{ meV}$ brut (cercles gris) et corrigé du facteur de forme magnétique anisotrope du $\text{Cu}^{2+}$ (cercles bleus). . . . .	7-ii
8.1	Scans à énergie constante obtenus à $T = 4\text{K}$ pour le composé pur $\text{SrCuO}_2$ , dans le plan de diffusion $\text{Q}(\text{H } 0 \text{ L})$ et pour $H = 0.75$ et $1$ et $L = [0.3 - 0.7]$ . Mesures réalisées sur le spectromètre trois axes $\text{IN}22$ . . . . .	8-ii
8.2	Scans à énergie constante obtenus à $T = 4\text{K}$ pour le composé $\text{SrCu}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ , dans le plan de diffusion $\text{Q}(0 \text{ K L})$ et pour $K = 1.75, 2, 2.5, 3,$ et $3.25$ et $L = [0.3 - 0.7]$ . Mesures réalisées sur le spectromètre trois axes $2\text{T}1$ . . . . .	8-iii
8.3	Scans à énergie constante obtenus à $T = 4\text{K}$ pour le composé $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ , dans le plan de diffusion $\text{Q}(\text{H } 0 \text{ L})$ et pour $H = 0.75, 1$ et $1.25$ et $L = [0.3 - 0.7]$ . Mesures réalisées sur le spectromètre trois axes $2\text{T}1$ . . . . .	8-iv
8.4	Scans à énergie constante obtenus à $T = 4\text{K}$ pour le composé $\text{Sr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{CuO}_2$ , dans le plan de diffusion $\text{Q}(\text{H } 0 \text{ L})$ et pour $H = 0.5, 0.75, 1$ et $1.25$ et $L = [0.3 - 0.7]$ . Mesures réalisées sur le spectromètre trois axes $2\text{T}1$ . . . . .	8-v
8.5	Facteurs de structure dynamiques magnétiques calculés à partir des scans à énergie constante pour les composés (a) $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ (b) $\text{Sr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{CuO}_2$ et (c) $\text{SrCu}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ . . . . .	8-vi

- 9.1 (a),(c) Structures électroniques des composé respectivement  $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$  et  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  orientés dans la direction des chaînes de spins ( $k_y//$  axe  $c$ ), dans le domaine  $E_L = [0, 22]eV$ , mesurées à  $h\nu = 57eV$  et 200K en polarisation horizontale. Les cartographies incluent les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5eV$ . (b),(d) Cartes de distribution en moments (à énergie constante  $E - E_f = 0eV$ ) obtenues au sommet de la dispersion du holon. Ces cartes montrent deux bandes parallèles ne dispersant pas suivant  $k_x$  attestant de l'unidimensionnalité du système suite à la substitution par du  $Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ . . . . . 9-ii
- 9.2 (a),(c) Structures électroniques des composés respectivement  $Sr_2CuO_3$  et  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$  dans le domaine  $E_L = [0, 22]eV$ , mesurées à  $h\nu = 57eV$  et à 300K en polarisation horizontale. Les cartographies incluent les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5eV$ . Le composé  $Sr_2CuO_3$  était orienté dans la direction des chaînes de spins ( $k_y//$  axe  $b$ ). Les dispersions des bandes du composé  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$ , très différentes de celles de  $Sr_2CuO_3$ , indiquent une erreur d'alignement du composé dopé. (b),(d) Cartes de distribution en moments (à énergie constante  $E - E_f = 0eV$ ) obtenues au sommet de la dispersion du holon. Ces cartes montrent deux bandes parallèles montrant la conservation de l'unidimensionnalité du système suite à la substitution par du  $Ni^{2+}$ . La carte de distribution de moments du composé  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$  montre que l'orientation du composé pendant la mesure était à  $90^\circ$  de l'axe  $b$  (perpendiculaire aux chaînes de spins), les deux bandes n'étant plus parallèles à  $k_y$  mais à  $k_x$ . . . . . 9-iii
- 9.3 (a) Structure électronique du composé  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$  dans le domaine  $E_L = [0, 22]eV$ , mesurée à  $h\nu = 57eV$  et à 200K en polarisation horizontale. La cartographie inclut les niveaux de cœur du Sr 4p à  $E_L = 18.5eV$ . Les dispersions des bandes du composés  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$  sont très différentes de celles du composé pur indiquant une erreur d'alignement de celui-ci. (b) Carte de distribution en moments (à énergie constante  $E - E_f = 0eV$ ) obtenue au sommet de la dispersion du holon. La carte montre une forte désorientation du composé par rapport à l'axe des chaînes de spins. (c) Cartes de distribution de moments après correction d'un angle  $\varphi = 5^\circ$ . . . . . 9-iv
- 9.4 (a),(b) Bandes de valences des composés respectivement  $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$  et  $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_3$ , obtenues à partir d'une coupe à  $\Gamma$  (coupe en énergie) dans les cartographies de distribution de moments des deux composés. La bande très dispersive en V correspond à la dispersion des holons entre 0 et -2 eV. . . . . 9-iv



# Liste des tableaux

1.1	Tableau récapitulatif des 21 modes de phonons optiques attendus dans $SrCuO_2$ , leurs attributions et leurs énergies correspondantes, telles que rapportées dans [109], ainsi que les modes de vibrations correspondants. . . . .	48
1.2	Récapitulatif de l'impact de la substitution sur le site du $Sr^{2+}$ (par du $Ca^{2+}$ ) ou sur le site du $Cu^{2+}$ (par du $Mg^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , ou $Pd^{2+}$ ) sur les conduction thermique magnétique $\kappa_{mag}$ et phononique $\kappa_{ph}$ des composés à chaînes de spins $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ . Les flèches $\nearrow$ ou $\searrow$ indiquent, respectivement, l'augmentation ou la diminution de $\kappa$ . . . . .	55
1.3	Rayons ioniques des dopants utilisés selon les tables de rayons ioniques de Shannon et Prewitt. [124] . . . . .	58
2.1	Liste des dopants et leurs précurseurs, fournisseurs et pureté correspondantes. . . . .	61
2.2	Composés définis du diagramme de phase SrO-CuO et produits de décompositions péritectiques associés. . . . .	68
2.3	Teneurs en Sr, Cu, O et Pd extraites des spectres EDS sur $SrCuO_2$ dopé par du $Pd^{2+}$ . . . . .	84
2.4	Teneurs en Sr, Cu, O et Zn extraites des spectres EDS sur $SrCuO_2$ dopé par du $Zn^{2+}$ . A gauche : Croissance avec pastille solvante de composition CuO. A droite : Croissance avec pastille solvante de composition CuO 99% : ZnO 1%. . . . .	85
2.5	Résultats de l'analyse EDS de la zone solvante trempée à l'état stationnaire issue de la croissance cristalline du composé $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ avec une pastille de départ de composition CuO. . . . .	85
2.6	Taux de dopages extraits des spectres XPS. . . . .	88
2.7	Longueurs d'ondes d'émission caractéristiques des éléments analysés par ICP[147]. . . . .	92
2.8	Teneur en dopants dans les monocristaux $SrCuO_2$ dopés par du $Mg^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ou $La^{3+}$ . . . . .	93
2.9	Teneur en dopants dans les monocristaux $Sr_2CuO_3$ dopés par du $Ni^{2+}$ . [107] . . . . .	93

3.1	Paramètres structuraux du composé $SrCuO_2$ , extraits de mesures de diffraction de neutrons sur poudre, tels que rapportés dans[82]. Les astérisques désignent les positions atomiques fixées par la symétrie du site cristallographique. . . . .	107
3.2	Paramètres structuraux du composé $Sr_2CuO_3$ , extraits de mesures de diffraction de neutrons sur poudre, tels que rapportés dans [83]. Les astérisques désignent les positions atomiques fixées par la symétrie du site cristallographique. . . . .	107
3.3	Paramètres structuraux du composé $SrCuO_2$ extraits de l'affinement de structure Rietveld réalisé sur le diagramme de diffraction X du composé. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement. . . . .	109
3.4	Paramètres structuraux des composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ , et $SrCu_{0.99}Pd_{0.01}O_2$ , extraits des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X des composés à T=300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement. . . . .	110
3.5	Paramètres structuraux des composés $SrCuO_2$ et $Sr_{0.99}K_{0.01}CuO_2$ extraits des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X des composés à T=300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement. . . . .	111
3.6	Paramètres structuraux des composés $SrCuO_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ extraits des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X des composés à T=300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement. . . . .	113
3.7	Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermiques de la maille du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , extraits à partir affinements de structure Rietveld ,réalisés sur les diagrammes de diffraction X du composés à T=20, 37, 50, 80 et 300K. . . . .	114
3.8	Positions atomiques et facteurs d'agitation thermiques des ions $Sr^{2+}$ , $Cu^{+2}$ résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction X du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ à T=20, 37, 50, 80 et 300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement. . . . .	115
3.9	Paramètres structuraux des composés $Sr_2CuO_3$ , $Sr_2Cu_{0.99}Ni_{0.01}O_3$ , et $Sr_2Cu_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ , extraits des affinements de structure Rietveld réalisés sur le diagramme de diffraction X des composés à T=300K. Les astérisques désignent les paramètres fixés lors de l'affinement. . . . .	117
3.10	Paramètres de maille du composé $SrCuO_2$ extraits à partir affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé, collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35K, 2K, 20K, 28K, 32K, 60K et 80K. . . . .	123

