



HAL
open science

Etude par Résonance Magnétique de Cobaltates NaxCoO₂

Cédric de Vault

► **To cite this version:**

Cédric de Vault. Etude par Résonance Magnétique de Cobaltates NaxCoO₂. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00137890

HAL Id: tel-00137890

<https://theses.hal.science/tel-00137890>

Submitted on 22 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

Cédric de Vaulx

pour obtenir le grade de Docteur
de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité : Physique

Etude par Résonance Magnétique Nucléaire de Cobaltates Na_xCoO_2

Soutenue le 06 février 2007 devant la commission d'examen :

O. Isnard, Président
C. Delmas, Rapporteur
J. Bobroff, Rapporteur
A. Maignan
M.-H. Julien
C. Berthier

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Spectrométrie Physique
CNRS-UJF, Grenoble

Tous ceux qui sont sérieusement impliqués dans la science finiront par être convaincus qu'un Esprit se manifeste dans les lois de l'Univers, un Esprit immensément supérieur à celui de l'homme.

Albert Einstein, 1936.

*A mes parents, qui m'ont toujours
soutenu et encouragé dans la voie
que j'ai choisie.*

Table des matières

Introduction	5
1 Les cobaltates Na_xCoO_2	7
1.1 Synthèse et cristallographie	8
1.1.1 Synthèse par chimie directe	8
1.1.2 Désintercalation/intercalation	10
1.1.3 Synthèse de monocristaux	11
1.1.4 Spécificité de la phase P2	14
1.2 Propriétés physiques	16
1.2.1 Structure électronique locale	17
1.2.2 Structure de bandes	19
1.2.3 Métallicité et supraconductivité pour $x < 0.5$	24
1.2.4 Le cas $x = 0.5$ et le problème de l'ordre des ions sodium	26
1.2.5 Métallicité et magnétisme pour $x > 0.5$	27
2 La Résonance Magnétique Nucléaire	29
2.1 Les grands principes de la RMN	29
2.1.1 L'interaction Zeeman	30
2.1.2 La RMN par impulsion radiofréquence	30
2.1.3 Détection	31
2.2 Interactions dans les solides : aspect statique	32
2.2.1 Les interactions hyperfines magnétiques	33
2.2.2 Déplacement hyperfin magnétique	34
2.2.3 L'interaction hyperfine électrique ou quadrupolaire	37
2.2.4 Les interactions noyaux-noyaux	38
2.3 Phénomènes de relaxation : aspect dynamique	39
2.3.1 Temps de relaxation spin-réseau	39
2.3.2 Temps de relaxation spin-spin	41

2.4	Techniques expérimentales	42
2.4.1	Le champ magnétique statique	42
2.4.2	Spectromètre RMN	43
2.4.3	Cryogénie	45
2.4.4	Mesure de l'aimantation	46
3	Corrélations magnétiques à la limite $x \rightarrow 0$	51
3.1	Echantillons	52
3.2	Spectroscopie des noyaux ^{59}Co	55
3.2.1	Séparation des deux contributions	55
3.2.2	Signal CoO_2	56
3.3	Mesures de susceptibilité	58
3.4	Taux de relaxation spin-réseau	60
3.5	Régime liquide de Fermi à basse température	62
3.6	Comparaison avec Na_xCoO_2 et interprétation physique	64
3.7	Temps de relaxation T_2	64
3.8	Degré d'oxydation du cobalt	66
3.9	Conclusion	67
4	Aperçu de quelques monocristaux de Na_xCoO_2	69
4.1	Présentation générale	70
4.2	Caractérisations RMN et SQUID	71
4.3	"Vieillessement" des échantillons vu par RMN et SQUID	72
4.4	Recuits à haute température	75
4.5	Phases spécifiques et séparation de phases pour $0.65 < x \leq 1$	79
4.5.1	Evolution des spectres RMN en fonction du taux de sodium	79
4.5.2	Température de transition magnétique	81
4.5.3	Diffraction de Rayons X	83
4.6	Résumé	89
5	Isolant non-magnétique et séparation de phases à la limite $x \rightarrow 1$	93
5.1	Spectroscopie	94
5.2	Correction de champ démagnétisant	96
5.3	Déplacements hyperfins	100
5.4	Taux de relaxation	101
5.5	Evaluation et détermination des deux phases	103
5.6	Discussion sur la séparation de phases pour $x \geq 0.81$	104

6	Texture électronique et ionique dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$	107
6.1	Premier aperçu des résultats de spectroscopie	107
6.1.1	Identification des sites ^{59}Co	107
6.1.2	Identification des sites ^{23}Na	111
6.2	Evolution des spectres ^{59}Co et ^{23}Na en fonction de la température . . .	113
6.2.1	Forme générale des raies centrales ^{59}Co et ^{23}Na	113
6.2.2	Comparaison qualitative des déplacements de ^{59}Co et ^{23}Na . . .	115
6.2.3	Couplages hyperfins de ^{23}Na et susceptibilité de Van-Vleck . . .	118
6.2.4	Couplages hyperfins et déplacement orbital de ^{59}Co	121
6.2.5	Discussion sur les états électroniques du cobalt	124
6.3	Relaxation nucléaire	127
6.3.1	Taux de relaxation spin-réseau T_1^{-1} des noyaux de sodium . . .	129
6.3.2	Taux de relaxation spin-réseau T_1^{-1} des noyaux de cobalt	131
6.3.3	Taux de Relaxation spin-spin T_2^{-1} des noyaux de ^{59}Co	132
6.4	Discussion sur la diffusion ionique et sur les sites cristallographiques de Na	133
6.5	Simulations de champ hyperfin	135
6.5.1	Couplages hyperfins premiers et seconds voisins	136
6.5.2	Deux scénarios à exclure : valence moyenne $\text{Co}^{3.25+}$ et répartition aléatoire $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$	137
6.5.3	Autres scénarios de textures électroniques	140
6.5.4	Influence de l'ordre des ions sodium sur les spectres RMN . . .	142
6.5.5	Résumé sur les modélisations de textures	145
6.6	Conclusion	146
7	La phase magnétique ordonnée dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$	147
7.1	Résultats connus	147
7.2	Disparition du signal ^{59}Co	149
7.3	Spectres et déplacements ^{23}Na	151
7.4	La transition métamagnétique vue par RMN du ^{23}Na :	152
7.4.1	Correction de champ démagnétisant	157
7.4.2	Evaluation du moment magnétique au site de cobalt	158
7.4.3	Mise en évidence de la transition métamagnétique	160
7.5	Propriétés "exotiques" de la phase magnétique	162
7.5.1	Oscillations des courbes d'écho de spin	162
7.5.2	Modification du profil des spectres par les impulsions RF	163

7.6 Conclusion	167
Conclusion	169
Quelques remerciements	171
Annexes	173
Bibliographie	177

Introduction

Quand la découverte de supraconductivité dans $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été annoncée au printemps 2003, beaucoup de groupes de recherche se sont détournés des supraconducteurs à haute température critique, pour se lancer dans l'aventure des cobaltates Na_xCoO_2 . En effet, en raison de la présence supposée d'ions Co^{3+} non-magnétiques ($S = 0$) et Co^{4+} magnétiques ($S = 1/2$), ces matériaux apparaissaient comme les analogues des cuprates supraconducteurs, hormis un réseau des plans de conduction triangulaire et non plus carré. C'est dans ce contexte que j'ai commencé ma thèse.

Dès le départ, nous avons été intrigués par la présence d'un magnétisme apparemment fort dans une zone du diagramme de phase où l'on s'attendrait à voir disparaître de telles propriétés. Comme il nous apparaissait aussi plus "sage" de comprendre d'abord Na_xCoO_2 , avant de spéculer sur l'origine de la supraconductivité de sa forme hydratée, nous avons décidé de nous intéresser d'abord à ces composés "magnétiques" présentant un taux de sodium proche $x = 0.7 - 0.9$. Pourtant, si l'étude par RMN de l'ordre magnétique dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ se trouve reléguée en dernière place de ce manuscrit, et qu'elle est finalement loin d'en constituer la partie principale, c'est que nombre de difficultés sont apparues au cours de la thèse. Elles se classent schématiquement en deux catégories : 1) les problèmes liés aux matériaux, et notamment à leur vieillissement prématuré, parfois même en cours d'étude, qui nous a conduit à mettre plusieurs fois entre parenthèses certains travaux, 2) la complexité de la physique des cobaltates qui a induit une bibliographie très fournie, accompagnée des controverses inhérentes à tout nouveau sujet. Ces difficultés nous ont conduit à essayer de caractériser et de comprendre en premier lieu la structure électronique locale dans Na_xCoO_2 , et les limites supposées "simples" $x = 1$ et $x = 0$, afin de pouvoir cerner l'origine du magnétisme. Ce mémoire tente donc de dérouler de façon logique et compréhensible le fil d'une histoire qui n'a été, en aucune façon, linéaire...

Le premier chapitre de ce manuscrit présente un aperçu non-exhaustif des propriétés cristallographiques et physiques de Na_xCoO_2 .

Le second chapitre est consacré aux bases de la résonance magnétique nucléaire (RMN), technique expérimentale que j'ai utilisée tout au long de ma thèse.

La présentation des résultats expérimentaux débute au troisième chapitre, intitulé "corrélations magnétiques à la limite $x \rightarrow 0$ ". Ce chapitre est consacré au composé polycristallin CoO_2 , qui tient une place un peu à part dans cette thèse.

Le chapitre suivant donne une vue d'ensemble des différents monocristaux de Na_xCoO_2 que nous avons étudiés. Un certain nombre de résultats concernant leur caractérisation

cristallographique (rayons X) et magnétique (RMN et susceptibilité magnétique) sont discutés, ainsi que les conclusions sur le diagramme de phase de Na_xCoO_2 auxquelles ils nous ont menés. Le problème de vieillissement des échantillons est aussi abordé.

Le cinquième chapitre rassemble les résultats RMN concernant les propriétés physiques de Na_1CoO_2 et la séparation de phases lorsque x est légèrement inférieur à 1.

Le plat de résistance de cette thèse est le sixième chapitre consacré à $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, composition sur laquelle nous avons concentré une grande partie de nos efforts. La structure électronique locale des sites de cobalt, leur organisation spatiale, ainsi que l'influence des ions Na^+ y sont discutés.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude de la phase magnétique ordonnée dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, qui fut l'objectif initial de cette thèse et qui, paradoxalement, est la moins aboutie.

Les principaux résultats et quelques questions ouvertes seront rappelés en conclusion.

Chapitre 1

Les cobaltates Na_xCoO_2

Les cobaltates de formule Na_xCoO_2 ont été synthétisés pour la première fois dans les années 50 [Dorero56]. Il s'agit de matériaux résultant de l'insertion d'un ion alcalin, le sodium, dans un oxyde de formule générale MO_2 où M symbolise un ou plusieurs métaux de transition : le cobalt dans notre cas. Ce sont des matériaux lamellaires formés d'une alternance de couches CoO_2 et de couches de Na. Dans cette structure, les couches de sodium peuvent être vues comme des réservoirs de charges pour les couches CoO_2 qui constituent les plans de conduction électronique. Ces composés ont, dans un premier temps, été étudiés en tant que matériau potentiel pour la constitution d'électrodes positives dans les batteries. L'intérêt des physiciens pour ces cobaltates est une première fois relancé en 1997 avec la découverte par Terasaki et collaborateurs d'une valeur importante du pouvoir thermoélectrique dans un composé $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ [Terasaki97]. Pour cette composition ils obtiennent une valeur du pouvoir thermoélectrique, S , d'environ $100\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K, qui correspond à peu près à dix fois celui des métaux conventionnels. L'effet thermoélectrique se traduit par le fait qu'un gradient thermique dans le matériau induit un voltage et inversement. Même si cette découverte eu en fait des précédents, puisque des valeurs comparables du pouvoir thermoélectrique avaient déjà été mises en évidence dans $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ dès 1983 [Molenda83], elle eu le mérite de fortement "re"mobiliser les physiciens sur ces matériaux. En effet, un pouvoir thermoélectrique important, associé à une conductivité électrique importante et une faible conductivité thermique, est très intéressant d'un point de vue technologique puisqu'il permet d'envisager des dispositifs efficaces de refroidissement ou de génération de courant. Dans le cas des cobaltates le facteur de mérite ZT^1 , qui représente l'efficacité d'un dispositif thermoélectrique, est comparable à celui des matériaux les plus utilisés à l'heure actuelle, comme le montre la figure 1.1.

Mais l'événement qui a réellement suscité l'engouement pour les cobaltates a été la découverte en 2003 de supraconductivité dans un composé $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ intercalé avec des molécules H_2O [Takada03]. L'intérêt tout particulier de ces cobaltates réside dans le fait que leur structure lamellaire en fait des analogues aux cuprates supraconducteurs à haute température critique. La comparaison des propriétés physiques de ces deux

¹ $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa}$ où σ et κ sont les conductivités électrique et thermique respectivement.

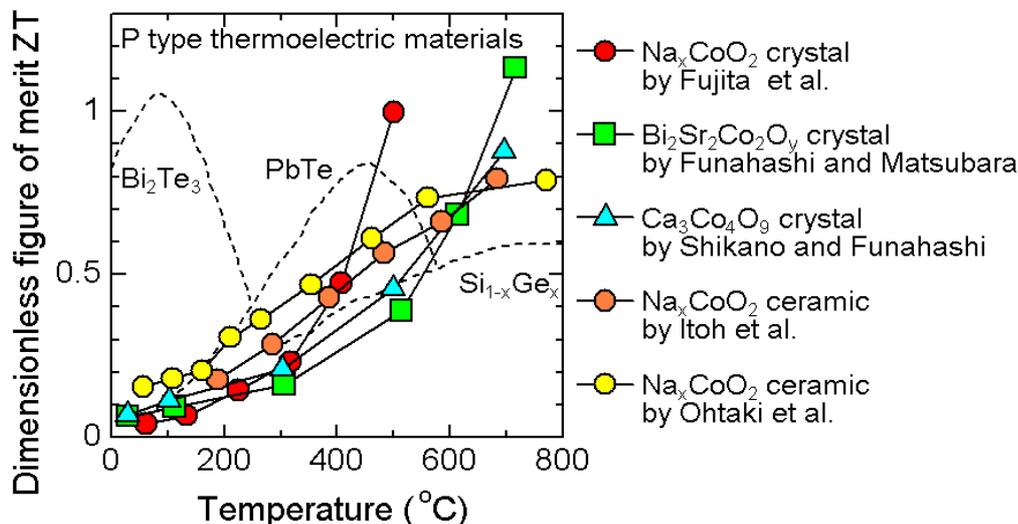


FIG. 1.1 – Facteur de mérite ZT rapporté dans différents types de cobaltates. Les traits pointillés représentent le facteur de mérite des trois alliages les plus utilisés dans les applications thermoélectriques (figure tirée de [Terasaki05]).

systèmes, qui diffèrent par la géométrie de leurs plans de conduction (carré pour les cuprates, triangulaire pour les cobaltates), pourrait permettre d'envisager des avancées notables sur la compréhension de la supraconductivité non-conventionnelle.

1.1 Synthèse et cristallographie

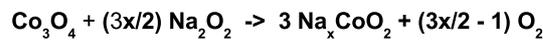
Il était impensable de réaliser cette introduction aux cobaltates sans consacrer une large part aux problèmes inhérents à la synthèse et à la cristallographie de ce type de matériaux. Le nombre élevé de phases différentes, les résultats parfois dépendants des méthodes de synthèse et la présence de séparation de phases dans certaines gammes de dopage rendent la synthèse de ces cobaltates aussi délicate que l'interprétation de leur propriétés physiques. Cette section sera donc consacrée aux différentes structures cristallographiques que l'on peut rencontrer dans Na_xCoO_2 . La liste présentée n'est pas exhaustive, mais nous allons nous efforcer de décrire les principales familles structurales de ces composés.

1.1.1 Synthèse par chimie directe

Par synthèse chimique directe, sous pression d'oxygène d'un bar et à 500°C , il est possible d'isoler trois phases différentes de formule Na_xCoO_2 . Ces trois phases, nommées α , α' et β lors de leur découverte [Fouassier73], correspondent respectivement à des concentrations $1 \geq x \geq 0.9$, $x = 0.75$ et $0.6 \geq x \geq 0.55$. Quand la température

de synthèse est augmentée à 650°C une nouvelle phase, γ , apparaît entre les phases α' et β . Cette phase voit son domaine d'existence s'étendre progressivement avec la température vers les dopages faibles jusqu'à recouvrir totalement le domaine de la phase β à 750°C, cette dernière ayant disparu. De ce fait, la phase β ne constitue qu'une étape dans l'oxydation du cobalt, ce n'est donc pas à proprement parler une phase d'équilibre. Chacune de ces phases est constituée d'une ou plusieurs couches CoO_2 de type CdI_2 [Ono02], au sein desquelles les atomes de cobalt sont situés au centre d'un octaèdre d'oxygène et forment un réseau triangulaire. Les atomes de sodium s'intercalent entre ces couches avec, autour d'eux, une coordination des atomes d'oxygène soit prismatique, soit octaédrique, selon la phase.

Pour $x > 2/3$:



Pour $x < 2/3$:

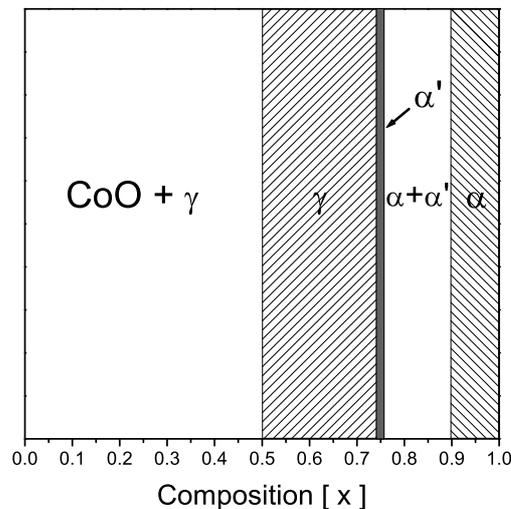
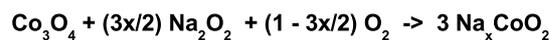


FIG. 1.2 – Réaction de préparation et diagramme cobalt-oxygène-sodium sous pression d'oxygène d'un bar [Fouassier73].