3.11 Paramètres de maille du composé $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ extraits à partir affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé, collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35K, 20K, 28K, 32K, 60K et 80K. . . . .	124
3.12 Paramètres de maille du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , extraits à partir affinements de structure Rietveld ,réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé, collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35, 20, 28, 32, 60 et 80K. . . . .	124
3.13 Positions atomiques et facteurs d'agitation thermiques associés, résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé $SrCuO_2$ , collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35, 2, 20, 28, 37, 60, et 80K. . . . .	126
3.14 Positions atomiques et facteurs d'agitation thermiques associés, résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35, 20, 28, 37, 60, et 80K. . . . .	127
3.15 Positions atomiques et facteurs d'agitation thermiques associés, résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction de neutrons du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , collectés sur le diffractomètre à neutrons froids G4.1, à T=1.35, 20, 28, 37, 60, et 80K. . . . .	128
3.16 Paramètres de maille du composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ déterminés par diffraction de neutrons sur monocristal, sur le diffractomètre à neutrons chauds D9, à T=20K, 28K, 50K, et 300 K. . . . .	133
3.17 Positions atomiques, facteurs d'agitation thermiques, angles de liaisons Cu-O1-Cu et distances interatomiques Cu-O, résultants des affinements de structure Rietveld réalisés sur les intensités intégrées des raies collectées sur le diffractomètre à neutrons chauds D9 , à T=20K, 28K, 50K, et 300 K pour le composé $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ , . . . . .	134
4.1 Paramètres résultants des <i>fits</i> des susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_2CuO_3$ purs. . . . .	144
4.2 Paramètres résultants des <i>fits</i> des susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec M= Mg, Zn ou Pd. . . . .	146
4.3 Taux d'impuretés (dopants) extraits des <i>fits</i> des susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec $M = Mg^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ou $Pd^{2+}$ . . . . .	148
4.4 Paramètres résultants des <i>fits</i> des susceptibilités magnétiques des composés $Sr_2CuO_3$ et $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$ avec x= 0.01 ou 0.02. . . . .	152

4.5	Taux d'impuretés (dopants) extraits des <i>fits</i> des susceptibilités magnétiques des composés $Sr_2CuO_3$ et $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$ avec $x= 0.01$ ou $0.02$ . Les barres d'erreurs sont celles données par le <i>fit</i> mathématique de l'équation 4.6. Celles-ci ne rendent pas compte de la déviation observée à basse température. . . . .	154
4.6	Paramètres résultants des <i>fits</i> des susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . .	155
4.7	Taux d'impuretés (dopants) extraits des <i>fits</i> des susceptibilités magnétiques des composés $SrCuO_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Les barres d'erreurs sont celles données par le <i>fit</i> mathématique de l'équation 4.6. Celles-ci ne rendent pas compte de la déviation observée à basse température. . . . .	156
4.8	Paramètres extraits des <i>fits</i> des chaleurs spécifiques mesurées à 0T des composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . .	198
5.1	Valeurs des pseudogaps de spins extraites des <i>fits</i> des facteurs de structure dynamique magnétiques $S(\omega)$ des composés dopés $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . .	223
5.2	Valeur des vitesses de groupe de propagation des modes de phonons acoustiques longitudinaux, suivant Q(0 0 L), extraites des spectres de phonons des composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ , $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . .	230
5.3	Valeur des vitesses de groupe de propagation des modes de phonons acoustiques transverses, suivant Q (2 0 L), extraites des spectres de phonons des composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . Les deux dernières colonnes donnent les positions en énergie des mode de phonons optiques (TO) correspondants aux vibrations déphasées à caractère mixte $O_{Sr}$ , $Sr$ et $O_{Sr}$ , $O_{Cu}$ , $Cu$ , $Sr$ . . . . .	235
5.4	Valeur des vitesses de groupe de propagation des modes de phonons acoustiques transverses et des "seconds modes dispersifs" correspondant aux vibrations des chaînes, suivant Q (H 0 2), extraites des spectres de phonons des composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ et $Sr_{0.99}La_{0.01}CuO_2$ . . . . .	238
6.1	Énergies de liaison $E_L$ des bandes de spinons, extraites des courbes de distribution en énergie à $\Gamma$ pour les composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec $M= Mg^{2+}$ ou $Zn^{2+}$ , $Sr_2CuO_3$ , et $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$ avec $x=0.01$ ou $0.02$ aux températures de mesures correspondants. . . . .	268
6.2	Paramètres $t$ et $J_{AF}$ résultant des <i>fits</i> des dispersions de holons et spinons par le modèle t-J d'Hubbard, pour les composés $SrCuO_2$ , $SrCu_{0.99}M_{0.01}O_2$ avec $M= Mg^{2+}$ ou $Zn^{2+}$ , $Sr_2CuO_3$ , et $Sr_2Cu_{(1-x)}Ni_xO_3$ avec $x=0.01$ ou $0.02$ aux températures de mesures correspondants. Les valeurs de $J_{AF}$ extraites des mesures <i>ARPES</i> sont comparées à celles obtenues par les mesures de susceptibilité magnétique. . . . .	269

# Bibliographie

- [1] A. Sologubenko and H. Ott, “Energy transport in one-dimensional spin systems,” *Strong interactions in low dimensions*, pp. 383–417, 2004.
- [2] U. Ammerahl, G. Dhahlenne, A. Revcolevschi, J. Berthon, and H. Moudden, “Crystal growth and characterization of the spin-ladder compound  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ,” *Journal of crystal growth*, vol. 193, no. 1, pp. 55–60, 1998.
- [3] A. Revcolevschi, U. Ammerahl, and G. Dhahlenne, “Crystal growth of pure and substituted low-dimensionality cuprates  $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  by the floating zone and travelling solvent zone methods,” *Journal of crystal growth*, vol. 198, pp. 593–599, 1999.
- [4] E. Dagotto, “Experiments on ladders reveal a complex interplay between a spin-gapped normal state and superconductivity,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 62, no. 11, p. 1525, 1999.
- [5] Z. He, D. Fu, T. Kyômen, T. Taniyama, and M. Itoh, “Crystal growth and magnetic properties of  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ,” *Chemistry of materials*, vol. 17, no. 11, pp. 2924–2926, 2005.
- [6] H.-J. Mikeska and A. K. Kolezhuk, “One-dimensional magnetism,” in *Quantum magnetism*. Springer, 2004, pp. 1–83.
- [7] B. Lake, D. A. Tennant, C. D. Frost, and S. E. Nagler, “Quantum criticality and universal scaling of a quantum antiferromagnet,” *Nature Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 329–334, 2005.
- [8] M. Songvilay, S. Petit, V. Hardy, J. Castellan, G. André, C. Martin, and F. Damay, “Random dilution effects in the frustrated spin chain  $\beta\text{-CaCr}_{(2-x)}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 5, p. 054408, 2015.
- [9] F. Haldane, “Nonlinear field theory of large-spin heisenberg antiferromagnets : semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis néel state,” *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 15, p. 1153, 1983.
- [10] X. Zhao, Z. Zhao, X. Liu, and X. Sun, “Low-temperature heat transport of spin-gapped quantum magnets,” *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy*, vol. 59, no. 11, p. 117501, 2016.
- [11] H. Eisaki, N. Motoyama, and S. Uchida, “Spin magnetic susceptibility of cu-o chains in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ ,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 282, pp. 1323–1324, 1997.