Cristallographiquement, la phase α s'indexe dans le système rhomboédrique [Fouassier73]. La maille élémentaire de cette phase est constituée de 3 plans CoO_2 (cobaltate 3 couches) et la coordination des oxygène autour des sodium est de type octaédrique. On parle alors de phase de type O3 (octaédrique-3 couches)² [Delmas81].

² α est le nom attribué à cette phase et la nomenclature O3, inventée par C. Delmas et collaborateurs, désigne le type de celle-ci. Ce type fait référence à l'environnement des Na et au nombre de plans CoO_2 dans la maille élémentaire.

La phase α' s'indexe dans le système monoclinique, elle correspond en fait à une distorsion monoclinique de la phase α [Fouassier73]. On la note phase de type O3' [Delmas81].

La phase β , quant à elle, correspond au système orthorhombique [Fouassier73]. Il s'agit en fait d'une symétrie pseudo-hexagonale qui fait référence à un système hexagonal avec une légère distorsion orthorhombique. La maille élémentaire est constituée de 3 plans CoO_2 , mais cette fois la coordination des atomes d'oxygène autour des Na est de type prismatique. On parle alors de phase de type P3' (prismatique-3 couches) [Delmas81].

Pour terminer, on peut indexer la phase γ dans le système hexagonal [Fouassier73]. Les paramètres de maille sont très proches de ceux de la phase β , excepté l'axe c qui est égal aux deux tiers. Ceci indique une réduction du nombre de couches CoO_2 passant de 3 à 2 dans la phase γ . La coordination des atomes d'oxygène étant une fois de plus prismatique, la phase est dite de type P2 (prismatique-2 couches) [Delmas81]. Il est important de noter qu'en partant de la même méthode de synthèse Ono *et al.* ont réussi à isoler une nouvelle phase dans un domaine, $x = 0.67$, différent de celui rapporté par Fouassier *et al.* pour une température de synthèse de 550°C [Ono02]. Leur composé s'indexe dans le système monoclinique. Cette nouvelle phase est de type P1. Dans la suite de cette section consacrée aux cobaltates nous abandonnerons le nom initial des phases ($\alpha, \alpha' \dots$). Afin de les distinguer nous utiliserons les types de structures auxquels ces phases correspondent (O3, O3'...).

1.1.2 Désintercalation/intercalation

Hormis la synthèse chimique directe, il existe d'autres méthodes pour atteindre une concentration particulière en sodium. Les désintercalations/intercalations chimiques ou électrochimiques sont largement employées dans l'élaboration des cobaltates. Elles consistent à enlever/rajouter progressivement du sodium d'un échantillon de concentration donnée et permettent ainsi d'atteindre des compositions inaccessibles par synthèse chimique directe. Ces méthodes dépendent cependant fortement de la composition et du type de phase de l'échantillon de départ (figure 1.4). En partant par exemple d'une phase de type P2, on peut, par désintercalation/intercalation électrochimique, conserver sa structure sur une large gamme de concentration ($0.45 \geq x \geq 0.82$) et recouvrir partiellement le domaine d'existence des autres phases. Par contre en partant des phases de type P3', O3' ou O3, on passe par une succession de types de phase différents [Delmas81]. A noter que le nombre important de plateaux dans la variation du potentiel électrochimique observé dans cette étude traduit l'existence de multiples domaines biphasés. Ces domaines de séparation de phases sont un des éléments marquants de ces cobaltates, comme nous allons nous en rendre compte tout au long de ce manuscrit.

La désintercalation chimique du sodium (par Br_2 ou I_2) d'un échantillon de composition de départ Na_1CoO_2 (phase O3) a permis de mettre en évidence la phase de type P1 pour de nouvelles concentrations. Les compositions présentant cette phase P1 sont $x = 0.51$ et $x = 0.6$ [Viciu06]. Dans ces mêmes composés désintercalés, Viciu et

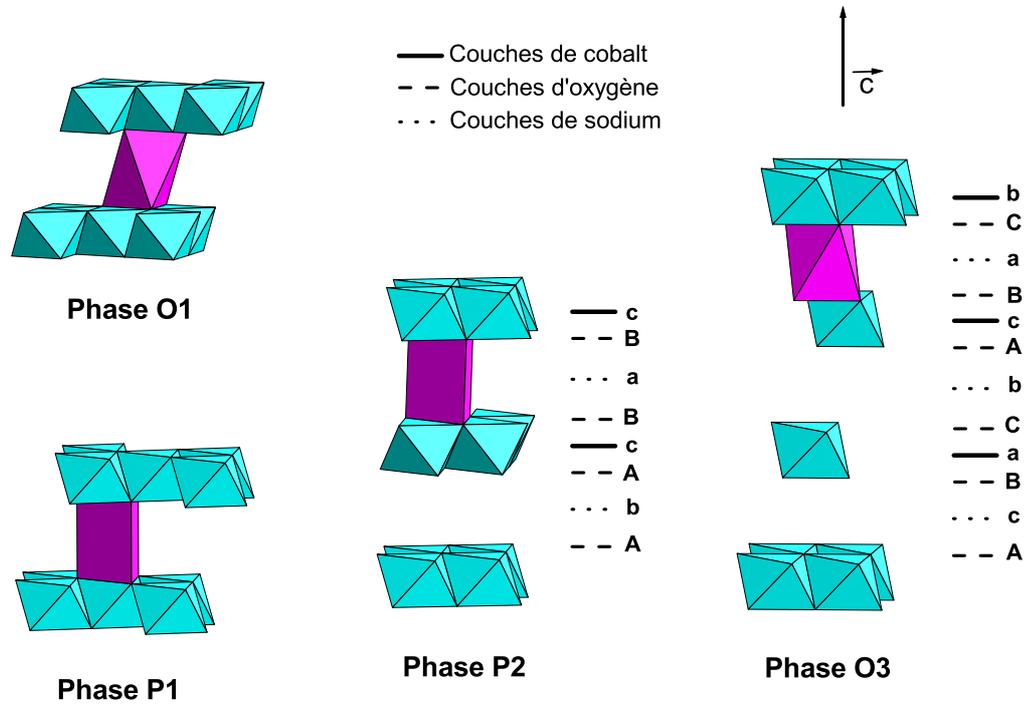


FIG. 1.3 – Types de phase Na_xCoO_2 et séquence d'empilement associée (quand elle existe). Les polyèdres verts et roses correspondent à l'environnement des atomes d'oxygène autour des ions cobalt et sodium respectivement.

collaborateurs ont aussi identifié la phase de type O3 à une composition $x = 0.32$ et une phase complexe, à $x = 0.75$, qui correspondrait à la phase de type O1 déjà mise en évidence, mais à laquelle s'ajouterait une forte sur-structure. Enfin, Huang et collaborateurs ont mis en évidence qu'il était possible de stabiliser la phase γ (P2) pour une gamme de concentration $0.34 \geq x \geq 1$ par désintercalation/intercalation chimique d'un échantillon de composition $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$, comme dans le cas de l'étude de Delmas mais sur une plus grande gamme de concentration. Ils ont, de plus, réalisé une étude approfondie de la séparation de phase [Huang04a].

1.1.3 Synthèse de monocristaux

Différentes voies de cristallisation, comme la fusion de zone [Chen04], la croissance par la méthode de flux [Mikami03, Chou04] et l'épitaxie [Ohta05, Krockenberger05] permettent d'obtenir des cobaltates sous la forme de monocristaux ou de films minces. Cependant la méthode de cristallisation par fusion de zone est la seule susceptible de fournir des échantillons monocristallins de grande taille ce qui, pour les mesures physiques, est très intéressant (Fig. 1.5). Cette méthode a été appliquée avec succès à

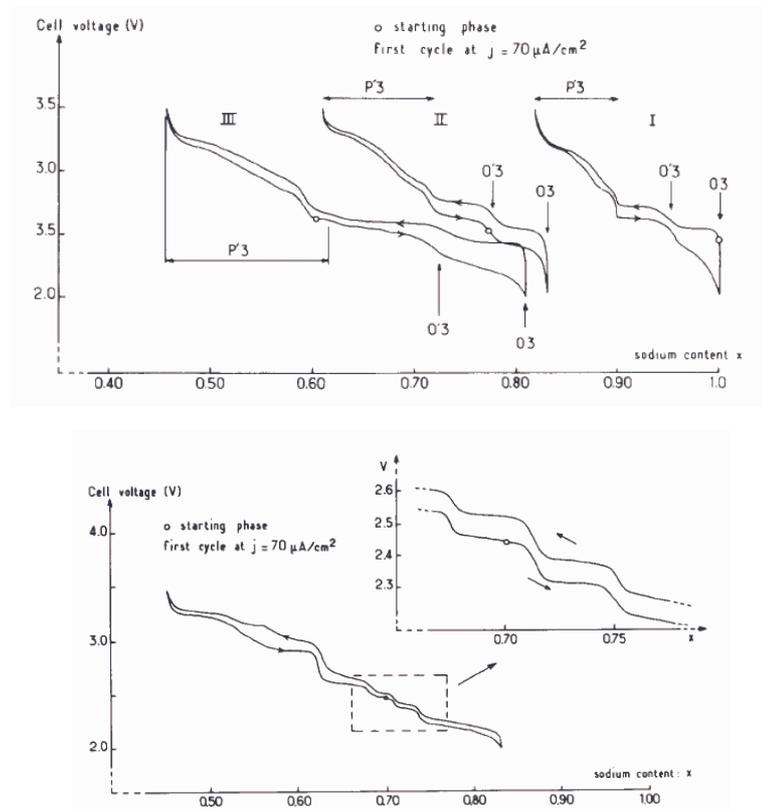


FIG. 1.4 – Comportement électrochimique des phases Na_xCoO_2 de type $\text{O}3$, $\text{O}3'$ et $\text{P}3'$ (haut) et $\text{P}2$ (bas). La phase $\text{P}2$ est conservée sur toute la gamme de composition. Cette figure est tirée de [Delmas81].

la synthèse des cobaltates. Ce procédé de cristallisation permet de stabiliser la phase $\text{P}2$ pour une gamme de dopage comprise entre 0.7 et 0.9 et la phase $\text{O}3$ pour des concentrations supérieures [Lin06].

La plupart de nos échantillons ont d'ailleurs été synthétisés de cette façon. Le principe est le suivant [Chen04] : les éléments de départ, sous forme de poudre Na_2CO_3 et Co_3O_4 , sont mélangés dans des proportions adéquates pour atteindre une concentration donnée. Ils subissent différentes étapes de cuisson pendant quelques jours puis sont ensuite compactés sous forme de cylindre (longueur : env. 10 cm, diamètre : env. 0.6 cm) dans un bain d'huile. Ce cylindre de poudre compactée est ensuite recuit puis introduit dans l'enceinte de fusion. C'est une enceinte fermée avec atmosphère contrôlée, constituée schématiquement de miroirs elliptiques (typiquement de 2 à 4) et d'une colonne de tirage verticale. Le cylindre de poudre est suspendu sur la colonne de tirage, une de ses extrémités étant placée au point focal image commun aux différents miroirs. La température en ce point, pour la synthèse des cobaltates, se situe aux alentours de 1150°C . Une fois la fusion de l'extrémité du cylindre réalisée on vient appliquer la goutte formée (toujours solidaire du cylindre) sur un germe synthétisé auparavant. Ceci permettra la

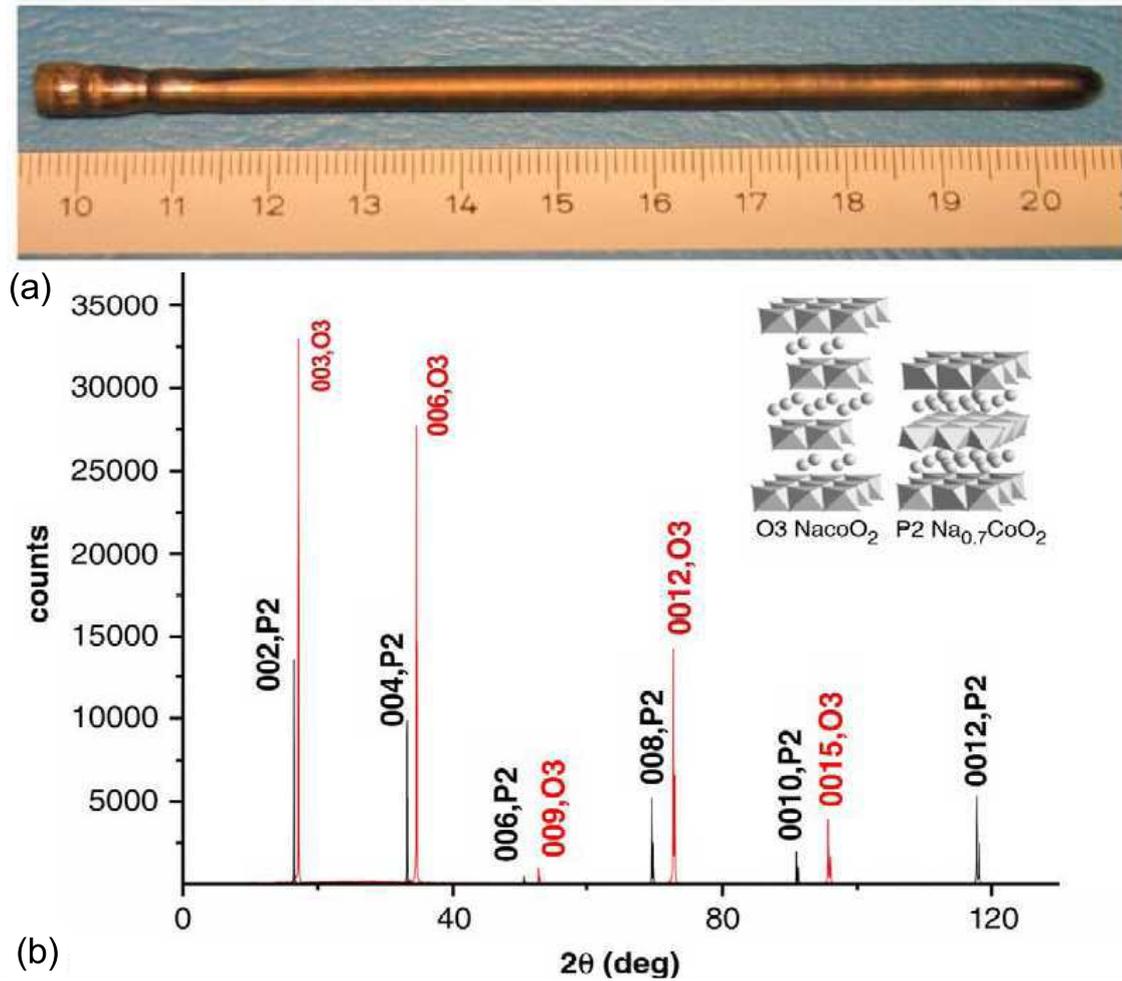


FIG. 1.5 – (a) Monocristal typique $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ obtenu par la méthode de fusion de zone. (b) Diagramme RX 00l montrant les phases $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ (P2) et Na_1CoO_2 (O3). L'insert montre une représentation schématique de ces structures. (Figure tirée de [Lin06]).

croissance d'un cristal ayant la structure désirée. Une fois ce contact effectué la colonne de tirage est activée pour que le point focal image du four se déplace d'une extrémité à l'autre du cylindre compacté (typiquement 2 mm/h). Le déplacement de ce point entraîne le déplacement de la zone de fusion le long du cylindre. En amont de cette zone la température diminue, le point chaud s'éloignant, on assiste à la cristallisation du produit.

Les différents types de phases obtenus par les voies de synthèse que nous venons d'exposer sont résumés sur la figure 1.6. Ce schéma, sur lequel ont été ajoutées des informations complémentaires, permet de bien appréhender la complexité cristallographique des cobaltates. Il ne s'agit pourtant là que d'un premier niveau de difficulté car chacune de ces phases peut révéler un comportement singulier en fonction du dopage. C'est par

exemple le cas de la phase de type P2.

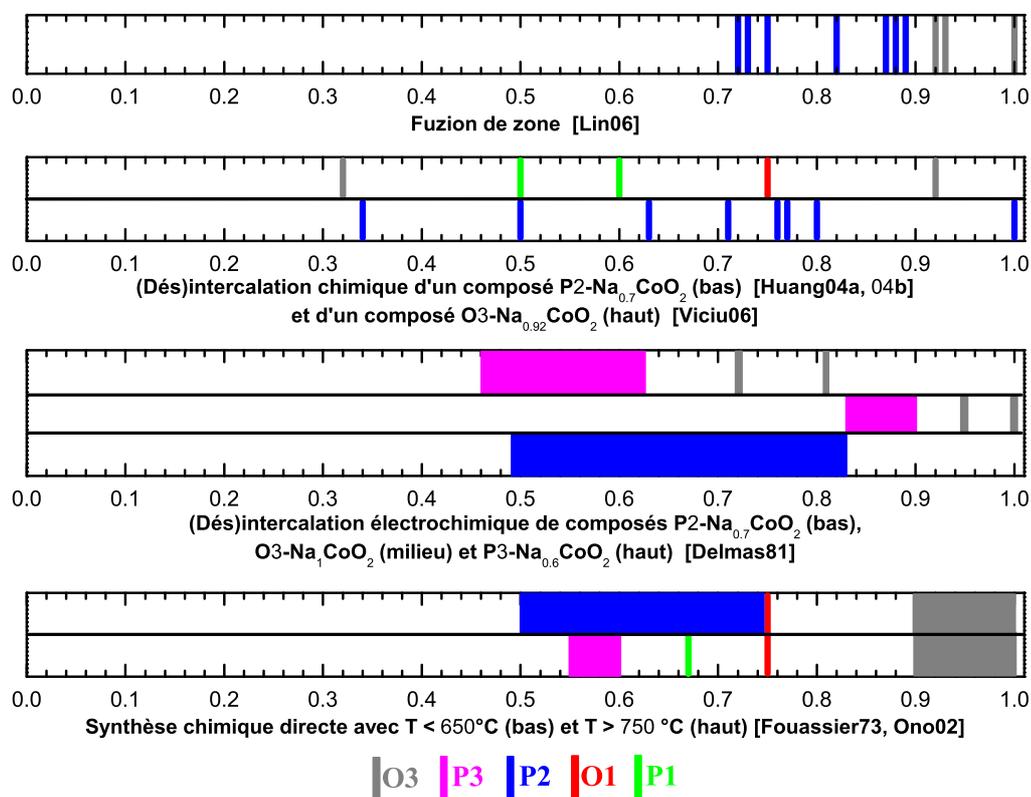


FIG. 1.6 – Diagramme résumant quelques unes des phases mis en évidence dans les cobaltates.

1.1.4 Spécificité de la phase P2

Les monocristaux que nous avons étudiés par RMN ont tous été synthétisés par la méthode de fusion de zone au sein d'un four à image. Ils ont donc les caractéristiques cristallographiques de la phase hexagonale P2 ou de la phase rhomboédrique O3 pour les échantillons de concentration $x \simeq 1$. Une étude approfondie de Huang et collaborateurs a permis de mettre en évidence un comportement complexe de la phase de type P2 en fonction du dopage. Ils ont démontré, d'une part la présence de plusieurs sous-structures dans une gamme de dopage comprise entre 0.34 et 1, et d'autre part ils ont apporté des preuves de l'existence de zones de séparations de phases chimiques [Huang04a]. Ils se sont appuyés sur une étude de détermination de structure cristalline sur une série d'échantillons Na_xCoO_2 . Les échantillons, sous-forme de poudre, ont été obtenus par désintercalation/intercalation chimique d'échantillons de composition de

départ $x = 0.7$. La structure cristalline de ces poudres, de composition comprise entre $x = 0.34$ et $x = 1$, a ensuite été étudiée par diffraction de neutrons. Cette étude a mis en évidence que, même si la phase hexagonale P2 est conservée sur toute la gamme de concentration, il existe des changements importants de la distribution des ions sodium en fonction de la composition.

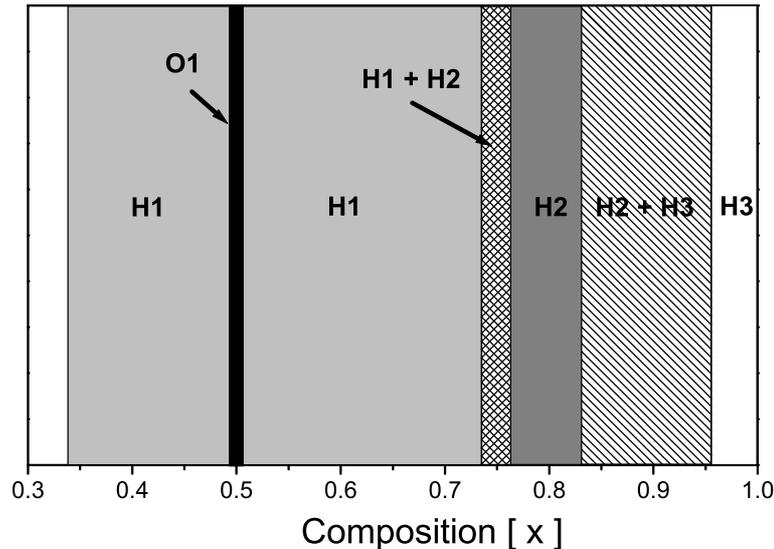


FIG. 1.7 – Diagramme d'évolution de la phase P2 en fonction du dopage [Huang04a].

Les différentes phases sont représentées sur la figure 1.7. Il est important de souligner que la nomenclature adoptée ici est différente de la précédente. La lettre en première position désigne le système cristallin et non plus la coordination des atomes d'oxygène autour des ions sodium, le chiffre en deuxième position, quant à lui, est une distinction qui fait référence à l'organisation du sodium au sein des couches cationiques.

D'après les figures 1.7 et 1.8, on peut voir que cette organisation est très sensible au dopage : pour une concentration comprise entre 0.34 et 0.74, phase H1, les ions Na occupent deux sites cristallographiques différents. Le site Na1 est situé à la verticale (selon l'axe c) d'un ion Co et le site Na2 est légèrement déplacé par rapport à la projection du centre du triangle formé par les trois ions cobalt situés au-dessus de lui (et les trois en-dessous). Il faut noter que les sites Na1 et Na2 ne peuvent être occupés en même temps, étant donné l'encombrement des ions sodium. Le taux d'occupation de ces deux sites à $x = 0.64$ est 0.220 pour Na1 et 0.411 pour Na2. Autour de $x = 0.8$, phase H2, le site Na1 est toujours présent mais cette fois le deuxième site de sodium, Na2', n'est plus déplacé par rapport à la projection du centre du triangle formé par les ions cobalt, il s'agit donc d'un site de plus haute symétrie que le site Na2. Le taux d'occupation à $x = 0.76$ est 0.221 pour Na1 et 0.544 pour Na2'. Si on se déplace maintenant à la limite $x = 1$, phase H3, seul subsiste le site Na2' avec un taux d'occupation égal à 1.

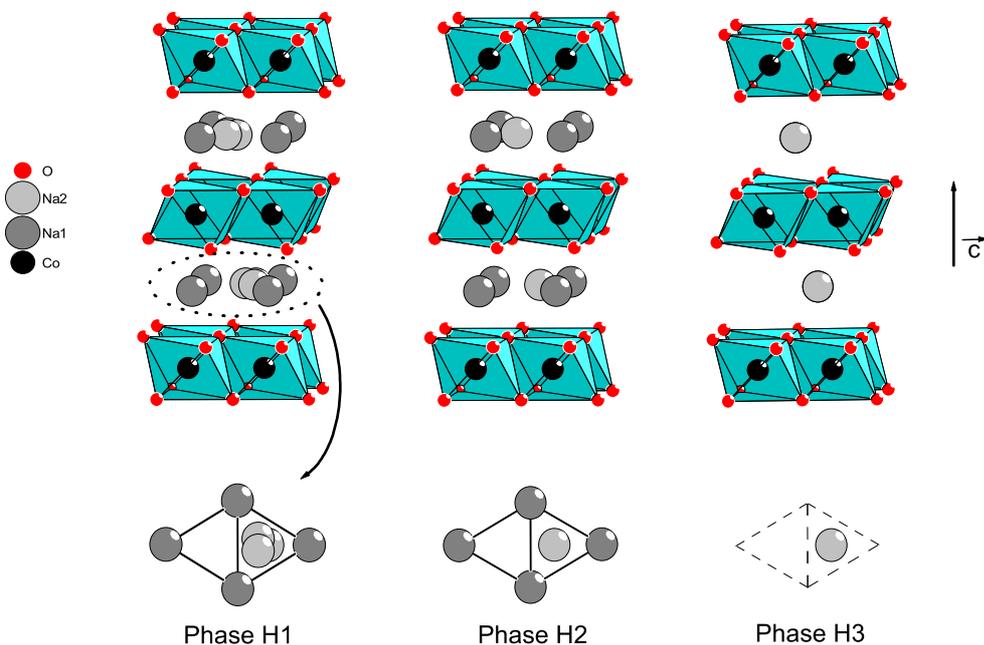


FIG. 1.8 – *Sous-structures cristallographiques de la phase P2 et détail des différents sites d'occupation des ions ^{23}Na .*

Enfin à l'interface entre ces diverses phases, on assiste à des phénomènes de séparation de phases. Dans ces zones, les échantillons sont constitués d'un mélange en proportion variable de deux phases, H1 + H2 ou H2 + H3. Les taux d'occupation des sites de sodium que nous venons de citer proviennent exclusivement de l'étude de Huang et collaborateurs. Il faut préciser que ces valeurs sont en relativement bon accord avec d'autres études rapportées dans la littérature [Balsys96, Jorgensen03, Roger05].

Le comportement des phases en fonction du dopage constitue le deuxième niveau de difficulté que nous sous-entendions précédemment. Cependant nous avons supposé jusqu'à présent une répartition aléatoire des ions sodium au sein des sites cristallographiques. Dans le cas d'une mise en ordre spatiale des ions Na et de leurs lacunes on atteint un niveau de difficulté supplémentaire, comme nous le verrons dans la section à venir.

1.2 Propriétés physiques

Dans cette partie *propriétés physiques* nous allons essentiellement présenter les connaissances sur les cobaltates telles qu'elles étaient à l'entame de la thèse présentée dans ce manuscrit (2003-2004). Cela permettra de bien appréhender le contexte et de comprendre les motivations de ce travail. Nous éluderons les nombreuses avancées

de ces trois dernières années sur les propriétés magnétiques (neutrons, autres études RMN...) puisqu'elles seront discutées en même temps que nos résultats. Cependant quelques données récentes concernant la structure électronique et l'ordre des ions sodium seront présentées de façon à donner au lecteur une vue générale de la physique des cobaltates.

1.2.1 Structure électronique locale

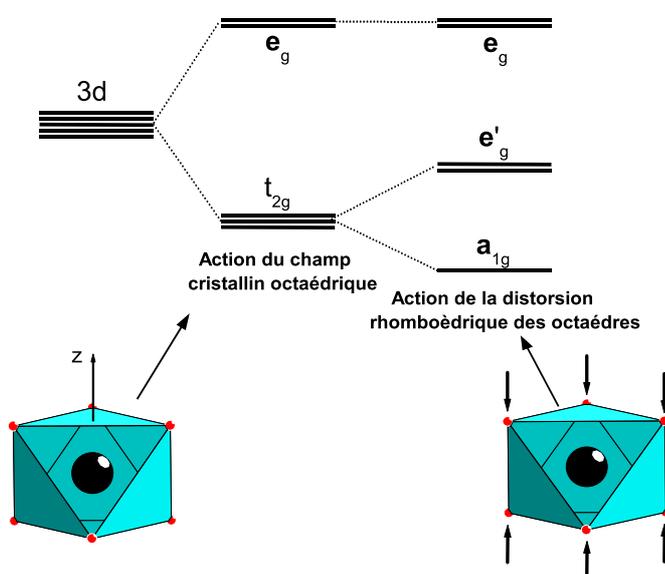


FIG. 1.9 – Levée de dégénérescence des niveaux 3d du cobalt par le champ cristallin.

La figure 1.9 représente la levée de dégénérescence des niveaux 3d par le champ cristallin octaédrique en présence de la distorsion rhomboédrique de l'octaèdre d'oxygène autour des ions cobalt. Cette distorsion est une compression selon l'axe z qui se traduit par une augmentation de l'angle O-Co-O défini par un ion cobalt et deux de ses trois voisins oxygène situés dans le plan au-dessus de lui³. Si on considère un octaèdre régulier, dont l'axe d'ordre 3 est parallèle à z , la dégénérescence des niveaux 3d du cobalt est levée par le champ cristallin et stabilise les niveaux t_{2g} (d_{z^2} , $\sqrt{\frac{2}{3}}d_{x^2-y^2} + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{xz}$ et $\sqrt{\frac{2}{3}}d_{xy} - \sqrt{\frac{1}{3}}d_{yz}$) par rapport aux niveaux e_g ($\sqrt{\frac{1}{3}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{\frac{2}{3}}d_{xz}$ et $\sqrt{\frac{1}{3}}d_{xy} + \sqrt{\frac{2}{3}}d_{yz}$) [Doumerc06]. L'effet de la distorsion va être de lever la dégénérescence des niveaux t_{2g} et de stabiliser les niveaux a_{1g} (d_{z^2}) par rapport aux niveaux e'_g ($\sqrt{\frac{2}{3}}d_{x^2-y^2} + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{xz}$ et $\sqrt{\frac{2}{3}}d_{xy} - \sqrt{\frac{1}{3}}d_{yz}$) ou inversement. En fait, il semble que la position relative des niveaux

³Cet angle est de 90° dans le cas de l'octaèdre régulier et d'environ 84° dans le cas des cobaltates.

a_{1g} et e'_g dépende de la méthode de calcul employée. Dans le cas d'un calcul de structure de bande il a été annoncé que les niveaux e'_g étaient stabilisés [Singh00]. Ce résultat est corroboré par une étude utilisant une méthode de calculs ab-initio de chimie quantique [Landron06] mais il est contredit par une étude utilisant une approche de champ cristallin, qui annonce une stabilisation des niveaux a_{1g} [Koshibae03].

Avec des valences $+1$ pour les ions sodium et -2 pour les atomes d'oxygène, on obtient une valence théorique $(4-x)+$ pour les ions cobalt, où x est la concentration en sodium. En variant cette concentration de 0 à 1, on peut théoriquement faire varier la valence du cobalt de Co^{4+} à Co^{3+} . La configuration électronique du cobalt étant $(3d^74s^2)$, la configuration des ions Co^{3+} est $(3d^6)$ et celle des ions Co^{4+} est $(3d^5)$. Ceci nous conduit à une configuration de spin dans l'état fondamental $t_{2g}^6e_g^0$ avec un spin $S = 0$ pour les ions Co^{3+} et $t_{2g}^5e_g^0$ avec un spin $S = \frac{1}{2}$ pour les ions Co^{4+} . Dans cette image simple tout se passe comme si diminuer la concentration, x , en sodium revenait à augmenter le nombre, $(1-x)$, de porteurs de charge et de moments magnétiques par ion cobalt. On peut donc envisager un état isolant de bande non-magnétique à limite $x = 1$ (pas de moments magnétiques, bande de valence pleine et bande de conduction vide) puis en diminuant la concentration en sodium on s'attend à voir apparaître un comportement de type métallique avec des propriétés magnétiques importantes. A la limite $x = 0$ (un spin $\frac{1}{2}$ par site de cobalt) on peut supposer des propriétés magnétiques intéressantes, engendrées notamment par la possibilité d'avoir de la frustration magnétique dans ces systèmes formé d'un réseau triangulaire, à condition que le couplage soit de nature antiferromagnétique (figure 1.10). On peut aussi s'attendre à un comportement de type isolant de Mott si les corrélations sont assez fortes pour localiser les électrons.

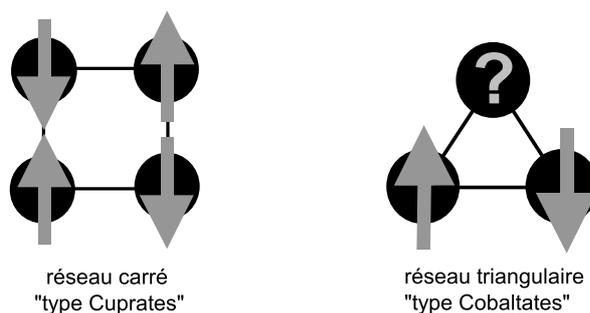


FIG. 1.10 – Interactions antiferromagnétiques (AF) sur le réseau carré et le réseau triangulaire. Alors que dans le cas du réseau carré l'interaction est satisfaite, le réseau triangulaire subit ce que l'on appelle de la frustration géométrique : l'interaction AF ne peut être satisfaite sur les trois sites simultanément.

1.2.2 Structure de bandes

Une des premières questions que l'on est amené à se poser dans l'étude des propriétés électroniques des solides est de savoir si les électrons de valence du matériau ont un caractère "localisé" ou plutôt "itinérant" ou encore un caractère mêlant ces deux aspects. Dans nombre de métaux les électrons sont décrits, dans une bonne approximation, comme des particules indépendantes délocalisées dans tout le solide. Dans ce cas, leurs propriétés sont très bien décrites à partir d'une approche ondulatoire qui consiste à associer à chaque électron une fonction d'onde individuelle délocalisée calculée à partir du potentiel périodique généré par le réseau cristallin. Cette approche est particulièrement efficace pour les systèmes à larges bandes d'énergie et énergie cinétique importante.

Au contraire, lorsque les électrons ont une tendance à la localisation, en d'autres termes lorsqu'ils passent plus de temps près d'un atome spécifique dans le cristal, ils s'influencent mutuellement, via la répulsion coulombienne, et les corrélations deviennent importantes. Dès lors, il est plus approprié de se tourner vers une approche particulière qui considère, cette fois, des fonctions d'onde localisées autour d'un site spécifique. De manière générale, les matériaux dans lesquels les corrélations sont importantes sont caractérisés par de faibles largeurs de bandes. En effet, une largeur de bande faible implique une énergie cinétique réduite et par là-même une tendance à la localisation. De plus, quand le rapport de l'énergie de répulsion coulombienne sur l'énergie cinétique devient grand il est moins favorable énergétiquement de délocaliser les électrons de valence sur tout le solide. Il existe même des cas de figure où ce rapport devient extrême et les électrons restent "bloqués" sur un site spécifique, c'est ce que l'on appelle un isolant de Mott [Georges04].

Entre ces deux comportements il existe toute une zoologie de matériaux, "faiblement" ou "fortement" corrélés, dans lesquels un caractère localisé, aux échelles de temps courtes, coexiste avec un caractère itinérant, aux échelles de temps longues. La balance entre ces deux aspects conduit à de multiples instabilités électroniques compétitives, souvent très proches en énergie, et à une grande variété de phénomènes physiques [Georges04].

Les premiers calculs de structure de bandes dans Na_xCoO_2 ont été réalisés pour un dopage $x = 0.5$ grâce à la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) par D. J. Singh [Singh00]. Le résultat de ces calculs et la densité d'états correspondante sont représentés sur la figure 1.11. La bande $\text{O}2p$ est approximativement comprise entre -7 eV et -2 eV, l'énergie 0 représentant l'énergie du niveau de Fermi, E_F . Au-dessus cette bande d'oxygène, on observe deux bandes séparées par une bande interdite d'une largeur de 2.5 eV. Ces deux bandes sont le résultat de la séparation des niveaux $3d$ par le champ cristallin octaédrique. La bande de basse énergie, d'une largeur d'environ 1.6 eV, correspond aux niveaux t_{2g} et celle de haute énergie, d'une largeur de 1.2 eV, correspond aux niveaux e_g . Une autre information importante que l'on peut tirer des calculs LDA dans $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ est le fait qu'il existe une hybridation $3d$ - $\text{O}2p$ puisque le poids des orbitales $3d$ du cobalt dans la bande $\text{O}2p$

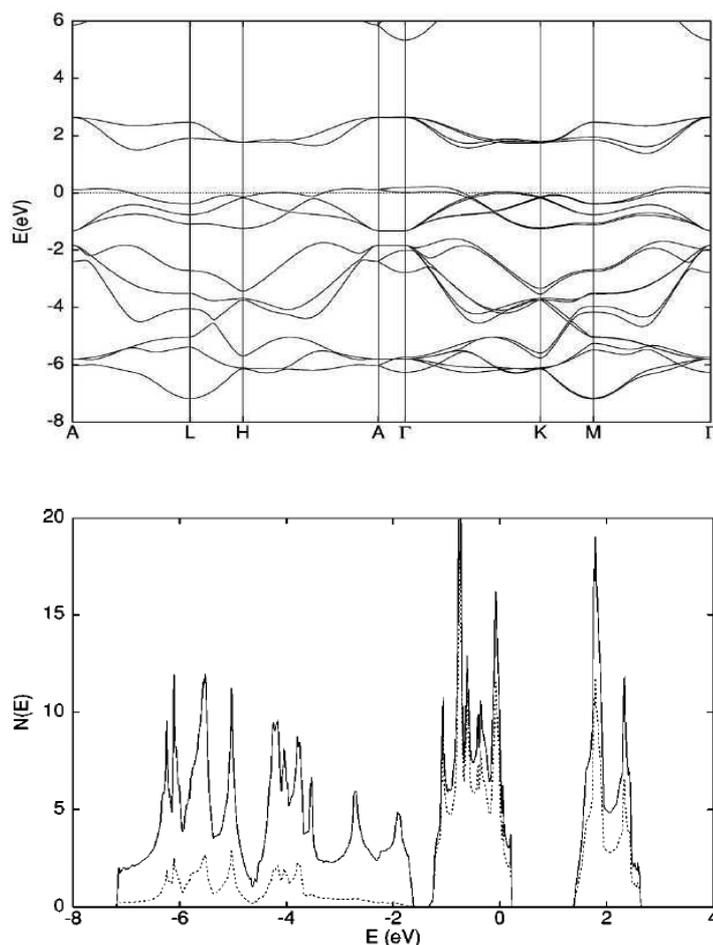


FIG. 1.11 – *Haut* : Structure de bandes LDA de $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$. Le niveau de référence correspond au niveau de Fermi. *Bas* : densité d'état correspondante. La ligne continue représente la densité d'état totale et les pointillés celle des orbitales 3d du cobalt (d'après [Singh00]).

n'est pas nul (courbe en pointillés) et réciproquement. Il semble aussi que l'hybridation des orbitales e_g avec les $\text{O}2p$ soit plus importante que celle des orbitales t_{2g} .