- 
- [12] T. Ami, M. Crawford, R. Harlow, Z. Wang, D. Johnston, Q. Huang, and R. Erwin, “Magnetic susceptibility and low-temperature structure of the linear chain cuprate  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 9, p. 5994, 1995.
- [13] D. Bounoua, R. Saint-Martin, S. Petit, P. Berthet, F. Damay, Y. Sidis, F. Bourdarot, and L. Pinsard-Gaudart, “Impurity-induced spin pseudogap in  $\text{SrCuO}_2$  doped with Mg, Zn, or La,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 22, p. 224429, 2017.
- [14] G. Simutis, S. Gvasaliya, M. Månsson, A. L. Chernyshev, A. Mohan, S. Singh, C. Hess, A. T. Savici, A. I. Kolesnikov, A. Piovano *et al.*, “Spin pseudogap in ni-doped  $\text{SrCuO}_2$ ,” *Physical review letters*, vol. 111, no. 6, p. 067204, 2013.
- [15] I. A. Zaliznyak, “Quantum criticality : A glimpse of a luttinger liquid,” *Nature Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 273–275, 2005.
- [16] H. Bethe, “Zur theorie der metalle,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 71, no. 3-4, pp. 205–226, 1931.
- [17] T. Giamarchi, *Quantum physics in one dimension*. Oxford university press, 2004, vol. 121.
- [18] A. M. Tsvelik, *Quantum field theory in condensed matter physics*. Cambridge university press, 2007.
- [19] B. Lake, D. Tennant, J.-S. Caux, T. Barthel, U. Schollwöck, S. Nagler, and C. Frost, “Multispinon continua at zero and finite temperature in a near-ideal heisenberg chain,” *Physical review letters*, vol. 111, no. 13, p. 137205, 2013.
- [20] J. Des Cloizeaux and J. Pearson, “Spin-wave spectrum of the antiferromagnetic linear chain,” *Physical Review*, vol. 128, no. 5, p. 2131, 1962.
- [21] G. Muller, H. Thomas, H. Beck, and J. C. Bonner, “Quantum spin dynamics of the antiferromagnetic linear chain in zero and nonzero magnetic field,” *Physical Review B*, vol. 24, no. 3, p. 1429, 1981.
- [22] M. Mourigal, M. Enderle, A. Klopperpieper, J.-S. Caux, A. Stunault, and H. M. Rpnnow, “Fractional spinon excitations in the quantum heisenberg antiferromagnetic chain,” *Nature Physics*, vol. 9, no. 7, pp. 435–441, 2013.
- [23] M. Karbach, G. Müller, A. H. Bougourzi, A. Fledderjohann, and K.-H. Mütter, “Two-spinon dynamic structure factor of the one-dimensional  $s=1/2$  heisenberg antiferromagnet,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 18, p. 12510, 1997.
- [24] I. Zaliznyak, H. Woo, T. Perring, C. Broholm, C. Frost, and H. Takagi, “Spinons in the strongly correlated copper oxide chains in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,” *Physical review letters*, vol. 93, no. 8, p. 087202, 2004.
- [25] A. Zheludev, M. Kenzelmann, S. Raymond, T. Masuda, K. Uchinokura, and S.-H. Lee, “Spin dynamics in the quasi-one-dimensional  $s=1/2$  antiferromagnet  $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 1, p. 014402, 2001.

- [26] A. C. Walters, T. G. Perring, J.-S. Caux, A. T. Savici, G. D. Gu, C.-C. Lee, W. Ku, and I. A. Zaliznyak, "Effect of covalent bonding on magnetism and the missing neutron intensity in copper oxide compounds," *Nature Physics*, vol. 5, no. 12, p. 867, 2009.
- [27] M. Stone, D. Reich, C. Broholm, K. Lefmann, C. Rischel, C. Landee, and M. Turnbull, "Extended quantum critical phase in a magnetized spin-1/2 antiferromagnetic chain," *Physical review letters*, vol. 91, no. 3, p. 037205, 2003.
- [28] P. Hammar, M. Stone, D. H. Reich, C. Broholm, P. Gibson, M. Turnbull, C. Landee, and M. Oshikawa, "Characterization of a quasi-one-dimensional spin-1/2 magnet which is gapless and paramagnetic for  $g\mu_B H \leq J$  and  $k_B T \ll J$ ," *Physical Review B*, vol. 59, no. 2, p.1008, 1999.
- [29] O. Misochko, S. Tajima, C. Urano, H. Eisaki, and S. Uchida, "Raman-scattering evidence for free spinons in the one-dimensional spin-1/2 chains of  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ ," *Physical Review B*, vol. 53, no. 22, p. R14733, 1996.
- [30] Y. Utz, "The effect of in-chain impurities on 1d antiferromagnets an nmr study on doped cuprate spin chains," Ph.D. dissertation, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 2016.
- [31] G. Xu, G. Aeppli, M. Bisher, C. Broholm, J. DiTusa, C. Frost, T. Ito, K. Oka, R. Paul, H. Takagi *et al.*, "Holes in a quantum spin liquid," *Science*, vol. 289, no. 5478, pp. 419–422, 2000.
- [32] U. Schollwöck, "The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states," *Annals of Physics*, vol. 326, no. 1, pp. 96–192, 2011.
- [33] I. Affleck, "Quantum spin chains and the haldane gap," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 1, no. 19, p. 3047, 1989.
- [34] I. Bose, "Spin gap antiferromagnets : materials and phenomena," *Current Science*, vol. 88, no. 1, pp. 62–70, 2005.
- [35] E. Dagotto and T. Rice, "Surprises on the way from one-to two-dimensional quantum magnets : the ladder materials," *Science*, vol. 271, no. 5249, pp. 618–623, 1996.
- [36] D. C. M. E. Lieb, T. D. Schultz, "Two soluble models of an antiferromagnetic chain," *Ann. Phys*, vol. 16, pp. 407–466, 1961.
- [37] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible hightc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, 1986.
- [38] M.-K. Wu, J. R. Ashburn, C. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Wang, and a. Chu, "Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure," *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 9, p. 908, 1987.
- [39] S.-i. Uchida, H. Takagi, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, and S. Tanaka, "Superconducting properties of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ ," *Japanese journal of applied physics*, vol. 26, no. 4A, p. L443, 1987.

- 
- [40] Z. Sheng and A. Hermann, "Bulk superconductivity at 120 k in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system," *Nature*, vol. 332, no. 6160, pp. 138–139, 1988.
- [41] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, "A new high- $t_c$  oxide superconductor without a rare earth element," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 2A, p. L209, 1988.
- [42] P. Dai, B. Chakoumakos, G. Sun, K. Wong, Y. Xin, and D. Lu, "Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  by Tl substitution," *Physica C : Superconductivity*, vol. 243, no. 3-4, pp. 201–206, 1995.
- [43] H. E. K. M. Kojima, N. Motoyama and S. Uchida, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 237, pp. 177–118, 2001.
- [44] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mōri, and K. Kinoshita, "Superconductivity in the ladder material  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 65, no. 9, pp. 2764–2767, 1996.
- [45] A. Sologubenko, K. Gianno, H. Ott, U. Ammerahl, and A. Revcolevschi, "Thermal conductivity of the hole-doped spin ladder system  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ," *Physical review letters*, vol. 84, no. 12, p. 2714, 2000.
- [46] C. Hess, C. Baumann, U. Ammerahl, B. Büchner, F. Heidrich-Meisner, W. Brenig, and A. Revcolevschi, "Magnon heat transport in  $(\text{Sr,Ca,La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ," *Physical Review B*, vol. 64, no. 18, p. 184305, 2001.
- [47] C. Hess, "Heat conduction in low-dimensional quantum magnets," *The European Physical Journal-Special Topics*, vol. 151, no. 1, pp. 73–83, 2007.
- [48] A. Sologubenko, E. Felder, K. Gianno, H. Ott, A. Vietkine, and A. Revcolevschi, "Thermal conductivity and specific heat of the linear chain cuprate  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  : Evidence for thermal transport via spinons," *Physical Review B*, vol. 62, no. 10, p. R6108, 2000.
- [49] A. Sologubenko, K. Gianno, H. Ott, A. Vietkine, and A. Revcolevschi, "Heat transport by lattice and spin excitations in the spin-chain compounds  $\text{SrCuO}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 64, no. 5, p. 054412, 2001.
- [50] N. Hlubek, P. Ribeiro, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, G. Roth, G. Behr, B. BÄEchner, and C. Hess, "Ballistic heat transport of quantum spin excitations as seen in  $\text{SrCuO}_2$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 2, p. 020405, Jan. 2010.
- [51] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," in *Proceedings of the royal society of london a : mathematical, physical and engineering sciences*, vol. 276, no. 1365. The Royal Society, 1963, pp. 238–257.
- [52] Hubbard, John, "Electron correlations in narrow energy bands. iii. an improved solution," in *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 281, no. 1386. The Royal Society, 1964, pp. 401–419.
- [53] S. Suga, A. Shigemoto, A. Sekiyama, S. Imada, A. Yamasaki, A. Irizawa, S. Kasai, Y. Saitoh, T. Muro, N. Tomita *et al.*, "High-energy angle-resolved photoemission spectroscopy probing

- bulk correlated electronic states in quasi-one-dimensional  $V_6O_{13}$  and  $SrCuO_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 15, p. 155106, 2004.
- [54] H. Rosner, H. Eschrig, R. Hayn, S.-L. Drechsler, and J. Málek, “Electronic structure and magnetic properties of the linear chain cuprates  $Sr_2CuO_3$  and  $Ca_2CuO_3$ ,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 6, p. 3402, 1997.
- [55] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, “Metal-insulator transitions,” *Reviews of modern physics*, vol. 70, no. 4, p. 1039, 1998.
- [56] H. Fröhlich and W. Heitler, “Time effects in the magnetic cooling method. ii. the conductivity of heat,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 155, no. 886, pp. 640–652, 1936.
- [57] B. Lüthi, “Thermal conductivity of yttrium iron garnet,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 23, no. 1-2, pp. 35–38, 1962.
- [58] S. R. Boona and J. P. Heremans, “Magnon thermal mean free path in yttrium iron garnet,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 6, p. 064421, 2014.
- [59] R. S. Eccleston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisaki, N. Motoyama, and S.-i. Uchida, “Spin dynamics of the spin-ladder dimer-chain material  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ ,” *Physical review letters*, vol. 81, no. 8, p. 1702, 1998.
- [60] C. Hess, C. Baumann, and B. Büchner, “Scattering processes and magnon thermal conductivity in  $La_5Ca_9Cu_{24}O_{41}$ ,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 290, pp. 322–325, 2005.
- [61] K. Kordonis, A. Sologubenko, T. Lorenz, S.-W. Cheong, and A. Freimuth, “Spin thermal conductivity of the haldane chain compound  $Y_2BaNiO_5$ ,” *Physical review letters*, vol. 97, no. 11, p. 115901, 2006.
- [62] X. Sun, X. Liu, L. Chen, Z. Zhao, and X. Zhao, “Large magnetic heat transport in a haldane chain material  $Ni(C_3H_{10}N_2)_2NO_2ClO_4$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 17, p. 17B514, 2013.
- [63] Y. Ando, J. Takeya, D. Sisson, S. Doettinger, I. Tanaka, R. Feigelson, and A. Kapitulnik, “Thermal conductivity of the spin-peierls compound  $CuGeO_3$ ,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 6, p. R2913, 1998.
- [64] H. Miike and K. Hirakawa, “Evidence of the diffusive thermal conduction in a one-dimensional antiferromagnet  $KCuF_3$  above  $T_N$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 38, no. 5, pp. 1279–1285, 1975.
- [65] N. S. Beesetty, “Single crystal growth and magnetic heat transport study of the spin chain compound  $Sr_2CuO_3$ ,” Ph.D. dissertation, Paris 11, 2015.
- [66] R. Saint-Martin, “Croissance cristalline, structure et propriétés de transport thermique des cuprates unidimensionnels  $Sr_2CuO_3$ ,  $SrCuO_2$  et  $La_5Ca_9Cu_{24}O_{41}$ ,” Ph.D. dissertation, Paris 11, 2012.

- 
- [67] M. Hofmann, T. Lorenz, G. Uhrig, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, H. Kageyama, and Y. Ueda, “Strong damping of phononic heat current by magnetic excitations in  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ,” *Physical review letters*, vol. 87, no. 4, p. 047202, 2001.
- [68] R. Berman, “Thermal conduction in solids clarendon oxford,” 1976.
- [69] C. Hess, “Thermischer transport in ubergangsmetalloxiden mit niedrigdimensionalenladungs- und spinstrukturen,” Ph.D. dissertation, Universitat zu Koln, 2002.
- [70] R. Peierls, “Zur kinetischen theorie der wärmeleitung in kristallen,” *Annalen der Physik*, vol. 395, no. 8, pp. 1055–1101, 1929.
- [71] A. Tari, *The specific heat of matter at low temperatures*. World Scientific, 2003.
- [72] P. L. Dulong and A.-T. Petit, *Recherches sur quelques points importants de la theorie de la Chaleur*, 1819.
- [73] P. D. Thacher, “Effect of boundaries and isotopes on the thermal conductivity of LiF,” *Physical Review*, vol. 156, no. 3, p. 975, 1967.
- [74] F. Heidrich-Meisner, A. Honecker, and W. Brenig, “Transport in quasi one-dimensional spin-1/2 systems,” *The European Physical Journal-Special Topics*, vol. 151, no. 1, pp. 135–145, 2007.
- [75] A. Klümper and K. Sakai, “The thermal conductivity of the spin-1/2 xxz chain at arbitrary temperature,” *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 35, no. 9, p. 2173, 2002.
- [76] A. Chernyshev and A. Rozhkov, “Heat transport in spin chains with weak spin-phonon coupling,” *Physical review letters*, vol. 116, no. 1, p. 017204, 2016.
- [77] N. Hlubek, “Magnetic heat transport in one-dimensional quantum antiferromagnets,” Ph.D. dissertation, der Fakultat Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universitat Dresden, 2010.
- [78] E. Shimshoni, N. Andrei, and A. Rosch, “Thermal conductivity of spin-1/2 chains,” *Physical Review B*, vol. 68, no. 10, p. 104401, 2003.
- [79] P. Ribeiro, “One-dimensional quantum magnets in cuprates : Single crystal growth and magnetic heat transport studies,” Ph.D. dissertation, 2007.
- [80] T. Kawamata, N. Takahashi, T. Adachi, T. Noji, K. Kudo, N. Kobayashi, and Y. Koike, “Evidence for ballistic thermal conduction in the one-dimensional  $s=1/2$  heisenberg antiferromagnetic spin system  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 77, no. 3, pp. 034607–034607, 2008.
- [81] A. Rozhkov and A. Chernyshev, “Thermal conductivity of quasi-one-dimensional antiferromagnetic spin-chain materials,” *Physical review letters*, vol. 94, no. 8, p. 087201, 2005.
- [82] A. Podlesnyak, A. Mirmeistein, V. Bobrovskii, V. Voronin, A. Karkin, I. Zhdakhin, B. Goshchitskii, E. Midberg, V. Zubkov, T. D’yachkova *et al.*, “New elaboration technique, structure and physical properties of infinite-layer  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ln}_{(x)}\text{CuO}_2$  (Ln= Nd, Pr),” *Physica C : Superconductivity*, vol. 258, no. 1-2, pp. 159–168, 1996.