Si on s'intéresse maintenant d'un peu plus près à la structure de bandes t_{2g} , structure représentée sur la figure 1.12, on peut constater une séparation assez nette entre un groupe de 2 bandes et un groupe de 4 bandes. Il s'agit en fait des bandes correspondant aux niveaux a_{1g} et e'_g dont la dégénérescence est levée par la distorsion rhomboédrique des octaèdres d'oxygène. Sur cette figure, il est clair qu'au niveau de Fermi on a principalement un caractère a_{1g} avec, dans certaines directions, de petites zones de caractère mixte a_{1g} et e'_g . Ces caractéristiques conduisent à la forme très spécifique de la surface de Fermi (SF) représentée sur la figure 1.13. Elle est constituée principalement d'une large surface hexagonale de trous de caractère a_{1g} et de petites poches de trous, de

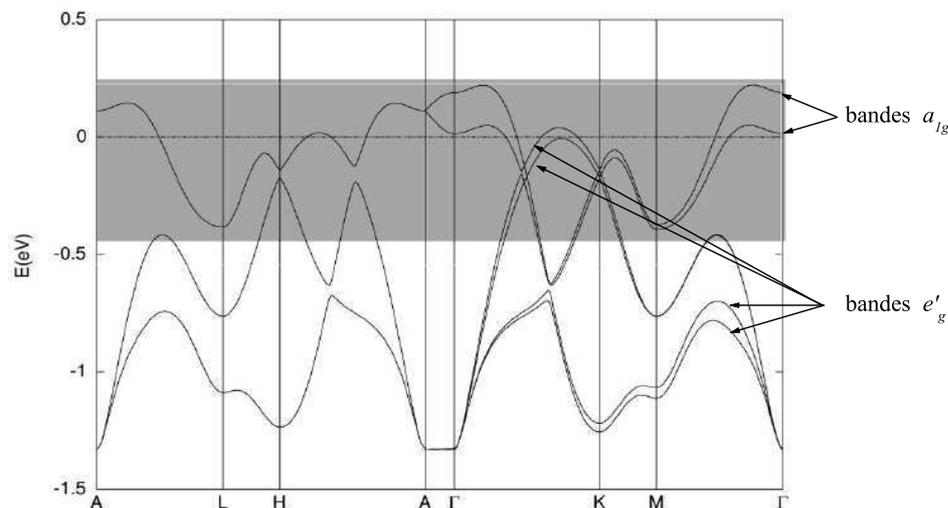


FIG. 1.12 – *Agrandissement de la structure de bandes autour du niveau de Fermi correspondant aux orbitales t_{2g} . La partie grisée correspond à une zone de fort caractère a_{1g} (d'après [Singh00]).*

caractère principal e'_g près des points K et a_{1g} près du point H de la zone de Brillouin.

Cependant, des études de photoémission résolue en angle (ARPES⁴), réalisées par deux groupes différents sur des échantillons $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ et $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, ont permis de mettre en évidence une SF effectivement large avec une anisotropie hexagonale mais dépourvue des poches prédites par LDA [Hasan04, Yang04]. L'existence d'une SF de forme hexagonale⁵ avec absence de poches a ensuite été confirmée sur une large gamme de dopage ($x = 0.3, 0.48$ et 0.72) [Yang05]. Dans cette même étude ARPES, H.-B. Yang et collaborateurs ont mis en évidence une largeur de bande t_{2g} approximativement deux fois plus petite ($\sim 0.7\text{-}0.8$ eV) que celle calculée. Ces contradictions marquées entre les calculs LDA et les mesures ARPES suggèrent l'importance des corrélations fortes dans les cobaltates.

Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer la non-observation des poches dans les mesures d'ARPES. Zhou et collaborateurs ont considéré les effets des corrélations fortes en se basant sur un modèle de Hubbard à plusieurs bandes dans l'approximation de Gutzwiller (couplage fort). Ils ont ainsi mis en évidence le fait que les corrélations peuvent repousser la bande e'_g sous le niveau de Fermi et ainsi faire disparaître les poches de la SF [Zhou05]. De plus l'existence d'une répulsion Coulombienne forte conduit à diminuer la largeur de bande, ce qui une fois de plus est compatible avec les mesures ARPES. Ces résultats sont cependant contredits par une étude utili-

⁴angle resolved photoemission spectroscopy.

⁵Une surface de Fermi hexagonale possède de larges portions parallèles et laisse envisager l'existence de vecteurs d'emboîtement ("nesting"), ce qui peut provoquer des instabilités électroniques de type onde de densité de spin, onde de densité de charge...

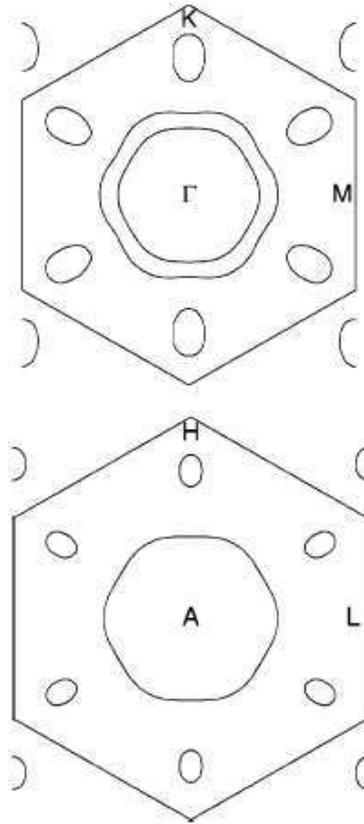


FIG. 1.13 – Surfaces de Fermi de $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ obtenu par LDA dans les plans $k_z=0$ (en-haut) et $k_z=0.5$ (en-bas) (d'après [Singh00]).

sant une approche DMFT qui annonce un renforcement des poches par les corrélations [Ishida05]. Singh et collaborateurs ont aussi suggéré que les poches pouvait être détruites par le désordre des ions sodium dans les couches cationiques [Singh06]. La compréhension de la structure de bandes des cobaltates, toujours sujette à controverse, reste donc, à l'heure actuelle, un enjeu théorique.

Hybridation $3d-O2p$

Il est important de souligner que dans les oxydes à base de métaux de transition, l'hybridation des orbitales est un paramètre crucial. En effet le recouvrement direct entre les orbitales d est généralement très faible, en particulier dans le cas du cobalt qui possède un rayon ionique réduit. Ainsi, les électrons appartenant aux orbitales d ne peuvent se déplacer qu'à travers l'hybridation de ces dernières avec les orbitales des ligands (les atomes d'oxygène). Cette hybridation $3d-O2p$ conduit à la formation d'orbitales liantes et antiliantes. Dans ce cas, un paramètre important est l'énergie de

transfert de charge, $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p$, qui est définie comme la différence d'énergie entre la bande d'oxygène et celle du métal de transition. Si, par exemple, Δ est important par rapport à l'intégrale de recouvrement t_{pd} , l'orbitale liante a principalement un caractère oxygène et l'antiliante située à bien plus haute énergie un caractère métal de transition. Le terme de saut effectif métal-métal, que l'on estime à $t_{eff} \simeq t_{pd}^2/\Delta$, est alors très petit. Dans le cas où le terme de répulsion coulombienne sur site, U_{dd} , est inférieur à Δ mais supérieur à la largeur de bande t_{eff} on obtient un isolant de Mott (figure 1.14(a)).

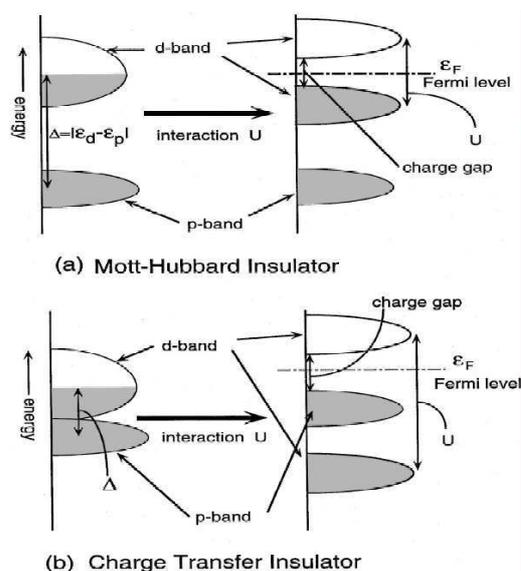


FIG. 1.14 – Organisation des bandes 3d et O2p (a) dans le cas d'un isolant de Mott et (b) dans le cas d'un isolant à transfert de charge (d'après [Zaanen85]).

Dans le cas où Δ est inférieure à U_{dd} mais supérieure à t_{eff} , on obtient un "isolant à transfert de charge" (figure 1.14(b)) [Georges04]. Puisque qu'elle peut fortement influencer les propriétés physiques, il est important de caractériser l'hybridation 3d–O2p dans les cobaltates. D'après des études théoriques et des mesures ARPES, cette hybridation semble varier significativement avec le dopage : quand on augmente la concentration x en sodium, il semble clair que l'on repousse les niveaux O2p de l'oxygène de plus en plus loin sous le niveau de Fermi sans modifier les niveaux 3d du cobalt et que l'on réduise ainsi l'hybridation 3d–O2p [Zou04, Marianetti04, Zhou05, Lee05, Yang05].

La figure 1.15, tirée de l'article de C. A. Marianetti et collaborateurs, est une illustration d'évolution possible de l'hybridation 3d–O2p. Elle représente la différence de densité de charge totale entre un composé de concentration $x = \frac{1}{3}$ et un composé de concentration $x = 0$. Les densités de charge totales ont été calculées séparément avec les mêmes paramètres structuraux puis retranchées. Il est clair que doper CoO₂ en électrons ne revient pas simplement à augmenter la population des états t_{2g} . En fait, de la densité électronique est ajoutée aux orbitales t_{2g} (croix rouges) mais dans

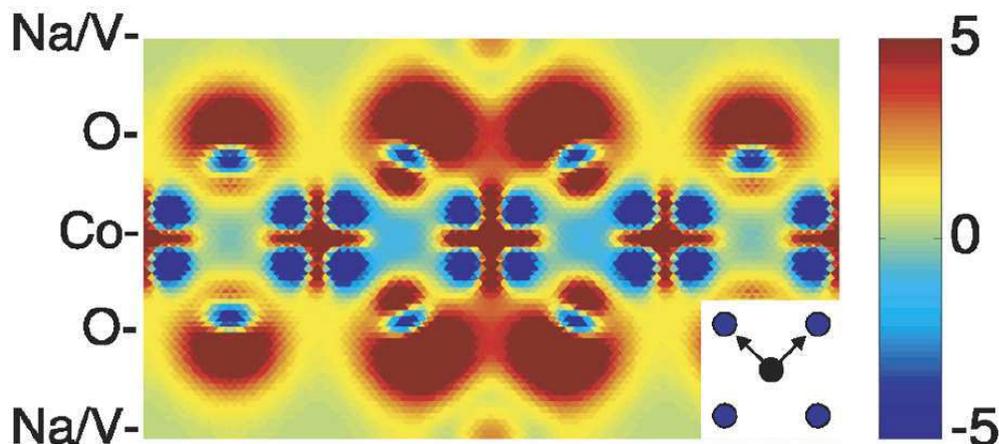


FIG. 1.15 – Différence de densité de charge totale $\text{Na}_{\frac{1}{3}}\text{CoO}_2 - \text{CoO}_2$. La coupe choisie passe par les plans des l'octaèdres Co-O (ce plan est incliné de 60° par rapport à l'axe c). En insert figure l'orientation du plan de cet octaèdre, l'ion central étant le Co (d'après [Marianetti04]).

le même temps de la densité de trous est ajoutée aux orbitales e_g (lobes bleus pointant en direction des oxygène) ainsi que de la densité électronique sur les oxygène (ronds rouges). L'explication avancée par les auteurs sur la base de calculs de théorie de champ moyen dynamique (DMFT), est un mécanisme de "réhybridation". Quand une charge est ajoutée au système, l'augmentation de la densité électronique dans les états t_{2g} provoque une augmentation de la répulsion Coulombienne sur site de cobalt. Une réduction du mélange des orbitales e_g avec celles d'oxygène, en entraînant une diminution de l'occupations des états e_g , va permettre une minimisation de cette répulsion. La réhybridation est donc un mécanisme de compétition entre l'hybridation $e_g\text{-O}2p$ et la répulsion Coulombienne sur site de cobalt.

1.2.3 Métallicité et supraconductivité pour $x < 0.5$

Le diagramme de phase de la figure 1.16 a été proposé par Foo et collaborateurs. Ce diagramme rassemble des données issues de la littérature et les résultats d'une étude systématique de la susceptibilité, de la résistivité, du coefficient Hall et du pouvoir thermoélectrique d'une série d'échantillons de différentes compositions ($x = 0.31, 0.5, 0.68, 0.71$ et 0.75), obtenus par désintercalation chimique [Foo04].

Dans la région des dopages faibles, $x < 0.5$, la résistivité indique un comportement de type métallique (dépendance en fonction de T quasi-linéaire au-dessus de 100 K). A 100 K, pour un dopage $x = 0.31$, la résistivité est d'environ $0.17 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui fait

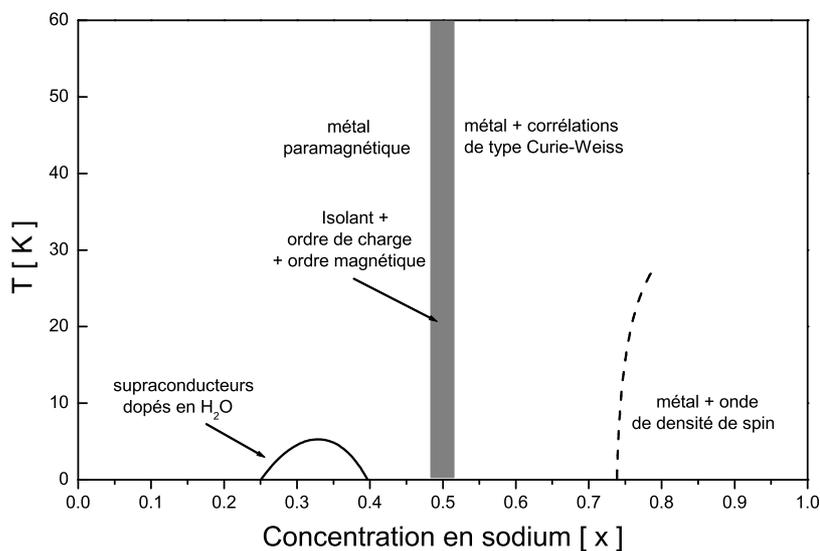


FIG. 1.16 – Diagramme de phase des Cobaltates (reproduit d'après [Foo04]).

de ces composés de bons conducteurs⁶. La susceptibilité ne varie pratiquement pas en fonction de la température, ce qui fait penser à une susceptibilité de type Pauli bien que l'amplitude de χ reste ici importante par rapport aux métaux conventionnels. Le coefficient de Hall, qui augmente avec la température, est en accord avec un système de porteurs de charges en interaction forte. Toutes ses caractéristiques traduisent donc un état de type métal paramagnétique.

Entre $x = 0.25$ et $x = 0.4$, il existe une phase supraconductrice pour les composés intercalés en eau, en-dessous d'environ 5 K [Takada03, Shaak03, Jin03]. Dans ce type de cobaltates de formule $Na_xCoO_2.yH_2O$, la structure hexagonale de type P2 est conservée, seule change la valeur du paramètre c . En effet, les molécules H_2O s'insèrent dans la structure entre les plans d'oxygène et les plans de sodium avec pour conséquence l'augmentation de la distance entre les plans de cobalt (figure 1.9). Cette distance est d'environ 11.2 Å pour les composés non-hydratés et d'environ 19.6 Å pour les composés hydratés. Il faut souligner que cette dernière paraît même essentielle car une diminution du nombre de molécules d'eau dans la structure, entraînant une diminution de l'axe c , réduit fortement ou annule la température de transition supraconductrice [Takada03]. Il semble donc que la diminution du couplage interplans, conséquence de l'augmentation de l'axe c , est indispensable à la supraconductivité. Il est alors intéressant de se demander quel est le type de couplage mis en jeu dans le mécanisme de suppression de la supraconductivité : couplage Co-Co dans la direction c ou couplage Co-potential électrostatique des Na ? N'ayant pas étudié d'échantillon supraconducteur pendant cette thèse nous n'approfondirons pas plus le sujet, qui est par ailleurs très

⁶Pour les métaux la résistivité est, en règle générale comprise, entre 10^{-3} et 1 mΩ.cm.

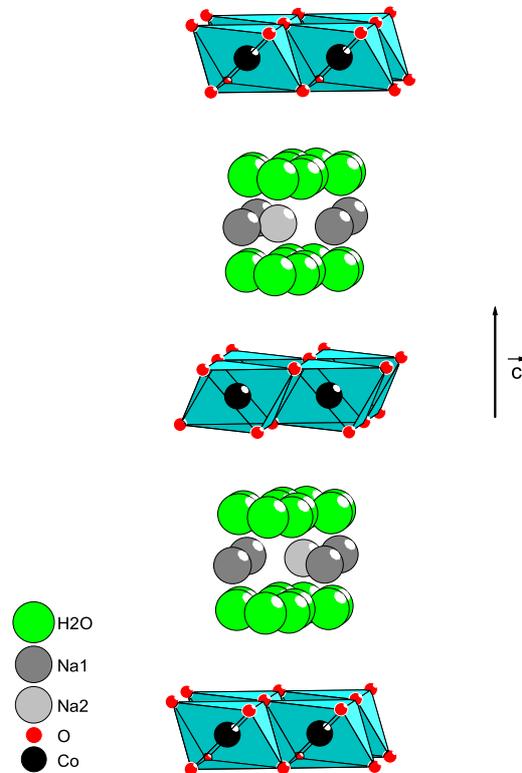


FIG. 1.17 – *Structure cristallographique de la phase supraconductrice $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ [Takada03].*

présent dans la littérature, mais semble-t-il aussi très controversé.

1.2.4 Le cas $x = 0.5$ et le problème de l'ordre des ions sodium

Pour la concentration spécifique $x = 0.5$, la résistivité, pratiquement constante sur une large gamme de température, augmente très fortement en-dessous de 50 K. La susceptibilité, très similaire à celle du composé $x = 0.31$ jusqu'à 100 K, présente deux anomalies à 88 K et 53 K qui traduisent l'existence de transitions magnétiques. On peut aussi observer une anomalie sur le pouvoir thermoélectrique (il augmente d'un facteur six entre 100 K et 30 K) et sur le coefficient Hall qui atteint une valeur maximale vers 40 K, environ deux cents fois plus importante que la valeur à 100 K et de signe opposé. Ce dernier comportement traduit une réduction de deux ordres de grandeur de la densité de porteurs de charge.

Ces résultats très surprenants traduisent l'existence d'un état isolant non-conventionnel à la concentration spécifique $x = 0.5$. Foo et collaborateurs ont caractérisé cet état isolant par microscopie électronique. Même si cette étude a été réalisée à 300 K, elle a

permis de mettre en évidence une surstructure engendrée par une mise en ordre des ions sodium. Le comportement isolant de $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, qui s'oppose au caractère métallique des concentrations $x = 0.5 - \delta$ et $x = 0.5 + \delta$, la valeur de dopage spécifique $x = 0.5$ pour laquelle un site de sodium sur deux est peuplé et la présence d'un ordre des Na suggèrent des corrélations fortes entre les propriétés électroniques des plans CoO_2 et les plans de sodium. Ces derniers n'agiraient donc pas seulement comme réservoir de charges : leur potentiel électrostatique pourrait entraîner la localisation des charges dans les couches CoO_2 . Deux études par diffraction électronique et diffraction de neutrons suggèrent d'ailleurs une mise en ordre des Na sous-forme de chaînes "zigzag" [Huang04b] associée à un ordre de charges dans les plans CoO_2 [Williams06]. De nombreux auteurs ont aussi proposé des modèles de mise en ordre des ions sodium, pour différentes valeurs de la concentration réparties sur tout le diagramme de phase [Zandbergen04, Geck05, Meng05, Roger05a, Roger05b, Zhang05]. La figure 6.24 représente les ordres de sodium suggérés par Zandbergen et collaborateurs à partir d'une étude de diffraction électronique et par Zhang et collaborateurs sur la base de calculs DFT. Il faut noter que pour la concentration $x = 0.75$ l'ordre proposé est sujet à controverse [Geck06].

1.2.5 Métallicité et magnétisme pour $x > 0.5$

Pour des dopages forts, $x > 0.5$, la variation de la résistivité est de type métallique, comme pour les dopages faibles, dans le sens où elle diminue quand la température décroît. Cependant, à 100 K, pour un dopage $x = 0.75$, la résistivité est d'environ $0.55 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ soit trois fois celle obtenue pour une composition $x = 0.31$. La partie droite du diagramme de phase présente donc de moins bonnes propriétés métalliques. Contrairement au comportement de type Pauli observé à $x = 0.31$, la susceptibilité pour les dopages forts est de type Curie-Weiss. Cette caractéristique traduit l'existence d'interaction entre moments magnétiques "plus localisés". A $x = 0.75$, la susceptibilité indique même l'existence d'une transition magnétique à basse température. Pour cette composition, des études de Motohashi *et al.* et de Sugiyama *et al.* ont mis en évidence, grâce à des mesures de transport, d'aimantation et de relaxation de muons, la présence d'un ordre magnétique statique en dessous de 22 K [Motohashi03, Sugiyama03]. D'après les auteurs, cet ordre magnétique pourrait être interprété comme une onde de densité de spin (ODS). Une ODS est un état magnétique statique dans lequel il existe une modulation spatiale périodique de l'aimantation locale.

La présence de corrélations importantes et d'un ordre magnétique uniquement pour les dopages forts est très surprenante. En effet, plus on augmente le dopage en sodium et plus on diminue, en principe, le nombre de moments magnétiques dans les plans de cobalt. On s'attendrait donc plutôt à voir les corrélations magnétiques apparaître dans une zone du diagramme où le nombre de moments magnétiques est important, en l'occurrence pour les dopages faibles. C'est en fait l'inverse qui est observé.

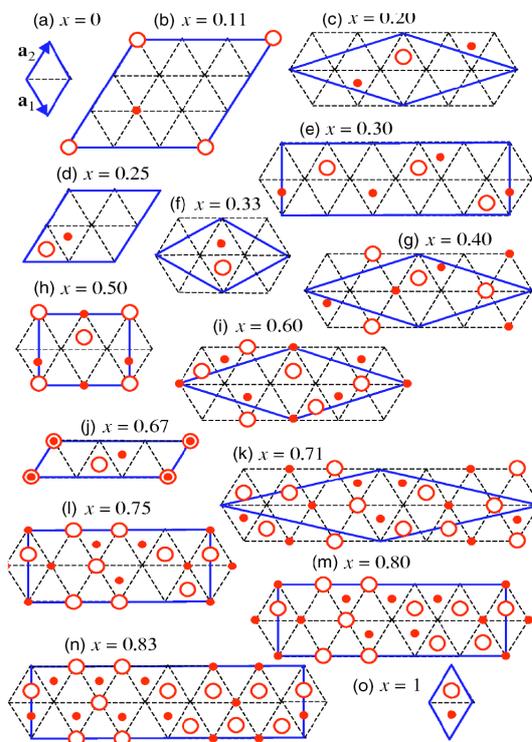


FIG. 1.18 – *Ordre des ions sodium dans Na_xCoO_2 . Les pointillés représente la projection du réseau triangulaire des ions Co. Les grands cercles rouges et les petits ronds rouges représentent les projections des ions sodium appartenant à des plans différents, respectivement $z = 0$ et $z = 0.5$. Les lignes bleues délimitent la cellule élémentaire (tirée de [Zhang05]).*

Correlations induites par le sodium

D'après Marianetti et collaborateurs, le potentiel des ions sodium est un élément clé à prendre en considération pour comprendre les corrélations dans ces matériaux [Marianetti06]. L'existence de deux sites cristallographiques différents et de lacunes dans les plans de sodium crée un potentiel électrostatique non-uniforme dans les plans de cobalt qui peut contribuer à la localisation des charges. En résolvant par une approche LDA+DMFT un Hamiltonien tenant compte du potentiel électrostatique créée par les ions sodium, les auteurs ont mis en évidence le fait que la perturbation des plans de conduction par ce potentiel électrostatique est bien plus importante à $x = 0.7$ qu'à $x = 0.3$. La localisation des charges serait donc nettement plus forte dans la région des dopages forts. Dans cette étude les auteurs ont d'ailleurs réussi à reproduire le comportement général des mesures de susceptibilité à $x = 0.3$ et $x = 0.7$ [Marianetti06].

Chapitre 2

La Résonance Magnétique Nucléaire

Avant de commencer une dissection froide et purement technique de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), je voudrais rendre hommage à cette méthode de caractérisation qui a partagé trois ans de ma vie d'apprenti chercheur. Parfois elle m'a fait rêver, souvent elle m'a déçu et dans les premiers temps il régnait entre nous la plus parfaite incompréhension. Pourtant, au fil des mois je l'ai apprivoisé, non sans le soutien constant de mes collaborateurs du groupe RMNS, et j'ai peu à peu découvert en elle un compagnon précieux, qui pouvait m'apporter bien plus que je ne pouvais en assimiler.

A l'origine, la RMN est une expérience élaborée par les physiciens en vue de répondre à une question simple : est-il possible d'induire des transitions entre les états quantiques des spins nucléaires soumis à un champ magnétique ? En répondant par l'affirmative, la RMN s'est imposée comme nouvelle technique d'investigation de la matière. Dans un premier temps cantonnés à la détermination du moments magnétiques de différents noyaux, les champs d'applications de la RMN n'ont ensuite cessé de s'étendre. Cette évolution s'est faite avec de grands hommes, au fil de l'émergence de concepts toujours plus complexes et de découvertes retentissantes. A la fin de cette année 2007, la RMN va souffler ses 62 bougies. Mais ne vous y trompez pas, elle est bien loin de l'image de vieille dame poussiéreuse que certains veulent bien lui prêter. Elle a maintenant dépassé les frontières de la physique, échappant par là-même au contrôle de ses premiers découvreurs. Elle parle et maîtrise désormais le langage de la Chimie, de la Biologie et de la Médecine aussi bien que celui de la Physique, avec à chaque fois un même apport inestimable.

2.1 Les grands principes de la RMN

La RMN est basée sur une caractéristique essentielle : l'existence d'un moment cinétique de spin pour la plupart des noyaux. Malheureusement certains noyaux abondants comme ^{16}O ou ^{12}C ont un spin nul et de ce fait ne peuvent faire l'objet d'études RMN. Une solution efficace consiste alors à se tourner, s'ils existent, vers leurs isotopes respectifs de spin non nul, souvent d'abondance naturelle très faible, ^{17}O et ^{13}C par

exemple. Nous allons maintenant voir pourquoi l'existence de ce spin nucléaire est un pré-requis indispensable à toute étude RMN.

2.1.1 L'interaction Zeeman

Au moment cinétique de spin \vec{I} est associé un moment magnétique $\vec{\mu}$. Si γ_n est le facteur gyromagnétique, constante caractéristique du noyau considéré, ce moment magnétique associé s'écrit :

$$\vec{\mu} = \gamma_n \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

Le principe fondamental de la RMN est d'exploiter l'existence d'une interaction entre ce moment magnétique associé au spin et un champ magnétique statique ; c'est l'interaction Zeeman. Pour un noyau placé dans un champ magnétique statique \vec{H}_0 selon z, l'énergie d'interaction Zeeman s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma_n \hbar H_0 I_z \quad (2.2)$$

Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaires. Cette levée de dégénérescence tire en fait son origine de la quantification de la composante suivant z du moment cinétique de spin. En effet, il existe $(2I + 1)$ niveaux d'énergie chacun caractérisé par un nombre quantique m prenant, par saut d'une unité, des valeurs comprises entre $-I$ et I . Alors que dans le cas d'un noyau en champ nul les niveaux d'énergie correspondant aux différentes valeurs de m sont dégénérés, la présence d'un champ magnétique statique va avoir pour effet de les différencier. Les valeurs propres du Hamiltonien Zeeman définissent les niveaux d'énergie :

$$E_m = -m\gamma_n \hbar H_0 \quad (2.3)$$

Il en résulte un espacement régulier des niveaux, qui sont maintenant séparés d'une énergie $\Delta E = \gamma_n \hbar H_0 = \hbar \omega_0$ où ω_0 est la fréquence de Larmor. Une expérience de RMN vise à tirer profit de la levée de dégénérescence des niveaux nucléaires due à l'interaction Zeeman. Le but étant d'induire des transitions entre ces différents niveaux grâce à une onde électromagnétique. Cette onde produit un champ magnétique, \vec{H}_1 , oscillant à la fréquence de Larmor, dans le plan perpendiculaire à \vec{H}_0 .

2.1.2 La RMN par impulsion radiofréquence

Dans ce type d'expériences, la durée d'application du champ magnétique \vec{H}_1 est extrêmement brève (1-50 μs) et la fréquence est typique des ondes radio (1-500 MHz). Ces deux caractéristiques justifient l'appellation de RMN par impulsion radiofréquence. La description la plus souvent utilisée pour décrire l'action de ce champ \vec{H}_1 est une description macroscopique. En effet, à l'équilibre thermique, les états de spins d'une assemblée de noyaux sont distribués sur les niveaux Zeeman selon la statistique de

Boltzmann. Si l'on prend par exemple le cas d'une assemblée de spins $\frac{1}{2}$, le rapport des populations entre les niveaux $m = -\frac{1}{2}$ et $m = +\frac{1}{2}$ est :

$$\frac{N_-}{N_+} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

D'après cette relation, il est clair qu'il existe un excès de population dans l'état $m = +\frac{1}{2}$. Cet excès de population est à l'origine de l'existence d'une aimantation macroscopique non nulle à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une assemblée de spins I , l'aimantation résultante est simplement la moyenne statistique :

$$\langle M_z \rangle = \langle \gamma_n \hbar I_z \rangle = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} H_0 \quad (2.5)$$

Le champ \vec{H}_1 , en induisant des transitions entre les niveaux nucléaires, va donc avoir comme effet d'écartier l'aimantation macroscopique \vec{M} de sa position d'équilibre \vec{M}_0 . Les effets combinés de \vec{H}_1 et du champ magnétique statique \vec{H}_0 , qui entraîne un mouvement de précession de l'aimantation à la fréquence de Larmor, rendent cependant délicate la description de ce processus. Dans le but de simplifier les choses, on introduit donc généralement un nouveau repère : le repère tournant, qui décrit un mouvement de rotation autour de l'axe z à la fréquence ω_0 . Dans ce dernier le champ magnétique \vec{H}_1 est fixe et le couple exercé par H_0 sur l'aimantation s'annule. La perturbation engendrée par le champ H_1 , décrite par $\mathcal{H}_1 = -\gamma_n \hbar H_1 I_x$, prend alors la forme d'une simple rotation de l'aimantation autour de x , d'un angle :

$$\theta(t) = \gamma_n H_1 t, \quad (2.6)$$

où t est le temps d'application de l'impulsion. En adaptant la durée de l'impulsion de champ \vec{H}_1 on peut, par exemple, amener l'aimantation dans le plan perpendiculaire à \vec{H}_0 , on parle alors d'impulsions $\frac{\pi}{2}$ ¹.

2.1.3 Détection

Afin de générer le champ \vec{H}_1 , de l'ordre de quelques dizaines de Gauss², on utilise une bobine de type solénoïde "faite maison", ajustée à la taille et à la forme de l'échantillon. Cette bobine fait partie d'un circuit de résonance LC comprenant deux capacités. La fonction de ces capacités est d'accorder le circuit de résonance à la fréquence de travail ω_0 et de l'adapter à l'impédance standard de 50 Ω pour permettre la transmission de radiofréquences.

La bobine de ce circuit de résonance remplit en fait deux fonctions essentielles. La première fonction est de convertir l'impulsion électrique en champ magnétique d'excitation \vec{H}_1 , capable de déplacer l'aimantation de sa position d'équilibre. Mais il s'agit

¹si $t = \frac{\pi}{2\gamma_n H_1}$ alors $\theta(t) = \frac{\pi}{2}$

²1 Tesla = 10⁴ Gauss

aussi d'une bobine de détection qui transforme en courant électrique le flux magnétique induit par l'évolution de la composante de l'aimantation nucléaire située dans le plan xy perpendiculaire à \vec{H}_0 (appelé aussi plan de détection). Si on bascule l'aimantation macroscopique à l'aide d'une impulsion $\frac{\pi}{2}$, on va l'amener dans le plan de détection³. L'aimantation décrit alors un mouvement de précession autour de z dans le plan xy à la fréquence de Larmor et induit dans la bobine un flux oscillant. Ce signal correspond à l'évolution temporelle des projections $M_x(t)$ et $M_y(t)$ de l'aimantation. Il s'agit d'un signal amorti dit de précession libre ou FID (free induction decay). Le spectre fréquentiel du signal est obtenu en réalisant la transformée de Fourier (TF) du signal complexe $M_x(t) + iM_y(t)$. Au final on obtient donc, dans le cas le plus simple, un spectre constitué d'une raie d'absorption centrée sur la fréquence ω_0 .

La RMN n'aurait que peu d'intérêt si le signal spectral se limitait à une raie centrée en ω_0 (sauf pour déterminer de façon précise la valeur γ_n ou celle du champ magnétique). Ce qui lui donne tout son sens est le fait qu'un noyau n'est pas seulement soumis à l'influence du champ magnétique extérieur \vec{H}_0 . En réalité, le noyau n'est pas isolé : il subit aussi l'influence de son environnement (électrons, ions). Dans les faits, cela se traduit par l'existence au niveau du noyau d'un champ supplémentaire, $\vec{h}_{loc} = \langle \vec{h}_{loc} \rangle + \delta\vec{h}_{loc}(t)$, qui va engendrer une perturbation de la résonance. La valeur moyenne temporelle de ce champ, $\langle \vec{h}_{loc} \rangle$, va provoquer des phénomènes de déplacement, de déformation ou d'éclatement de la raie RMN. Ces différents effets recèlent de précieuses informations sur les interactions au sein du système étudié. Les fluctuations temporelles, $\delta\vec{h}(t)$, vont, quant à elles, induire des changements de population des niveaux nucléaires et permettre au système de relaxer vers un état d'équilibre après une perturbation. La relaxation est un phénomène d'échange d'énergie entre l'assemblée de noyaux et les autres degrés de liberté du système ou entre les noyaux eux-même. Par l'intermédiaire de la mesure des temps de relaxation, T_1 et T_2 , il est possible de sonder la dynamique des fluctuations du système. Cette dynamique fournit elle aussi des informations importantes sur les propriétés caractéristiques du système (métalllicité, magnétisme...). La détermination des caractéristiques statiques et dynamiques du champ \vec{h}_{loc} constituent donc le véritable objet d'une étude RMN.