- [83] M. Weller and D. Lines, "Structure and oxidation state relationships in ternary copper oxides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 82, no. 1, pp. 21–29, 1989.
- [84] R. Saint-Martin, P. Berthet, and A. Revcolevschi, "Single-crystal growth of mg-and ni-doped chain compound  $\text{SrCuO}_2$  by the traveling-solvent floating-zone method and chain breaking effect induced by the dopants," *Journal of Crystal Growth*, vol. 415, pp. 118–122, 2015.
- [85] Y. Matsushita, Y. Oyama, M. Hasegawa, and H. Takei, "Growth and structural refinement of orthorhombic crystals," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 114, no. 1, pp. 289–293, 1995.
- [86] N. Ohashi, K. Fujiwara, T. Tsurumi, and O. Fukunaga, "Growth of orthorhombic  $\text{SrCuO}_2$  by a traveling solvent floating zone method and its phase transformation under high pressure," *Journal of crystal growth*, vol. 186, no. 1-2, pp. 128–132, 1998.
- [87] C. Teske, H. Müller-Buschbaum *et al.*, "Über erdalkalimetallâoxocuprate. ii. zur kenntnis von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 371, no. 5-6, pp. 325–332, 1969.
- [88] M. Koderä and T. Oguchi, "First-principles calculations for pressure-induced structural transition of  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 81, no. 9, p. 094701, 2012.
- [89] J. B. Goodenough, "An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_{(3-\lambda)}$ ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 6, no. 2-3, pp. 287–297, 1958.
- [90] J. Kanamori, "Theory of the magnetic properties of ferrous and cobaltous oxides, i," *Progress of Theoretical Physics*, vol. 17, no. 2, pp. 177–196, 1957.
- [91] P. Anderson, "Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction," *Physical Review*, vol. 79, no. 2, p. 350, 1950.
- [92] N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, "Magnetic susceptibility of ideal spin 1/2 heisenberg antiferromagnetic chain systems,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ ," *Physical review letters*, vol. 76, no. 17, p. 3212, 1996.
- [93] S. Eggert, I. Affleck, and M. Takahashi, "Susceptibility of the spin 1/2 heisenberg antiferromagnetic chain," *Physical review letters*, vol. 73, no. 2, p. 332, 1994.
- [94] B. Kim, H. Koh, E. Rotenberg, S.-J. Oh, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida, T. Tohyama, S. Maekawa, Z.-X. Shen *et al.*, "Distinct spinon and holon dispersions in photoemission spectral functions from one-dimensional  $\text{SrCuO}_2$ ," *Nature Physics*, vol. 2, no. 6, 2006.
- [95] M. Matsuda, K. Katsumata, K. Kojima, M. Larkin, G. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. Uemura, H. Eisaki, N. Motoyama *et al.*, "Magnetic phase transition in the s= zigzag-chain compound  $\text{SrCuO}_2$ ," *Physical Review B*, vol. 55, no. 18, p. R11953, 1997.
- [96] I. Zaliznyak, C. Broholm, M. Kibune, M. Nohara, and H. Takagi, "Anisotropic spin freezing in the s= 1/2 zigzag chain compound  $\text{SrCuO}_2$ ," *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 25, p. 5370, 1999.

- 
- [97] S. R. White and I. Affleck, “Dimerization and incommensurate spiral spin correlations in the zigzag spin chain : Analogies to the kondo lattice,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 14, p. 9862, 1996.
- [98] C. Itoi and S. Qin, “Strongly reduced gap in the zigzag spin chain with a ferromagnetic interchain coupling,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 22, p. 224423, 2001.
- [99] G. Simutis, M. Thede, R. Saint-Martin, A. Mohan, C. Baines, Z. Guguchia, R. Khasanov, C. Hess, A. Revcolevschi, B. Büchner *et al.*, “Magnetic ordering in the ultrapure site-diluted spin chain materials  $\text{SrCu}_{(1-x)}\text{Ni}_{(x)}\text{O}_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 21, p. 214430, 2016.
- [100] K. Karmakar, R. Bag, M. Skoulatos, C. Rüegg, and S. Singh, “Impurities in weakly coupled quantum spin chains  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 95, p. 235154, 2017.
- [101] H. Suzuura, H. Yasuhara, A. Furusaki, N. Nagaosa, and Y. Tokura, “Singularities in optical spectra of quantum spin chains,” *Physical review letters*, vol. 76, no. 14, p. 2579, 1996.
- [102] K. Kojima, Y. Fudamoto, M. Larkin, G. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. Uemura, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida *et al.*, “Reduction of ordered moment and néel temperature of quasi-one-dimensional antiferromagnets  $\text{sr}_2\text{cuo}_3$  and  $\text{ca}_2\text{cuo}_3$ ,” *Physical review letters*, vol. 78, no. 9, p. 1787, 1997.
- [103] K. Karmakar and S. Singh, “Finite-size effects in the quasi-one-dimensional quantum magnets  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_3$  ( $m = \text{Ni}, \text{Zn}$ ), and  $\text{SrCuO}_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 22, p. 224401, 2015.
- [104] K. Karmakar, M. Skoulatos, G. Prando, B. Roessli, U. Stuhr, F. Hammerath, C. Rüegg, and S. Singh, “Effects of quantum spin-1/2 impurities on the magnetic properties of zigzag spin chains,” *Physical Review Letters*, vol. 118, no. 10, p. 107201, 2017.
- [105] F. Hammerath, S. Nishimoto, H.-J. Grafe, A. Wolter, V. Kataev, P. Ribeiro, C. Hess, S.-L. Drechsler, and B. Büchner, “Spin gap in the zigzag spin-1/2 chain cuprate  $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CuO}_2$ ,” *Physical review letters*, vol. 107, no. 1, p. 017203, 2011.
- [106] F. Hammerath, E. Brüning, S. Sanna, Y. Utz, N. Beesetty, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, C. Hess, B. Büchner, and H.-J. Grafe, “Spin gap in the single spin-1 2 chain cuprate  $\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CuO}_3$ ,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 18, p. 184410, 2014.
- [107] Y. Utz, F. Hammerath, R. Kraus, T. Ritschel, J. Geck, L. Hozoi, J. v. d. Brink, A. Mohan, C. Hess, K. Karmakar *et al.*, “The effect of different in-chain impurities on the magnetic properties of the spin chain compound  $\text{SrCuO}_2$  probed by nmr,” *Physical Review B*, vol. 96, p. 115135, 2017.
- [108] M. Abrashev, A. Litvinchuk, C. Thomsen, and V. Popov, “Fröhlich-interaction-induced multi-phonon raman scattering in  $\text{SrCuO}_2$  and  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 14, p. R8638, 1997.
- [109] Abrashev, MV and Litvinchuk, AP and Thomsen, C and Popov, VN, “Optical phonons in the orthorhombic double-chain  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$  ( $x = 0, 0.5$ ),” *Physical Review B*, vol. 55, no. 14, p. 9136, 1997.

- [110] Z. Popović, M. Konstantinović, R. Gajić, C. Thomsen, U. Kuhlmann, and A. Vietkin, “Polarized far-infrared and raman spectra of SrCuO<sub>2</sub> single crystals,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 351, no. 4, pp. 386–394, 2001.
- [111] R. Nakayama, Y. Tanaka, H. Yui, H. Yamauchi, A. Baron, and T. Sasagawa, “Phonon properties in the simplest cuprate compound SrCuO<sub>2</sub>,” *Physica C : Superconductivity and its applications*, vol. 470, pp. S151–S152, 2010.
- [112] P. Ribeiro, C. Hess, P. Reutler, G. Roth, and B. Büchner, “Heat transport in doped SrCuO<sub>2</sub>,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 290, pp. 334–337, 2005.
- [113] N. Hlubek, P. Ribeiro, R. Saint-Martin, S. Nishimoto, A. Revcolevschi, S.-L. Drechsler, G. Behr, J. Trinckauf, J. Hamann-Borrero, J. Geck *et al.*, “Bond disorder and breakdown of ballistic heat transport in the spin-1/2 antiferromagnetic heisenberg chain as seen in Ca-doped SrCuO<sub>2</sub>,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 21, p. 214419, 2011.
- [114] A. Mohan, N. S. Beesetty, N. Hlubek, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, B. Büchner, and C. Hess, “Bond disorder and spinon heat transport in the s= 1/2 heisenberg spin chain compound Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> : From clean to dirty limits,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 10, p. 104302, 2014.
- [115] A. Mohan, “Low-dimensional quantum magnets single crystal growth and heat transport studies,” Ph.D. dissertation, Technische Universität Dresden Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, 2014.
- [116] J. Schlappa, K. Wohlfeld, K. Zhou, M. Mourigal, M. Haverkort, V. Strocov, L. Hozoi, C. Monney, S. Nishimoto, S. Singh *et al.*, “Spin-orbital separation in the quasi 1d mott-insulator Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>,” *Nature*, vol. 485, no. 7396, pp. 82–85, 2012.
- [117] C. Kim, A. Matsuura, Z.-X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, and S. Maekawa, “Observation of spin-charge separation in one-dimensional SrCuO<sub>2</sub>,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 19, p. 4054, 1996.
- [118] C. Kim, Z.-X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, and S. Maekawa, “Separation of spin and charge excitations in one-dimensional SrCuO<sub>2</sub>,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 24, p. 15589, 1997.
- [119] H. Fujisawa, T. Yokoya, T. Takahashi, M. Tanaka, M. Hasegawa, and H. Takei, “Angle-resolved photoemission spectroscopy of SrCuO<sub>2</sub> : spin-charge separation ?” *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, vol. 88, pp. 461–465, 1998.
- [120] Fujisawa, H and Yokoya, T and Takahashi, T and Miyasaka, S and Kibune, M and Takagi, H, “Spin-charge separation in single-chain compound Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> studied by angle-resolved photoemission,” *Solid state communications*, vol. 106, no. 8, pp. 543–547, 1998.
- [121] H. Fujisawa, T. Yokoya, T. Takahashi, S. Miyasaka, M. Kibune, and H. Takagi, “Angle-resolved photoemission study of Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 11, p. 7358, 1999.
- [122] S. Chattopadhyay, S. Giri, and S. Majumdar, “Broken chain effect in doped SrCuO<sub>2</sub>,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 23, no. 21, p. 216006, 2011.