2.2 Interactions dans les solides : aspect statique

Dans un solide on peut distinguer deux catégories de perturbation de l'Hamiltonien Zeeman. La première rassemble les interactions hyperfines et fait référence aux perturbations dues aux électrons. La deuxième catégorie rassemble les perturbations engendrées par les autres noyaux, il s'agit des interactions noyaux-noyaux. Le Hamiltonien total d'un noyau dans un solide soumis à un champ magnétique statique peut donc s'écrire :

³Pour cette description nous nous sommes placés dans le repère tournant.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Zeeman} + \mathcal{H}_{hyperfin} + \mathcal{H}_{noyau-noyau} \quad (2.7)$$

$\mathcal{H}_{hyperfin}$ peut être de type électrique, auquel cas il décrit l'interaction quadrupolaire, mais aussi de type magnétique et dans ce cas il rend compte des interactions dipolaire et orbitale entre noyaux et électrons. $\mathcal{H}_{noyau-noyau}$ décrit quant à lui l'interaction dipolaire et l'interaction indirecte entre noyaux. Pour bien visualiser l'organisation des différentes interactions que nous allons décrire maintenant, le lecteur pourra se référer à la figure 2.1.

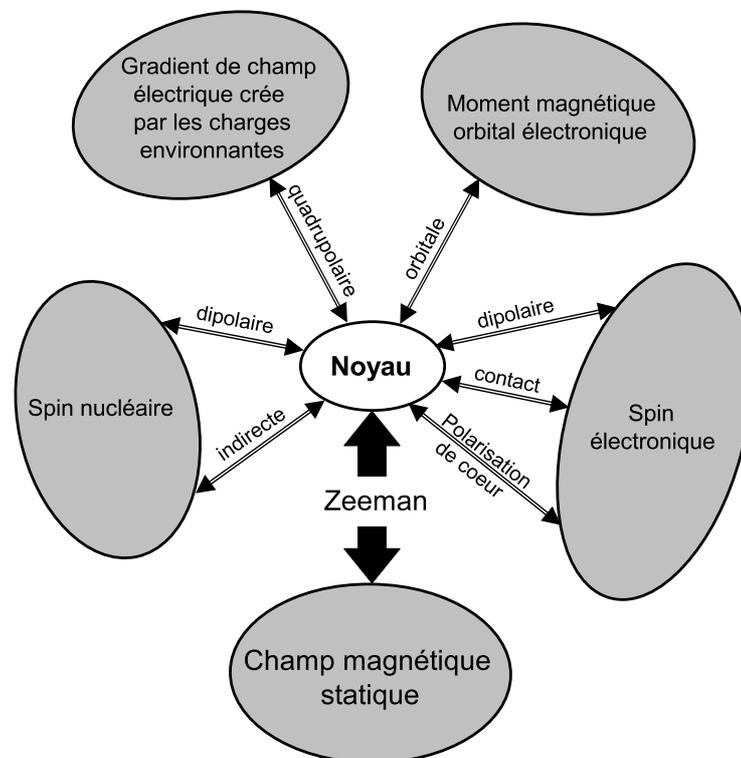


FIG. 2.1 – Les différents types d'interactions entre un noyau et son environnement dans un solide soumis à un champ magnétique statique.

2.2.1 Les interactions hyperfines magnétiques

Le Hamiltonien d'interaction magnétique d'un électron situé en \vec{r} , de spin \vec{s} et de moment orbital \vec{l} , avec un noyau de spin \vec{I} placé à l'origine s'écrit [Abragam61] :

$$\mathcal{H} = \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \vec{I} \cdot \left(\frac{\vec{l}}{r^3} - \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3\vec{r} \cdot (\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \vec{S}(\vec{r}) \delta(\vec{r}) \right) \quad (2.8)$$

Si plusieurs électrons entourent le noyau, le Hamiltonien d'interaction est simplement la somme des contributions dues aux électrons individuels.

Le premier terme de 2.8 correspond à **l'interaction orbitale**. Dans le cas des alliages à base de métaux de transition, le moment orbital est généralement bloqué par le champ cristallin. Cependant, le potentiel vecteur dû au champ H_0 perturbe les fonctions d'ondes électroniques. Cette perturbation est à l'origine du paramagnétisme dit de Van Vleck et génère une interaction orbitale au second ordre.

Les autres termes de 2.8 constituent **l'interaction dipolaire**. Parmi ces termes on peut distinguer l'interaction dipolaire "classique" (deuxième et troisième termes de 2.8) de **l'interaction de contact** (quatrième terme). Cette dernière rend compte de l'interaction dipolaire entre le spin nucléaire \vec{I} et le spin électronique \vec{s} quand $r = 0$. Elle existe seulement dans le cas où la probabilité de présence de l'électrons au niveau du noyau est non nulle, en d'autres termes, elle est due aux électrons s . Les principaux mécanismes de couplage faisant intervenir l'interaction de contact sont :

- **Le contact de Fermi**, dû au contact direct des électrons de conduction s .
- **Le contact transféré**, engendré par l'hybridation entre une orbitale s de l'atome considéré et les orbitales des atomes environnants.
- **La polarisation de cœur**, due à la déformation des couches s internes par les électrons non-appariés appartenant à des couches externes (les électrons d par exemple).

2.2.2 Déplacement hyperfin magnétique

Toutes ces interactions hyperfines magnétiques ont pour conséquence de modifier de façon uniforme l'espacement entre les niveaux d'énergie nucléaires. Il en résulte un déplacement de la fréquence de résonance des noyaux, appelé dans les métaux déplacement de Knight.

Pour décrire ce phénomène, il faut considérer l'effet moyenné dans le temps de l'interaction hyperfine magnétique électron-noyaux. Les électrons créent au niveau du noyaux un champ magnétique additionnel $\delta\vec{H}(t)$ qui se superpose au champ magnétique statique \vec{H}_0 . Ainsi, le champ magnétique local s'écrit maintenant $\vec{H}_{loc} = \vec{H}_0 + \delta\vec{H}(t)$ et va entraîner un déplacement de la fréquence de résonance.

Le Hamiltonien statique du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\hbar\gamma_n \vec{I} \vec{H}_0 - \hbar\gamma_n \vec{I} \cdot \bar{\mathcal{K}} \cdot \vec{H}_0. \quad (2.9)$$

où $\bar{\mathcal{K}}$ est le tenseur de couplage magnétique qui est défini, dans un régime paramagnétique, par :

$$\delta\vec{H} = \bar{\mathcal{K}} \vec{H}_0 \quad (2.10)$$

Dans le cas où \vec{H}_0 est suivant z , ce Hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}_z = -\hbar\gamma_n \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{bmatrix} - \hbar\gamma_n \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathcal{K}_{xx} & \mathcal{K}_{xy} & \mathcal{K}_{xz} \\ \mathcal{K}_{yx} & \mathcal{K}_{yy} & \mathcal{K}_{yz} \\ \mathcal{K}_{zx} & \mathcal{K}_{zy} & \mathcal{K}_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

$$= -\hbar\gamma_n H_0 [I_x \mathcal{K}_{xz} + I_y \mathcal{K}_{yz} + (1 + \mathcal{K}_{zz}) I_z] \quad (2.12)$$

Au premier ordre en K , les termes non-diagonaux ne perturbent pas les niveaux d'énergie et la fréquence de résonance devient : $\nu = \nu_0(1 + \mathcal{K}_{zz})$.

Quelle que soit la direction du champ \vec{H}_0 , \mathcal{K}_{zz} est la composante du tenseur de champ magnétique que l'on va sonder à partir du déplacement de la raie RMN (le tenseur de champ magnétique hyperfin est exprimé de le repère lié à \vec{H}_0). Il est cependant possible de remonter à l'expression du tenseur \mathcal{K} dans sa base propre, qui est rattachée au matériau, en déterminant expérimentalement la variation de \mathcal{K}_{zz} en fonction de l'orientation du champ \vec{H}_0 .

En général, on est amené à distinguer la contribution de champ hyperfin magnétique d'origine orbitale (la plupart du temps indépendante de la température) et la contribution de spin :

$$\bar{\mathcal{K}} = \bar{\mathcal{K}}^{spin}(T) + \bar{\mathcal{K}}^{orb} \quad (2.13)$$

En partant du Hamiltonien hyperfin $\gamma_n \hbar \vec{I} \vec{A} \vec{S}$, on peut définir la contribution de spin au champ additionnel créé au noyau comme le produit d'un tenseur de couplage hyperfin par la valeur moyenne du spin électronique :

$$\delta H^{spin} = -\bar{A} \langle \vec{S} \rangle \quad (2.14)$$

Puisque $-\bar{g}\mu_B \langle \vec{S} \rangle = \bar{\chi}^{spin} \vec{H}_0$, où $\bar{\chi}^{spin}$ est la susceptibilité statique de spin (dont l'anisotropie est supposée ici due à \bar{g}), on peut écrire pour les directions principales du tenseur \bar{g} ($H_0 || \alpha$) :

$$\mathcal{K}_\alpha^{spin} = \frac{A_{\alpha\alpha}}{g_{\alpha\alpha}\mu_B} \chi_{\alpha\alpha}^{spin} \quad (2.15)$$

Toutes les interactions citées précédemment, excepté l'interaction orbitale, vont contribuer au couplage hyperfin magnétique :

- **Le contact de Fermi** produit un couplage sur site qui reflète la densité moyenne de spin dans une orbitale s , il est donc isotrope :

$$A^S = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar |\Psi_s(r \vec{=} 0)|^2. \quad (2.16)$$

- **La polarisation de cœur** reflète une interaction d'échange entre les spins des électrons de cœur et de valence non-appariés. Dans le cas d'électrons d non-appariés, il y a attraction avec les électrons de cœur possédant un spin parallèle. La probabilité de présence au noyau des électrons de spin parallèle à celui des électrons d non-appariés (parallèle à H_0) est donc diminuée. La situation $|\Psi_{S\downarrow}(0)|^2 > |\Psi_{S\uparrow}(0)|^2$ va générer un couplage hyperfin sur site, A^{cp} , négatif ($-125 \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$ [Carter77]) et isotrope puisque médié par les orbitales s internes.
- **L'interaction dipolaire sur site** contribue au couplage hyperfin si de la densité de spin se trouve dans les orbitales non- s . Le couplage correspondant sera alors dipolaire moyenné sur la fonction d'onde. Pour une orbitale d :

$$A^d = \hbar\gamma_e \int d^3r |\Psi_d(\vec{r})|^2 \left[\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right] \quad (2.17)$$

Ce couplage reflète la densité moyenne de spin dans des orbitales non- s , il est donc anisotrope.

- **L'interaction dipolaire** entre un noyau et un électron appartenant à un atome voisin va aussi contribuer au couplage hyperfin. La contribution des électrons i situés à une distance r_i du noyau est de la forme :

$$A^{dip} = \sum_i^\infty |g|\mu_B \frac{(3\cos^2\theta_i - 1)}{r_i^3} \quad (2.18)$$

où $\theta_i = (\vec{H}_0, r_i)$. Si on connaît les positions exactes des atomes dans le cristal, il est possible de calculer cette contribution.

- **L'interaction de contact transférée** est un type d'échange qui permet, via un mécanisme d'hybridation, à un électron d'un site voisin d'avoir une probabilité de présence non-nulle sur le noyau considéré. Ce type de couplage a été proposé par Mila et Rice pour expliquer les déplacements hyperfins dans les cuprates (hybridation $\text{Cu}3d\text{-O}2p\text{-Cu}4s$) [Mila89]. Cette contribution est isotrope et très difficile à évaluer car elle dépend fortement du recouvrement des orbitales en jeu dans le processus d'échange.

Enfin, bien qu'elle n'engendre pas de champ hyperfin proportionnel à $\langle \vec{S} \rangle$, **l'interaction orbitale** va générer un déplacement hyperfin proportionnel à la susceptibilité de Van Vleck :

$$\mathcal{K}_\alpha^{orb} = \frac{A_{\alpha\alpha}^{orb}}{g_{\alpha\alpha}\mu_B} \chi_{\alpha\alpha}^{vv} \quad (2.19)$$

où $A_{\alpha\alpha}^{orb}$ est proportionnel à $\langle r^{-3} \rangle$. On utilise, en générale, une formule simple approchée de la susceptibilité de Van Vleck :

$$\chi^{vv} = \frac{1}{W} \frac{N_v N_p}{N_v + N_p} \quad (2.20)$$

où W est la séparation entre l'énergie moyenne des états pleins et celle des états vides, N_v est le nombre d'états vides et N_p le nombre d'états pleins. En général, cette contribution n'est fonction que des symétries locales et ne doit donc pas dépendre de la température (s'il n'y a pas de changements structuraux importants).

En résumé, dans une orientation $\vec{H}_0 || \alpha$, nous avons accès expérimentalement à :

$$\mathcal{K}_\alpha = \mathcal{K}_\alpha^{spin} + \mathcal{K}_\alpha^{orb} = \frac{A_{\alpha\alpha}}{g_{\alpha\alpha}\mu_B} \chi_{\alpha\alpha}^{spin} + \frac{A_{\alpha\alpha}^{orb}}{g_{\alpha\alpha}\mu_B} \chi_{\alpha\alpha}^{vv} \quad (2.21)$$

S'il possible de séparer expérimentalement la contribution au déplacement d'origine orbitale de celle de spin, et si on connaît la susceptibilité magnétique, on a alors accès à $A_{\alpha\alpha}$.

2.2.3 L'interaction hyperfine électrique ou quadrupolaire

L'interaction hyperfine électrique décrit l'influence du potentiel électrique, induit par les charges environnantes, sur la densité de charge ρ du noyau. L'énergie d'interaction se calcule de manière classique :

$$E = \int_V \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.22)$$

En développant le potentiel électrique $V(\vec{r})$ en série de Taylor autour de l'origine, on en arrive à l'énergie d'interaction suivante :

$$E = V_{r=0} \int_V \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \sum_\alpha \left(\frac{\delta V}{\delta x_\alpha} \right)_{r=0} \int_V x_\alpha \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\delta^2 V}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right)_{r=0} \int_V x_\alpha x_\beta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \dots \quad (2.23)$$

où x_α et x_β représentent les coordonnées x , y et z . Dans cette expression, le premier terme correspond à l'énergie électrostatique du noyau considéré comme charge ponctuelle. Le deuxième terme, d'ordre 1, implique le moment dipolaire électrique du noyau. Ce moment dipolaire est nul si le centre de masse coïncide avec le centre de charge, ce qui est le cas pour les noyaux. Le terme d'ordre 2 est appelé quadrupolaire électrique. Il décrit l'interaction entre le moment quadrupolaire électrique et le gradient de champ électrique. Seul ce dernier terme, non-nul dans le cas des spins $I \geq 1$, va provoquer une modification des niveaux d'énergie nucléaire.

Si eQ est le moment quadrupolaire électrique on a :

$$eQ = \langle I, m = I | \int d^3r (3z^2 - r^2) \rho(r) | I, m = I \rangle \quad (2.24)$$

et le Hamiltonien quadrupolaire s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{h\nu_Q}{2} \left(I_Z^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{6}(I_+^2 + I_-^2) \right) \quad (2.25)$$

où $\nu_Q = \frac{3e^2QV_{zz}}{2I(I-1)\hbar}$ est la fréquence quadrupolaire, $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ est le tenseur de gradient de champ électrique⁴ et $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ le paramètre d'asymétrie.

D'un point de vue spectroscopique, cette interaction quadrupolaire va déplacer les niveaux Zeeman de façon non-uniforme. Ceci va avoir pour conséquence un éclatement de la raie RMN. Concernant les cobaltates, on obtiendra par exemple, pour un seul site cristallographique, un spectre formé de 7 raies dans le cas du cobalt ($I = \frac{7}{2}$) et de 3 raies dans le cas du sodium ($I = \frac{3}{2}$).

2.2.4 Les interactions noyaux-noyaux

Elles sont au nombre de deux et représentent les interactions qui existent entre les différents noyaux, qu'ils soient d'une même espèce chimique ou non.

L'interaction dipolaire

Elle est décrite par le Hamiltonien dipolaire :

$$\mathcal{H}_{\text{dipolaire}(n-n')} = \gamma_n \gamma_{n'} \hbar^2 \vec{I} \cdot \left(\frac{\vec{I}'}{r^3} - \frac{3\vec{r} \cdot (\vec{I}' \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (2.26)$$

C'est l'interaction dipolaire directe entre deux spins nucléaires \vec{I} et \vec{I}' distant de \vec{r} . Elle peut être très importante pour les noyaux possédant un grand rapport gyromagnétique, c'est le cas par exemple des protons.

L'interaction indirecte

C'est une interaction entre spins nucléaires médiée par un système de spins électroniques. L'origine physique de cette interaction est la suivante : un spin nucléaire I situé en r génère une perturbation magnétique locale qui induit une variation spatiale de l'aimantation électronique. A son tour cette aimantation électronique interagit avec un autre spin nucléaire I' situé en r' . Le résultat effectif de ce processus peut être décrit par un couplage statique entre les moments I et I' . Pour définir ce couplage il est pratique d'introduire le concept de susceptibilité non-locale, $\chi_s(r_i - r_j)$, que l'on définit de la manière suivante :

$$\vec{M}(\vec{r}_i) = \frac{1}{V} \int \chi_s(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \vec{H}(\vec{r}_j) d^3 r_j \quad (2.27)$$

⁴Défini dans sa base propre par $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$

où $\vec{M}(\vec{r}_i)$ est l'aimantation locale au point \vec{r}_i induite par le champ perturbateur $\vec{H}(\vec{r}_j)$. L'Hamiltonien de l'interaction indirecte s'écrit alors (χ_s est supposée isotrope) :

$$\mathcal{H}_{\text{indirecte}(n-n')} = \frac{\gamma_n \gamma_{n'}}{2\mu_B^2} \sum_{r_i, r_j} I(r) \cdot A(r - r_i) \cdot \chi(r_i - r_j) \cdot A'(r_j - r') \cdot I'(r') \quad (2.28)$$

où $A(r - r_i)$ et $A'(r - r_i)$ sont les constantes de couplage hyperfines reliant les noyaux de spins I et I' à la susceptibilité électronique.

Les interactions, directes ou indirectes, entre noyaux participent à l'élargissement des raies par la modification de chaque niveau nucléaire. Théoriquement ces interactions peuvent générer des structures fines dans les spectres RMN, comme par exemple dans le cas de molécules présentant des groupements isolés de quelques noyaux, mais dans la majorité des solides cristallins, ces interactions se traduisent simplement par un élargissement, dit *homogène*, des raies. De plus les inhomogénéités du matériau et du champ magnétique extérieur produisent aussi une distribution de champ local et par conséquent une largeur de raie, dite *inhomogène*, qui est le plus souvent bien plus importante que la largeur homogène.

La figure 2.2 rassemble les déplacements des niveaux d'énergie nucléaire engendrés par chacune des interactions qui viennent d'être décrites et la modification du spectre RMN résultante.

2.3 Phénomènes de relaxation : aspect dynamique

Dans la section *Interactions dans les solides* nous nous sommes intéressés exclusivement à la partie statique du champ additionnel créé par l'environnement au site du noyau. Les phénomènes de relaxation que nous allons étudier maintenant sont engendrés par les fluctuations temporelles du champ local. Pour rendre compte de cette dynamique du système, il est nécessaire d'introduire deux mécanismes de relaxation qui sont définis par les temps caractéristiques T_1 et T_2 . T_1 est le temps de relaxation longitudinal, appelé aussi temps de relaxation spin-réseau et T_2 est le temps de relaxation transverse ou spin-spin.

2.3.1 Temps de relaxation spin-réseau

La partie dépendant du temps du Hamiltonien perturbateur, résultant des fluctuations $\delta\vec{h}_{loc}(t)$, a pour effet d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie nucléaires. Par cet intermédiaire, un spin nucléaire a la possibilité d'interagir avec son environnement : il y a échange d'énergie avec les autres degrés de liberté du système. D'un point de vue macroscopique, cet échange va permettre un retour à l'équilibre (selon H_0) de l'aimantation après perturbation. Ce retour à l'équilibre est décrit par une loi exponentielle (ou multi-exponentielle selon le nombre de niveaux nucléaires

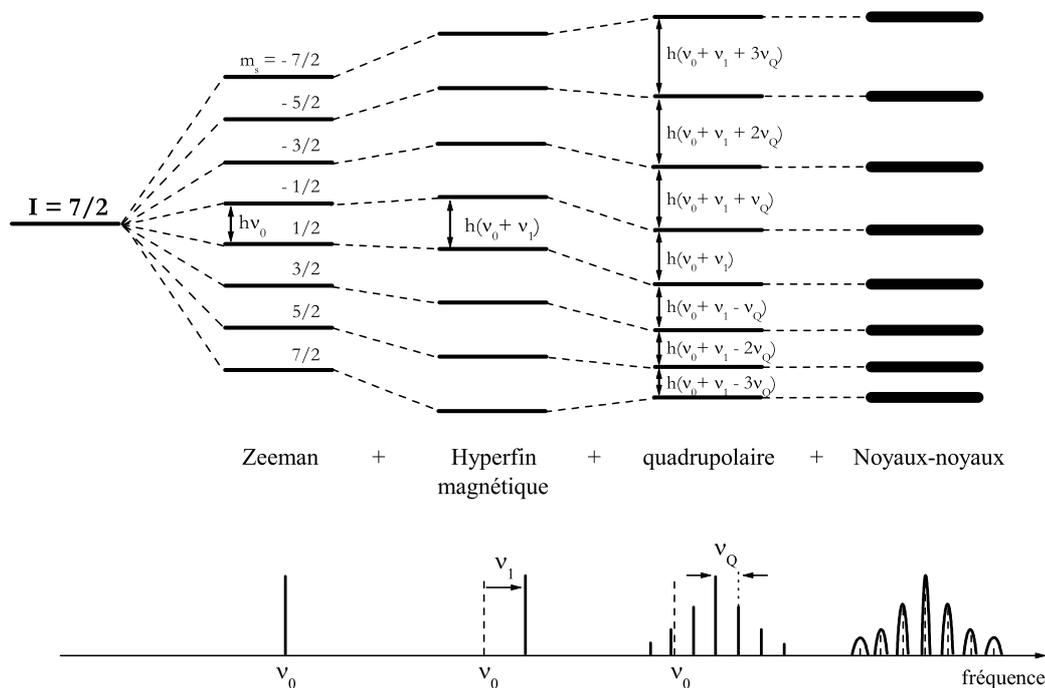


FIG. 2.2 – Effets des différents types d'interaction sur les niveaux d'énergie d'un spin nucléaire dans le cas d'un noyau ^{59}Co ($I = \frac{7}{2}$) et spectres RMN associés aux transitions entre ces niveaux.

- voir calcul en annexe), dont le temps caractéristique est T_1 , le temps de relaxation spin-réseau⁵. De façon générale le taux de relaxation est formulé de la manière suivante [Moriya63] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega_0 t} \langle \{\delta H_+(t) \delta H_-(0)\} \rangle \quad (2.29)$$

où $\delta H(t)$ est le champ local fluctuant⁶. Celui-ci a nombre d'origines possibles, ce qui peut rendre difficile l'interprétation des mesures de temps de relaxation. Dans les métaux de transition ou les oxydes de métaux de transition, bien que la relaxation d'origine orbitale puisse être importante, le champ local fluctuant est en général principalement dû aux spins électroniques. L'interaction hyperfine donne lieu à un Hamiltonien perturbateur de la forme :

$$\mathcal{H}(t) = -\hbar\gamma_n \vec{I} \cdot \vec{A} \vec{S} \quad (2.30)$$

⁵Le terme *réseau* rassemble tous les degrés de liberté à l'origine des perturbations dépendant du temps.

⁶On utilisera $\{AB\} = \frac{1}{2}(AB + BA)$. Pour les opérateurs de spin, $\{S_+ S_-\} = S_x S_x + S_y S_y$.

où \bar{A} est le tenseur de couplage hyperfin.

Dans le cas où \bar{A} est diagonal et où l'axe z (parallèle à H_0) est un axe propre de \bar{A} , le taux de relaxation devient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} A_{\perp}^2 \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega_0 t} \langle \{S_+(t)S_-(0)\} \rangle \quad (2.31)$$

où A_{\perp}^2 est la constante de couplage hyperfin dans le plan perpendiculaire à z . A partir de cette expression, on peut constater que T_1 ne sonde que les fluctuations de spin transverses.

Il est aussi possible de relier la relaxation nucléaire à la susceptibilité du système électronique grâce au théorème de fluctuation-dissipation qui s'écrit dans l'approximation des hautes températures :

$$\chi''_{\perp}(\omega) = \frac{(g\mu_B)^2}{\hbar} \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega_0 t} \langle \{S_+(t)S_-(0)\} \rangle \quad (2.32)$$

où $\chi''_{\perp}(\omega)$ est la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique transverse.

Finalement, si on tient compte de l'aspect local des noyaux, qui se traduit par une dépendance en vecteur d'onde des grandeurs considérées, on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{(g\mu_B)^2} k_B T \sum_{\vec{q}} |A_{\perp}(\vec{q})|^2 \frac{\chi''_{\perp}(\omega_0, \vec{q})}{\omega_0} \quad (2.33)$$

La relaxation est donc déterminée par la capacité du système de spins électroniques à absorber l'énergie supplémentaire que doit perdre le système de spins nucléaires et ce à la fréquence de résonance ω_0 . Cette dernière est en général très faible ($\sim 0.5\mu\text{eV}$ à 100 MHz) devant les échelles d'énergies magnétiques électroniques (typiquement meV-eV).

Dans le cas où le tenseur hyperfin \bar{A} n'est pas diagonal, la fonction de corrélation spin-spin longitudinale $\langle \{S_z(t)S_z(0)\} \rangle$ contribue aussi à la relaxation. C'est par exemple le cas quand on a une interaction dipolaire entre un noyau et un spin électronique localisé. Dans les cobaltates, la contribution de l'interaction dipolaire à la relaxation étant faible devant celles des autres interactions hyperfines, on la néglige.

2.3.2 Temps de relaxation spin-spin

Les fluctuations temporelles des interactions spin-spin nucléaires sont responsables d'un changement de répartition de la population des niveaux nucléaires : le système de spins atteint un équilibre interne de façon à ce que les niveaux d'énergie nucléaires soient peuplés suivant une loi de distribution de Boltzman ($p_n = \exp(-E_i/k_B T_s)/Z$ où Z est la fonction de partition du système) correspondant à une température de spin commune, T_s , différente de la température résultant de l'équilibre thermodynamique avec les autres degrés de liberté du système. Cette température de spin (équilibre thermodynamique interne des spins) est obtenue en un temps caractéristique T_2 par

interaction directe et/ou indirecte entre les spins nucléaires. Dans les solides, les relaxations spin-spin et spin-réseau peuvent être découplées car la condition $T_1 \gg T_2$ est toujours vérifiée (dans les cobaltates, $T_2 \sim \mu s$ et $T_1 \sim ms$). De façon analogue à la relation 2.31, il est possible de définir le taux de relaxation spin-spin par la relation suivante⁷ [Abragam61] :

$$\frac{1}{T_2} \propto \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega_0 t} \langle \{S_z(t)S_z(0)\} \rangle \quad (2.34)$$

D'après cette formule T_2 sonde les fluctuations de spin longitudinales (contrairement au T_1 qui sonde les fluctuations transverses).

Pour avoir accès à T_2 , on utilise la décroissance de l'écho de spin (voir figure 2.5) qui résulte en général de trois contributions et peut s'écrire :

$$M(t) = M_0 \exp[-(t/T_2^{ind})^2 - (t/T_2^{dip})^2 - t/T_1^{Redf}], \quad (2.35)$$

où T_2^{ind} , T_2^{dip} et T_1^{Redf} représentent respectivement les temps caractéristiques de décroissance due à l'interaction indirecte, l'interaction dipolaire ainsi qu'à la contribution Redfield (corrections dues à l'effet de la relaxation spin-réseau sur la relaxation spin-spin [Redfield55]).

2.4 Techniques expérimentales

Nous allons décrire dans cette partie les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées tout au long de ces trois ans de thèse. Les équipements utiles à la mise en oeuvre de la RMN, la cryogénie et les techniques de mesures à proprement parler y seront présentés.

2.4.1 Le champ magnétique statique

Si on ne veut pas se contenter de réaliser des expériences de résonance quadrupolaire nucléaire (RQN)⁸, la première chose qu'il est nécessaire de déterminer est le dispositif à utiliser pour générer le champ magnétique statique \vec{H}_0 . Pour ma part, j'ai eu la chance de travailler dans une équipe implantée à la fois au Laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP) et au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LCMI). Cette équipe est dotée d'un trio de bobines supraconductrices permettant de travailler jusqu'à 9 T, 11 T et 17 T respectivement. Les bobines supraconductrices sont apparues au début des années 70. Elles sont constituées d'un ou plusieurs solénoïdes de fils supraconducteurs (généralement un alliage niobium-titane, ou niobium-étain) plongés dans un bain d'hélium (4He) afin de maintenir le fil dans son état supraconducteur. Le champ magnétique généré par ces bobines est limité par le champ critique H_{c2} du matériau supraconducteur utilisé car, au-delà de ce champ, le matériau redevient résistif.

⁷L'axe z est toujours considéré parallèle à H_0

⁸Technique spectroscopique basée sur les transitions entre les niveaux quadrupolaires.

Le champ maximum de travail est donc inférieur au champ critique. Cette technique de génération de champ permet d'atteindre environ 20 Tesla actuellement. Ce type de bobine permet en outre d'obtenir un champ stable et présentant une très bonne homogénéité (10^{-5} à 10^{-9} : ces chiffres correspondent au rapport $\Delta H/H$ maximum rencontrée sur un cube de 1 cm de côté placé au centre du champ). L'homogénéité typique des bobines supraconductrices utilisées en physique des solides est de 10^{-5} à 10^{-6} . Cette homogénéité, faible comparée à celle des bobines haute résolution (10^{-9}), est largement suffisante pour nos études.

2.4.2 Spectromètre RMN

Nous avons utilisé pour ce travail de thèse différents spectromètres "faits maison", adaptés aux spécificités de la RMN dans les solides. La figure 2.3 présente le schéma simplifié d'un spectromètre RMN analogue à ceux utilisés. Il est composé de 4 parties :

L'émission : cette partie permet de créer la séquence d'impulsions radiofréquences (RF). Elle est composée d'un synthétiseur qui délivre un signal oscillant à la fréquence souhaitée (typiquement entre 1 et 400 MHz pour une bobine de 9 T). Ce signal est découpé sous forme d'impulsions à l'aide de quatre portes RF (pour les 4 phases $\phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$), elles-mêmes commandées par le séquenceur qui permet d'ajuster chacun des temps de la séquence RMN (durée des impulsions, des temps morts, des temps de répétition, de l'attente τ entre les deux impulsions d'une séquence d'écho ...). Une fois ces impulsions créées, elles passent dans un amplificateur de puissance qui délivre le signal d'excitation que l'on envoie dans la sonde. L'amplitude de ces impulsions RF amplifiées est de quelques centaines de Volt. La qualité principale demandée à cette chaîne d'émission est de retranscrire au mieux les impulsions désirées (durée, puissance, forme et phase de chaque impulsion et absence de bruit après chaque impulsion).

La boîte de découplage : c'est une pièce clé du spectromètre. Une des spécificités de la RMN, est que l'on utilise le même circuit résonnant pour exciter le système et pour en détecter la réponse. La boîte de découplage constituée de diodes et accordée à la fréquence de travail, sert alors d'aiguillage, elle doit faire passer les impulsions RF de forte puissance (de l'ordre du kiloWatt) vers la tête de sonde tout en protégeant la réception. Elle doit, dans un deuxième temps, diriger le signal des spins nucléaires, d'une amplitude de quelques nanoVolt, vers le récepteur.

La tête de sonde : c'est un circuit résonnant LC. Nous utilisons des capacités variables pouvant, à l'aide d'une tige de commande, être ajustées depuis l'extérieur de la sonde. Ceci permet à la fois d'accorder le circuit et de faire une adaptation à 50 Ohms à froid. La bobine, quant à elle, est ajustée au mieux à la taille de l'échantillon afin d'obtenir le meilleur facteur de remplissage possible. La géométrie du circuit résonnant doit être bien étudiée afin de limiter le risque de "flash"(claquage électrique) : court circuit entre une masse et un point de haute tension. Il faut également limiter les boucles

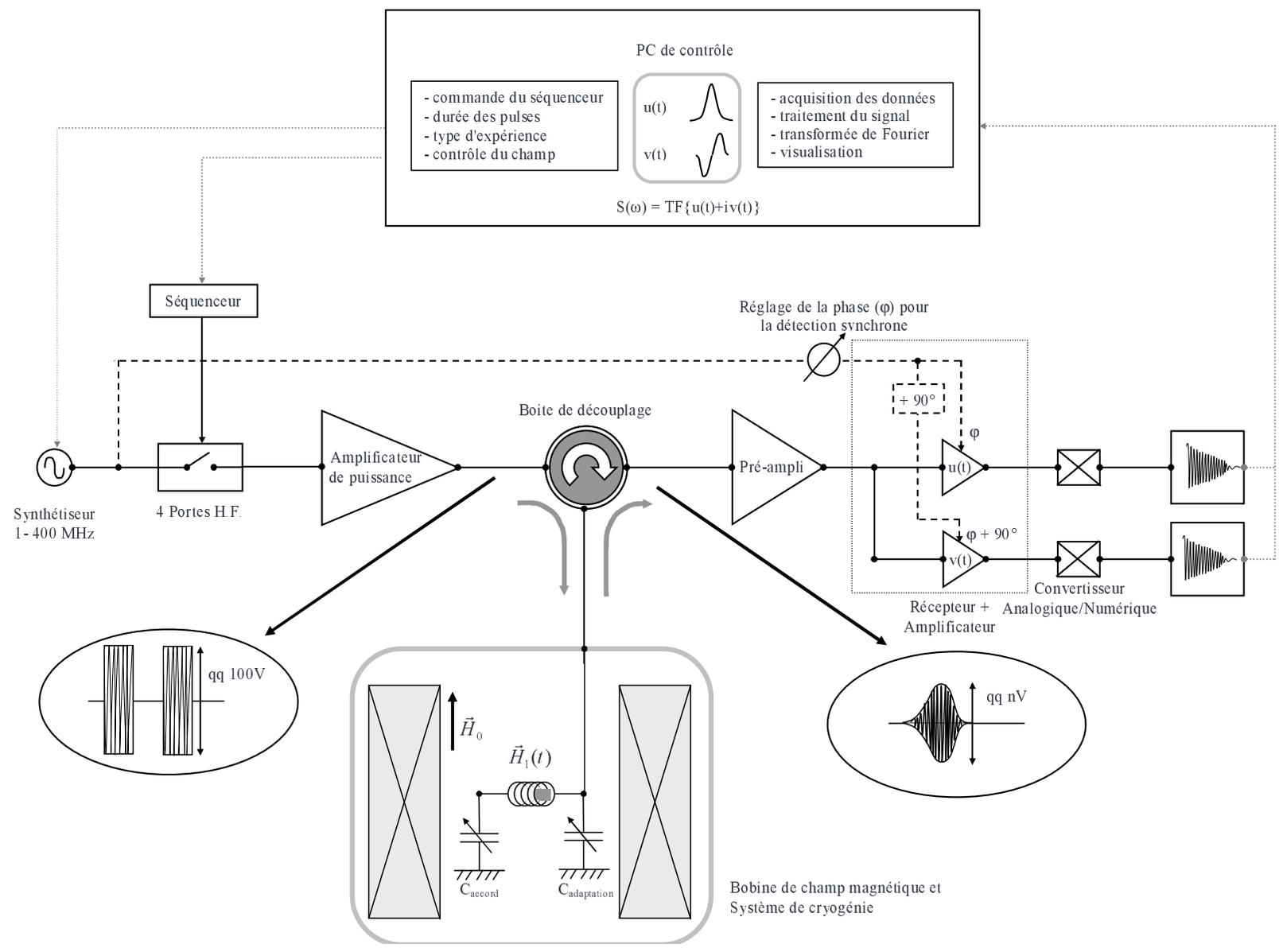


FIG. 2.3 – Schéma d'un spectromètre RMN.

de courant qui, en particulier à haute fréquence, créeraient des inductions parasites. Enfin, les matériaux de construction doivent être non-magnétiques et doivent éviter au maximum de comporter les noyaux susceptibles d'être étudiés dans l'échantillon.