- 
- [123] M. Matsuda, K. Katsumata, A. Zheludev, S. M. Shapiro, and G. Shirane, "Neutron scattering study in  $\text{BaNiO}_2$ ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, no. 8â9, pp. 1121–1123, Sep. 1999.
- [124] R. t. Shannon and C. T. Prewitt, "Revised values of effective ionic radii," *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 26, no. 7, pp. 1046–1048, 1970.
- [125] T. Ivanovab, I. Jacyna-Onyszkiewicz, and V. Shustovb, "The origin of epr signals in  $\text{SrCuO}_2$  ceramics."
- [126] J. M. Hill, D. C. Johnston, and L. L. Miller, "Decomposition of the spin-1/2 heisenberg chain compound  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  in air and water : An epr and magnetic susceptibility study of  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ ," *Physical Review B*, vol. 65, no. 13, p. 134428, 2002.
- [127] A. Revcolevschi, A. Vietkine, and H. Moudden, "Crystal growth and characterization of chain cuprates  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and spin-ladder  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ," *Physica C : Superconductivity*, vol. 282, pp. 493–494, 1997.
- [128] W. G. Pfann, "Principles of zone-melting," *Trans. Aime*, vol. 194, no. 1, pp. 747–753, 1952.
- [129] H. Theuerer, "Method of processing semiconductive materials," Patent, Oct. 23, 1962, uS Patent 3,060,123.
- [130] R. Emeis, "Notizen : Tiegelfreies ziehen von silicium-einkristallen," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 9, no. 1, pp. 67–68, 1954.
- [131] P. H. Keck and M. J. Golay, "Crystallization of silicon from a floating liquid zone," *Physical Review*, vol. 89, no. 6, p. 1297, 1953.
- [132] R. E. De La Rue and F. A. Halden, "Arc-image furnace for growth of single crystals," *Review of Scientific Instruments*, vol. 31, no. 1, pp. 35–38, 1960.
- [133] T. Akashi, K. Matumi, T. Okada, and T. Mizutani, "Preparation of ferrite single crystals by new floating zone technique," *IEEE transactions on magnetics*, vol. 5, no. 3, pp. 285–289, 1969.
- [134] W. Wong-Ng, L. P. Cook, and W. Greenwood, "Melting of  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  at oxygen pressures of 0.0075, 0.021 and 0.1 mpa," *Physica C : Superconductivity*, vol. 299, no. 1, pp. 9–14, 1998.
- [135] G. Behr, W. Löser, M.-O. Apostu, W. Gruner, M. Hücker, L. Schramm, D. Souptel, A. Teresiak, and J. Werner, "Floating zone growth of  $\text{CuO}$  under elevated oxygen pressure and its relevance for the crystal growth of cuprates," *Crystal Research and Technology*, vol. 40, no. 1-2, pp. 21–25, 2005.
- [136] D. Prabhakaran and A. Boothroyd, "Single crystal growth of zn-doped  $\text{CuO}$  by the floating-zone method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 250, no. 1, pp. 77–82, 2003.
- [137] R. Schmidt-Whitley, M. Martinez-Clemente, and A. Revcolevschi, "Growth and microstructural control of single crystal cuprous oxide  $\text{Cu}_2\text{O}$ ," *Journal of Crystal Growth*, vol. 23, no. 2, pp. 113–120, 1974.

- [138] S. Koochpayeh, D. Fort, and J. Abell, "The optical floating zone technique : A review of experimental procedures with special reference to oxides," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 54, no. 3, pp. 121–137, 2008.
- [139] M. Higuchi, K. Kodaira, and S. Nakayama, "Growth of apatite-type neodymium silicate single crystals by the floating-zone method," *Journal of crystal growth*, vol. 207, no. 4, pp. 298–302, 1999.
- [140] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, and K. Kodaira, "Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1, pp. 73–80, 2004.
- [141] J. W. Rutter and B. Chalmers, "A prismatic substructure formed during solidification of metals," *Canadian Journal of Physics*, vol. 31, no. 1, pp. 15–39, 1953.
- [142] W. Tiller, K. Jackson, J. Rutter, and B. Chalmers, "The redistribution of solute atoms during the solidification of metals," *Acta metallurgica*, vol. 1, no. 4, pp. 428–437, 1953.
- [143] G. Reinhart, H. Nguyen-Thi, B. Billia, and J. Gastaldi, "Dynamique de formation de la micro-structure de solidification d'alliages métalliques : caractérisation par imagerie x synchrotron," Ph.D. dissertation, Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2006.
- [144] Y. Cauchois and C. Sénémaud, *Longueurs D'onde Des Émissions X Et Des Discontinuités D'absorption X : Wavelengths of X-ray Emission Lines and Absorption Edges*. Pergamon Press, 1978.
- [145] J. A. Bearden, "X-ray wavelengths," *Reviews of Modern Physics*, vol. 39, no. 1, p. 78, 1967.
- [146] J. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, and L. Sarger, "La spectroscopie sur plasma induit par laser : une technique en devenir pour l'analyse sur site des sols pollués," *Spectra analyse*, vol. 34, no. 246, p. 29, 2005.
- [147] J. E. Sansonetti and W. C. Martin, *Handbook of basic atomic spectroscopic data*. NIST, 2005, vol. 34, no. 4.
- [148] K. Karmakar, A. Singh, S. Singh, A. Poole, and C. Ruëgg, "Crystal growth of the nonmagnetic  $\text{Zn}^{2+}$  and magnetic  $\text{Co}^{2+}$  doped quasi-one-dimensional spin chain compound  $\text{SrCuO}_2$  using the traveling solvent floating zone method," *Crystal Growth & Design*, vol. 14, no. 3, pp. 1184–1192, 2014.
- [149] K. Karmakar, R. Bag, and S. Singh, "Crystal growth of spin chain compound  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  doped with quantum defects : Zn, Co, Ni and Mn," *Crystal Growth & Design*, vol. 15, no. 10, pp. 4843–4853, 2015.
- [150] C. B. Alcock and B. Li, "Thermodynamic study of the Cu-Sr-O system," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 5, pp. 1176–1180, 1990.
- [151] D. Risold, B. Hallstedt, and L. J. Gauckler, "Thermodynamic assessment of the strontium–copper–oxygen system," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 3, pp. 527–536, 1997.

- 
- [152] H. Ohta, N. Yamauchi, M. Motokawa, M. Azuma, and M. Takano, "Submillimeter wave esr of  $\text{SrCuO}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 61, no. 9, pp. 3370–3376, 1992.
- [153] H. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallographica*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.
- [154] Rietveld, HM, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [155] J. Rodriguez-Carvajal, "Fullprof : a program for rietveld refinement and pattern matching analysis," in *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, vol. 127. Toulouse, France :[sn], 1990.
- [156] D. R. Black, D. Windover, A. Henins, J. Filliben, and J. P. Cline, "Certification of standard reference material 660b," *Powder Diffraction*, vol. 26, no. 2, p. 155â158, 2011.
- [157] N. E. Brese, M. O'Keeffe, R. B. Von Dreele, and V. G. Young, "Crystal structures of  $\text{NaCuO}_2$  and  $\text{KCuO}_2$  by neutron diffraction," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 83, no. 1, pp. 1–7, 1989.
- [158] C. E. Holloway and M. Melnik, "Copper (i) compounds : Classification and analysis of crystallographic and structural data," *Reviews in Inorganic Chemistry*, vol. 15, no. 3-4, pp. 147–386, 1995.
- [159] D. Johnston, R. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S. Budáko, A. Panchula, and P. Canfield, "Thermodynamics of spin  $s= 1/2$  antiferromagnetic uniform and alternating-exchange heisenberg chains," *Physical Review B*, vol. 61, no. 14, p. 9558, 2000.
- [160] J. C. Bonner and M. E. Fisher, "Linear magnetic chains with anisotropic coupling," *Physical Review*, vol. 135, no. 3A, p. A640, 1964.
- [161] S. Lukyanov, "Low energy effective hamiltonian for the xxz spin chain," *Nuclear Physics B*, vol. 522, no. 3, pp. 533–549, 1998.
- [162] J. Sirker, S. Fujimoto, N. Laflorencie, S. Eggert, and I. Affleck, "Thermodynamics of impurities in the anisotropic heisenberg spin-1/2 chain," *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, vol. 2008, no. 02, p. P02015, 2008.
- [163] S. Fujimoto and S. Eggert, "Boundary susceptibility in the spin-1/2 chain : Curie-like behavior without magnetic impurities," *Physical review letters*, vol. 92, no. 3, p. 037206, 2004.
- [164] S. Eggert and I. Affleck, "Magnetic impurities in half-integer-spin heisenberg antiferromagnetic chains," *Physical Review B*, vol. 46, no. 17, p. 10866, 1992.
- [165] S. Eggert, D. P. Gustafsson, and S. Rommer, "Phase diagram of an impurity in the spin-1/2 chain : Two-channel kondo effect versus curie law," *Physical review letters*, vol. 86, no. 3, p. 516, 2001.
- [166] Y. Sidis, P. Bourges, H. Fong, B. Keimer, L. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, B. Hennion, P. Gautier-Picard, G. Collin *et al.*, "Quantum impurities and the neutron resonance peak in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  : Ni versus Zn," *Physical review letters*, vol. 84, no. 25, p. 5900, 2000.

- [167] P. Mendels, J. Bobroff, G. Collin, H. Alloul, M. Gabay, J. Marucco, N. Blanchard, and B. Grenier, "Normal-state magnetic properties of Ni and Zn substituted in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  : Hole-doping dependence," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 46, no. 5, p. 678, 1999.
- [168] K. Karmakar, "Disorder in the quantum spin-chains  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ ," Ph.D. dissertation, Indian Institute of Science Education and Research, Pune-411008, India, 2016.
- [169] G. A. Bain and J. F. Berry, "Diamagnetic corrections and pascal's constants," *J. Chem. Educ.*, vol. 85, no. 4, p. 532, 2008.
- [170] E. R. Lippincott, "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds." *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, no. 21, pp. 3532–3532, 1963.
- [171] F. Basolo, "Substitution reactions of square planar complexes." ACS Publications, 1965.
- [172] H. B. Gray and C. Ballhausen, "A molecular orbital theory for square planar metal complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, no. 3, pp. 260–265, 1963.
- [173] K. Oka and H. Unoki, "Phase diagram of the  $\text{La}_2\text{O}_3$ -CuO system and crystal growth of  $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$ ," *Japanese journal of applied physics*, vol. 26, no. 10A, p. L1590, 1987.
- [174] E. Hahn, "Nuclear induction due to free larmor precession," *Physical Review*, vol. 77, no. 2, p. 297, 1950.
- [175] E. L. Hahn, "Spin echoes," *Physical review*, vol. 80, no. 4, p. 580, 1950.
- [176] J. H. Nelson, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, P. Hall, Ed. John H. Nelson, 2002.
- [177] P. Zeeman, "Vii. doublets and triplets in the spectrum produced by external magnetic forces," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 44, no. 266, pp. 55–60, 1897.
- [178] T. Moriya, "Nuclear magnetic relaxation in antiferromagnetics," *Progress of Theoretical Physics*, vol. 16, no. 1, pp. 23–44, 1956.
- [179] Y. Utz, F. Hammerath, S. Nishimoto, C. Hess, N. S. Beesetty, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, B. Büchner, and H.-J. Grafe, "Suppression of the impurity-induced local magnetism by the opening of a spin pseudogap in ni-doped  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 92, no. 6, p. 060405, 2015.
- [180] G. Simutis, S. Gvasaliya, N. Beesetty, T. Yoshida, J. Robert, S. Petit, A. Kolesnikov, M. Stone, F. Bourdarot, H. Walker *et al.*, "Spin pseudogap in the  $s=1/2$  chain material  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  with impurities," *Physical Review B*, vol. 95, no. 5, p. 054409, 2017.
- [181] J. B. J. Baron Fourier, *The analytical theory of heat*. The University Press, 1878.
- [182] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [183] J. Callaway, "Model for lattice thermal conductivity at low temperatures," *Physical Review*, vol. 113, no. 4, p. 1046, 1959.
- [184] A. Matthiessen and C. Vogt, "On the influence of temperature on the electric conducting-power of alloys," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 154, pp. 167–200, 1864.

- 
- [185] P. Carruthers, "Theory of thermal conductivity of solids at low temperatures," *Reviews of Modern Physics*, vol. 33, no. 1, p. 92, 1961.
- [186] J. Callaway, "Low-temperature lattice thermal conductivity," *Physical Review*, vol. 122, no. 3, p. 787, 1961.
- [187] J. Callaway and H. C. von Baeyer, "Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity," *Physical Review*, vol. 120, no. 4, p. 1149, 1960.
- [188] C. Herring, "Role of low-energy phonons in thermal conduction," *Physical Review*, vol. 95, no. 4, p. 954, 1954.
- [189] R. Berman and P. G. Klemens, "Thermal conduction in solids," *Physics Today*, vol. 31, p. 56, 1978.
- [190] G. P. Horn, "Spinonischer wärmetransport in ladungsdotierten heisenberg-spinketten," Master's thesis, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden Fachrichtung Physik, 2017.
- [191] C. Hess, H. ElHaes, A. Waske, B. Büchner, C. Sekar, G. Krabbes, F. Heidrich-Meisner, and W. Brenig, "Linear temperature dependence of the magnetic heat conductivity in  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ," *Physical review letters*, vol. 98, no. 2, p. 027201, 2007.
- [192] X. Zotos, F. Naef, and P. Prelovsek, "Transport and conservation laws," *Physical Review B*, vol. 55, no. 17, p. 11029, 1997.
- [193] S. Fujimoto and N. Kawakami, "Drude weight at finite temperatures in heisenberg spin chains and some non-integrable systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. cond-mat/0301253, p. 197202, 2003.
- [194] R. Bachmann, F. DiSalvo Jr, T. Geballe, R. Greene, R. Howard, C. King, H. Kirsch, K. Lee, R. Schwall, H.-U. Thomas *et al.*, "Heat capacity measurements on small samples at low temperatures," *Review of Scientific Instruments*, vol. 43, no. 2, pp. 205–214, 1972.
- [195] N. Ashcroft and N. Mermim, "D., solid states physics," 1976.
- [196] R. Goetsch, V. Anand, A. Pandey, and D. Johnston, "Structural, thermal, magnetic, and electronic transport properties of the  $\text{LaNi}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ," *Physical Review B*, vol. 85, no. 5, p. 054517, 2012.
- [197] T. De Neef, "Thermodynamics of magnetic chains with  $s \leq 5/2$ ," *Physical Review B*, vol. 13, no. 9, p. 4141, 1976.
- [198] LLB, "La source et les faisceaux sortis." [Online]. Available : [http://www-llb.cea.fr/presllb/Part\\_2.pdf](http://www-llb.cea.fr/presllb/Part_2.pdf)
- [199] H. Schober, "Diffusion des neutrons par la matière cristalline ou amorphe non-magnétique," *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, vol. 10, pp. 159–336, 2010.
- [200] M. Songvilay, "Structures et propriétés d'oxydes magnétiques à topologie frustrée et de basse dimension," Ph.D. dissertation, Université Paris-Saclay, 2016.

- [201] S. W. Lovesey, “Theory of neutron scattering from condensed matter,” 1984.
- [202] I. A. Zaliznyak and S.-H. Lee, “Magnetic neutron scattering,” BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY (US), Tech. Rep., 2004.
- [203] B. Hennion, “La diffusion inélastique des neutrons sur monocristal. le spectromètre 3-axes,” *Ecole thématique de la Société Française de la Neutronique*, vol. 10, pp. 357–378, 2010.
- [204] Z. Yamani, Z. Tun, and D. Ryan, “Neutron scattering study of the classical antiferromagnet  $\text{MnF}_2$  : a perfect hands-on neutron scattering teaching course special issue on neutron scattering in canada.” *Canadian Journal of Physics*, vol. 88, no. 10, pp. 771–797, 2010.
- [205] T. Freltoft, G. Shirane, S. Mitsuda, J. Remeika, and A. Cooper, “Magnetic form factor of Cu in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,” *Physical Review B*, vol. 37, no. 1, p. 137, 1988.
- [206] S. Pailhès, H. Euchner, V. Giordano, R. Debord, A. Assy, S. Gomès, A. Bosak, D. Machon, S. Paschen, and M. de Boissieu, “Localization of propagative phonons in a perfectly crystalline solid,” *Physical review letters*, vol. 113, no. 2, p. 025506, 2014.
- [207] S. Hufner, *Photoelectron spectroscopy : principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [208] Y. Beltukov, V. Kozub, and D. Parshin, “Ioffe-regel criterion and diffusion of vibrations in random lattices,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 13, p. 134203, 2013.
- [209] O. Shlagman and E. Shimshoni, “Magnetothermal transport in spin-ladder systems,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, no. 075442, 2012.
- [210] J. A. M. B. T. H. M. R. C. A. V. Sologubenko, T. Lorenz and K. KrÄ€mer, *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 220411, 2009.
- [211] Z. Popović, V. Ivanov, M. Konstantinović, A. Cantarero, J. Martinez-Pastor, D. Olguin, M. Alonso, M. Garriga, O. Khuong, A. Vietkin *et al.*, “Optical studies of gap, hopping energies, and the anderson-hubbard parameter in the zigzag-chain compound  $\text{SrCuO}_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 16, p. 165105, 2001.
- [212] I. Loa, L. Lundegaard, M. McMahon, S. Evans, A. Bossak, and M. Krisch, “Lattice dynamics of incommensurate composite rb-iv and a realization of the monatomic linear chain model,” *Physical review letters*, vol. 99, no. 3, p. 035501, 2007.
- [213] N. Nagasako, T. Oguchi, H. Fujisawa, O. Akaki, T. Yokoya, T. Takahashi, M. Tanaka, M. Hasegawa, and H. Takei, “Electronic band structure of  $\text{SrCuO}_2$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 66, no. 6, pp. 1756–1761, 1997.
- [214] H. Hertz, “Ueber sehr schnelle elektrische schwingungen,” *Annalen der Physik*, vol. 267, no. 7, pp. 421–448, 1887.
- [215] A. Einstein, “Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtetes betreffenden heuristischen gesichtspunkt,” *Annalen der physik*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [216] C. N. Berglund and W. E. Spicer, “Photoemission studies of copper and silver : theory,” *Physical Review*, vol. 136, no. 4A, p. A1030, 1964.

- 
- [217] A. Damascelli, "Probing the electronic structure of complex systems by arpes," *Physica Scripta*, vol. 2004, no. T109, p. 61, 2004.
- [218] M.-E. Couprie, J.-C. Denard, L. Farvacque, G. Le Bec, A. Nadji, and J.-L. Revol, "Le rayonnement synchrotron, une source de lumière dédiée à la recherche," *Reflète de la physique*, no. 34-35, pp. 18–23, 2013.
- [219] M. P. Seah and W. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids," *Surface and interface analysis*, vol. 1, no. 1, pp. 2–11, 1979.
- [220] E. Kurmaev, V. Galakhov, V. Fedorenko, L. Elokhina, S. Bartkowski, M. Neumann, C. Greaves, P. Edwards, M. Al-Mamouri, and D. Novikov, "X-ray emission, photoelectron spectra, and electronic structure of  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ ," *Physical Review B*, vol. 52, no. 4, p. 2390, 1995.
- [221] K. Maiti, D. Sarma, T. Mizokawa, and A. Fujimori, "Electronic structure of one-dimensional cuprate,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 37, no. 5, p. 359, 1997.
- [222] A. Koitzsch, S. Borisenko, J. Geck, V. Zabolotnyy, M. Knupfer, J. Fink, P. Ribeiro, B. Büchner, and R. Follath, "Current spinon-holon description of the one-dimensional charge-transfer insulator  $\text{SrCuO}_2$  : Angle-resolved photoemission measurements," *Physical Review B*, vol. 73, no. 20, p. 201101, 2006.
- [223] P. Anderson, "The resonating valence bond state in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and superconductivity," 1987.
- [224] F. Zhang and T. Rice, "Effective hamiltonian for the superconducting Cu oxides," *Physical Review B*, vol. 37, no. 7, p. 3759, 1988.
- [225] R. P. Vasquez, "Sr(CO<sub>2</sub>) by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 1, no. 1, pp. 112–116, 1992.
- [226] R. Vasquez, "Cu(CO<sub>3</sub>) by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 5, no. 4, pp. 273–278, 1998.
- [227] Vasquez, RP, "CuO by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 5, no. 4, pp. 262–266, 1998.
- [228] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, and A. Levasseur, "Systematic xps studies of metal oxides, hydroxides and peroxides," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, no. 6, pp. 1319–1324, 2000.
- [229] R. Vasquez, "Cu(OH)<sub>2</sub> by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 5, no. 4, pp. 267–272, 1998.
- [230] E. V. Benckiser, "Optical spectroscopy of orbital and magnetic excitations in vanadates and cuprates," Ph.D. dissertation, Universität zu Köln, 2007.
- [231] J. Akimitsu and Y. Ito, "Magnetic form factor of  $\text{CuO}^{2+}$  in  $\text{K}_2\text{CuF}_4$ ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 40, no. 6, pp. 1621–1629, 1976.

**Titre :** Synthèse et études de cuprates de basse dimensionnalité à propriétés thermiques fortement anisotropes.

**Mots clés :** cuprates, chaînes de spin, basse dimension, conduction thermique, spinons, phonons

**Résumé :** Ce manuscrit porte sur l'étude de cuprates de basse dimensionnalité, les systèmes à chaînes de spins  $\text{SrCuO}_2$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Un des intérêts de ces deux composés est qu'ils présentent des conceptions thermiques fortement anisotropes. Celles-ci comportent une contribution magnétique due au transport de la chaleur via les excitations de spinons qui se manifeste uniquement dans la direction des chaînes de spins. Notre étude a pour objectif la mise en évidence des mécanismes qui gouvernent ces propriétés de transport, notamment à travers l'étude des interactions entre les spinons, les phonons et les défauts. Les interactions spinons (phonons)-défauts ont été sondées par l'introduction intentionnelle de dopants (1-2%) non-magnétiques sur le site du cuivre :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ , ou encore par

l'introduction d'éléments possédant des degrés d'oxydation différents sur le site du strontium :  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{K}^+$ .

Les composés ont été synthétisés sous leur forme monocristalline par la méthode de fusion de la zone solvante. Des caractérisations structurales, magnétiques et thermiques des composés purs et dopés ont été réalisées. Les spectres d'excitations magnétiques de ces cuprates ont été déterminés par diffusion inélastique de neutrons, spectroscopie RMN et spectroscopie de photoémission résolue en angle afin de révéler l'impact de la substitution. L'étude des spectres de phonons a également été réalisée par diffusion inélastique de neutrons. Les résultats de ces mesures sont corrélés aux propriétés de conduction thermique des composés purs et dopés.

**Title :** Single crystal growth and study of low dimensional cuprates with highly anisotropic heat transport properties.

**Keywords :** cuprates, spin chains, low-dimensional magnets, thermal conduction, spinon, phonon.

**Abstract :** This manuscript deals with the study of low dimensional cuprates, namely, the spin chains systems  $\text{SrCuO}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . These two compounds exhibit highly anisotropic thermal conduction properties along the spin-chains direction, where magnetic thermal conduction contributes to the heat transport process via spinon excitations. Our study aims to highlight the mechanisms that govern the heat transport properties, particularly through the study of the scattering channels involving spinon, phonon and defects. The spinon (phonon)-defect scattering was probed by the intentional introduction of non-magnetic dopants (1-2%) on the copper site, by:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$ , or by the introduction of elements carrying different oxidation level on the strontium site, by:  $\text{La}^{3+}$

or  $\text{K}^+$ .

Single crystals of the pure and doped materials have been grown by the travelling solvent floating zone method. The structural, magnetic and thermal characterizations of the pure and doped compounds were performed. The magnetic excitation spectra of the compounds were determined by inelastic neutron scattering, NMR spectroscopy, and angle resolved photoemission spectroscopy to reveal the impact of the substitution on the spin dynamics of the doped compounds. The study of phonon spectra has also been performed by inelastic neutron scattering. Results from inelastic neutron scattering have been correlated to the heat transport properties of the pristine and substituted materials.