La détection : le signal est amplifié à l'aide d'un préamplificateur puis d'amplificateurs de détection. On procède ensuite à ce que l'on appelle une détection synchrone qui permet de réaliser la détection du signal à la fréquence de l'émission. Cette détection est, de plus, réalisée en quadrature dans le repère tournant, c'est-à-dire sur deux voies déphasées de 90° , ce qui permet d'extraire non seulement le signal à la fréquence de référence mais aussi sa phase (conditions sinequanon pour réaliser la transformée de Fourier du signal et obtenir le spectre fréquentiel). Le signal peut ensuite être filtré, afin de supprimer les bruits parasites. Enfin, on extrait le signal numérique à l'aide de convertisseurs analogique/numérique pour chacune des phases, le signal peut alors être traité par l'ordinateur de contrôle.

Il faut préciser que le mode de fonctionnement du spectromètre décrit ici correspond au mode "homodyne" où la détection est réalisée à la fréquence d'émission. Il existe aussi un mode "hétérodyne" où la fréquence du signal RMN est mixée avec une fréquence intermédiaire (50 MHz dans notre cas). Cette méthode permet au spectromètre de travailler à la fréquence intermédiaire quelle que soit la fréquence d'émission, garantissant ainsi la qualité de la détection (pour assurer une détection optimale en mode homodyne il est nécessaire de réajuster les réglages du détecteur à chaque modification de la fréquence d'émission). Typiquement, nous utilisons le mode homodyne sur une gamme de fréquence comprise entre 0 MHz et 60 MHz et le mode hétérodyne pour des fréquences d'émission supérieures.

2.4.3 Cryogénie

L'exploration des propriétés physiques de nos échantillons en fonction de la température fait appel à des techniques de cryogénie. Les spécificités des cobaltates que nous avons étudiés ne nécessitant pas à priori d'explorer la zone des très basses températures ($T < 1.5K$), nous nous sommes contentés d'utiliser un cryostat à hélium 4. Il s'agit de la technique la plus courante pour refroidir un système⁹, elle nous permet de couvrir une plage comprise entre 1.5 K et la température ambiante. Jusqu'à 4.2 K, on refroidit l'échantillon à l'aide d'un flux d'hélium gazeux que l'on fait circuler en général du cryostat de la bobine jusqu'à l'échantillon par l'intermédiaire d'une vanne froide grâce à une légère dépression. La température, déterminée grâce à la valeur de la résistance d'une sonde étalonnée (Pt, thermistance...), est régulée à l'aide d'une résistance chauffante. Pour atteindre des températures inférieures à 4.2 K, il est nécessaire de remplir le cryostat d'hélium liquide et de pomper sur ce bain (environ 1 mbar). La chaleur latente d'évaporation nous permet, pour l'hélium 4, de refroidir le bain jusqu'à environ 1.5 K. Pour assurer une bonne stabilité de la température du bain d'hélium, il

⁹De façon pratique on utilise comme cryostat un V.T.I (Variable Temperature Insert), que l'on introduit dans le bain d'hélium 4 de notre bobine supraconductrice.

est donc nécessaire de travailler à pression constante. On utilise pour cela un dispositif à membrane (manostat) entre la pompe et le bain d'hélium. Ce dispositif est représenté schématiquement sur le figure 2.4.

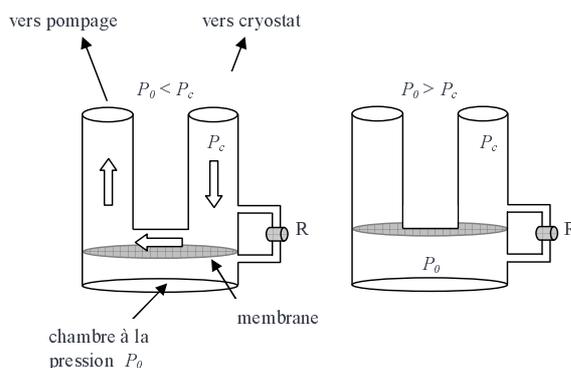


FIG. 2.4 – Représentation schématique d'un manostat permettant de stabiliser la pression.

Le principe de fonctionnement est le suivant : lorsque l'on lance le pompage sur le bain d'hélium le robinet R est ouvert, la pression étant plus importante dans le cryostat, la membrane laisse passer le flux en direction de la pompe et la pression du bain diminue. Quand la pression désirée, P_0 , est atteinte on ferme ce robinet. La pression dans la cellule de référence est alors P_0 . Si la pression dans le bain dépasse P_0 la membrane ouvre le circuit vers la pompe, si elle est inférieure la membrane ferme ce circuit et laisse la pression remonter dans le cryostat. L'utilisation de ce type de dispositif permet de stabiliser la pression, et par conséquent la température, en quelques minutes. Une fois cette pression stabilisée (à 0.01 mBar près) il est possible de travailler pendant plusieurs jours à la même température¹⁰.

2.4.4 Mesure de l'aimantation

Séquence de lecture

Pour réaliser une mesure simple de l'aimantation nucléaire, qui est à la base d'une étude RMN, on utilise une séquence dite de lecture. Dans sa forme la plus simple elle est constituée d'une impulsion $\frac{\pi}{2}$, qui va permettre de coucher la composante suivant z de l'aimantation dans le plan xy (plan de détection), et d'une acquisition. L'écho de spin est une technique de récupération du signal plus élaborée. Elle est rendue nécessaire par le fait qu'il est impossible de mesurer le signal directement après l'impulsion $\frac{\pi}{2}$. En effet, pendant un certain laps de temps, appelé "temps mort", la chaîne de mesure

¹⁰A condition d'avoir veillé à bien adapter l'alimentation du cryostat en hélium pour éviter qu'il ne se vide.

reste "éblouie" par l'impulsion. Le plus souvent dans les solides, le temps mort est supérieur au temps caractéristique de décroissance du signal RMN noté T_2^* . En fait, la vitesse de perte de cohérence, ou de défocalisation, des spins est caractérisée par le taux de relaxation spin-spin : $R_2 = \frac{1}{T_2}$. A ce terme dû à la relaxation spin-spin, il est nécessaire d'ajouter une contribution qui a pour origine les inhomogénéités spatiales de $(\vec{H}_0 + \vec{h}_{loc})$. Ces inhomogénéités induisent une distribution des fréquences de précession, qui accélère la défocalisation dans le plan de mesure. A R_2 , on substitue donc la quantité $R_2^* = R_2 + (R_2)_{inhomog}$. En d'autres termes, le temps de relaxation transverse total T_2^* est plus court que T_2 . Ainsi T_2^* est le temps effectif de décroissance du signal RMN. Si le temps d'éblouissement de la chaîne de mesure est supérieur à T_2^* , ce qui est souvent le cas dans les solides, le signal RMN est perdu ou, au mieux, très fortement réduit.

Pour pallier ce phénomène de perte de signal, on utilise le fait que même si le système de spins se défocalise dans un temps caractéristique T_2^* , il reste en fait cohérent pendant le temps $T_2 > T_2^*$. Ceci est d'une importance capitale puisqu'il devient possible de refocaliser le signal après le temps mort. La séquence d'écho de spin permettant la récupération du signal est indiquée sur la figure 2.5. Après un temps $t = 2\tau$ l'aimantation est revenue à sa position initiale, la mesure du signal est maintenant possible. Il faut quand même noter qu'une partie du signal a été perdue du fait du temps de relaxation T_2 . En fait, le signal que l'on récupère est atténué d'un facteur $e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$. On peut ainsi mesurer T_2 en faisant varier τ , le temps séparant les deux impulsions RF.

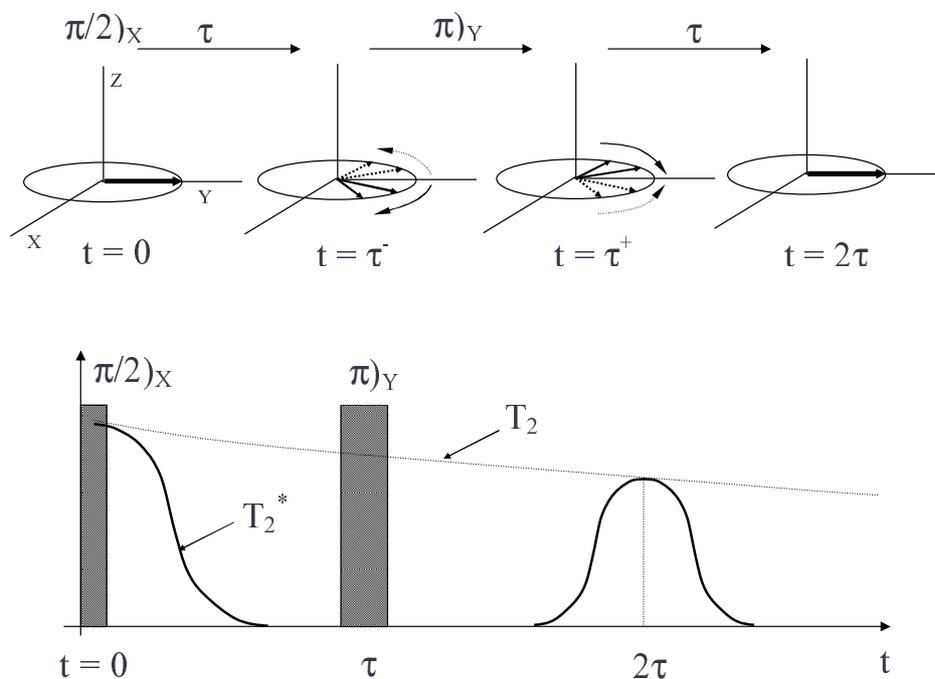


FIG. 2.5 – Séquence d'écho de spin et signal correspondant.

Séquences d'impulsions

Dans un cas idéal, la mesure du signal RMN est effectuée en réalisant un simple écho de spin. En réalité, pour annuler efficacement les effets parasites dus à l'émission, comme par exemple le "ringing" qui est un signal parasite engendré par la vibration mécanique de la bobine RF après impulsion, il est souvent nécessaire de réaliser 2 séquences de lecture différentes. Dans ces séquences, on va changer les axes de rotation de l'écho de spin mais aussi le signe affecté à l'acquisition du signal. Le signe du ringing ne change pas quand on change les axes de rotation, contrairement au signal RMN. En modifiant le signe de l'acquisition, on peut donc réduire fortement ce bruit sans modifier le signal RMN. A ces 2 séquences de lecture s'ajoute ce que l'on appelle un cyclage des phases. Le principe de cette méthode est de réaliser quatre mesures identiques, pour chaque séquence de lecture, en faisant tourner à chaque fois la phase d'émission et la phase de détection de 90° . Il s'agit en fait d'une technique visant à compenser les déséquilibres sur les phases du spectromètre (amplitude, quadrature). Au final, pour une simple mesure de signal, on réalise donc 8 séquences d'impulsions.

En réalisant plusieurs mesures avec des temps τ différents, correspondant à la séparation entre les impulsions $\frac{\pi}{2}$ et π , on peut déterminer le temps de relaxation T_2 . Pour les mesure par saturation de temps de relaxation longitudinal, T_1 , on réalise une mesure de l'aimantation en fonction du temps après que celle-ci a été annulée. On applique donc une première impulsion $\frac{\pi}{2}$ au système pour annuler la composante suivant z de l'aimantation¹¹, puis après un temps t , on mesure le signal en appliquant une séquence de lecture. Pour optimiser ces mesures, il a fallu utiliser des séquences d'impulsions particulières. En plus des méthodes d'annulation du ringing, nous avons employé une séquence permettant de s'affranchir des échos parasites engendrés par différentes combinaisons possibles d'impulsions. Ainsi la mesure de T_1 nécessite 24 séquences d'impulsions différentes (en tenant compte du cyclage des phases). Les différentes séquences utilisées pour les mesures de T_2 et de T_1 sont résumées sur la figure 2.6.

Collage de TF

Il arrive très souvent que le signal étudié soit très large en fréquence et qu'il soit impossible d'exciter toute la gamme de fréquence avec une seule impulsion. La largeur d'excitation en fréquence est en effet définie par la durée t de l'impulsions selon la loi empirique : $\Delta\omega \simeq \frac{0.6}{t}$. Pour rendre la largeur d'excitation la plus importante possible, il est donc nécessaire de diminuer le temps d'impulsion. Mais cette réduction doit s'opérer sans changer l'effet de la perturbation \vec{H}_1 , autrement dit, ce changement doit s'opérer à angle θ constant. D'après la relation 2.6, la réduction de la durée d'impulsion doit donc forcément s'accompagner d'une augmentation de l'amplitude H_1 du champ d'excitation. Cette optimisation se heurte dans la pratique à deux limitations. La première

¹¹En règle générale, pour assurer une saturation (annulation de l'aimantation) efficace, la première impulsion est remplacée par un "peigne", c'est-à-dire trois ou quatre impulsions $\frac{\pi}{2}$ successives. Ces impulsions sont séparées d'un temps qui doit être petit devant T_1 et grand devant T_2 , ce qui, en pratique, n'est pas toujours très facile.

a)

t	τ	<i>acquisition suivant</i>	
		X	Y
$\frac{\pi}{2} \Big _x$	$\rightarrow \pi \Big _y$	+	+
$\frac{\pi}{2} \Big _{-x}$	$\rightarrow \pi \Big _y$	-	-

+ cyclope

b)

	t	τ	<i>acquisition suivant</i>	
			X	Y
<i>peigne</i>	$\frac{\pi}{2} \Big _{\pm x}$	$\rightarrow \frac{\pi}{2} \Big _x$	$\rightarrow \pi \Big _y$	+ +
<i>peigne</i>	$\frac{\pi}{2} \Big _{\pm x}$	$\rightarrow \frac{\pi}{2} \Big _{-x}$	$\rightarrow \pi \Big _y$	- -
<i>peigne</i>	$\frac{\pi}{2} \Big _{\pm x}$	$\rightarrow \frac{\pi}{2} \Big _x$	$\rightarrow \pi \Big _x$	- -
<i>peigne</i>	$\frac{\pi}{2} \Big _{\pm x}$	$\rightarrow \frac{\pi}{2} \Big _{-x}$	$\rightarrow \pi \Big _x$	+ +

+ cyclope

FIG. 2.6 – Séquence d'impulsions a) dans le cas d'une simple mesure statique (signal d'écho de spin), ou d'une mesure de T_2 , avec "antiringing simple" (permettant d'éliminer le signal de ringing généré par l'impulsion π , b) dans le cas d'une mesure de T_1 avec "antiringing complet" (sur la deuxième impulsion $\frac{\pi}{2}$ et sur l'impulsion π). La phase affectée à la première impulsion $\frac{\pi}{2}$ permet de s'affranchir de la refocalisation du signal issu de cette impulsion par la deuxième impulsion $\frac{\pi}{2}$ ou l'impulsion π (voir texte).

est une limitation du système électronique qui génère les impulsions. Des contraintes techniques empêchent de descendre en-dessous de $0.6\mu\text{s}$ pour la durée des impulsions. La deuxième limitation concerne l'amplitude H_1 . Son augmentation implique l'injection dans le circuit résonnant d'une tension plus importante. Or, des tensions trop grandes provoquent des décharges électriques qui court-circuitent le dispositif résonnant et des

phénomènes de chauffage plus importants.

Pour pallier la faible largeur d'excitation en fréquence on a donc souvent recours au "collage" de transformées de Fourier [Clark95]. Cette méthode consiste à déplacer la fenêtre d'excitation sur toute une gamme de fréquence en fixant le champ magnétique (balayage de fréquence), ou à la déplacer sur toute une gamme de champ magnétique en fixant la fréquence (balayage de champ), et à faire la TF du signal à chaque pas (en prenant garde à ce que le pas en fréquence, ou en champ, soit typiquement égal à la moitié de la largeur d'excitation). Il ne reste ensuite qu'à faire la somme de ces différentes transformées de Fourier. Le spectre ainsi obtenu est équivalent à celui qui aurait été réalisé avec une impulsion infiniment brève et une amplitude H_1 infiniment grande¹².

¹²Hormis un coût en temps bien plus important !

Chapitre 3

Corrélations magnétiques à la limite

$x \rightarrow 0$

Situé à l'origine ($x = 0$) du diagramme de phase, CoO_2 est un composé d'importance cruciale. La plupart des modèles théoriques utilisés pour tenter d'expliquer les propriétés physiques des cobaltates sont basés sur l'utilisation du modèle $t - J$ qui est la limite fortes corrélations ($U \rightarrow \infty$) du modèle de Hubbard à une bande. Dans cette approche, les cobaltates sont les analogues triangulaires des cuprates supraconducteurs et la phase "non-dopée" CoO_2 est censée être un isolant de Mott. Cette approche semble justifiée par les nombreux signes de fortes corrélations électroniques dans Na_xCoO_2 . Cependant il n'est pas totalement acquis que la répulsion de Coulomb soit suffisamment forte pour engendrer un état isolant de Mott. En effet, la transition de Mott sur un réseau triangulaire est attendue pour un rapport $\frac{U}{t} = 12$ [Merino06], ce qui est relativement grand. Un comportement de type métallique à la limite $x = 0$ ne serait donc pas incompatible avec les fortes corrélations électroniques observées si ce rapport se révélait être inférieur. Ce qui est plus troublant par contre, c'est le fait que les composés Na_xCoO_2 semblent être des métaux de moins en moins corrélés au fur et à mesure que le dopage x est réduit (sauf à la concentration spécifique $x = 0.5$). On peut donc se demander si une physique de type transition de Mott est vraiment pertinente dans la limite des dopages faibles.

L'étude de la limite $x \rightarrow 0$ des composés A_xCoO_2 ($A = \text{K}, \text{Li}, \text{Na} \dots$) apparaît comme la stratégie naturelle pour répondre à ces questions. Contrairement à une idée reçue très répandue, la limite $x = 0$ n'est pas une limite uniquement théorique puisqu'en 1996, Amatucci, Tarascon et Klein ont découvert la formation d'une nouvelle phase cristallographique (O1) après désintercalation électrochimique totale d'un composé Li_xCoO_2 . Cette phase instable à l'air, correspondant à CoO_2 , a ensuite été reproduite par d'autres groupes [Yang00, Chen02, Venkatraman02]. D'un point de vue structural, les plans CoO_2 de ce composé sont identiques à ceux présents dans Na_xCoO_2 et Li_xCoO_2 . La distance séparant deux plans de cobalt est quelque peu réduite mais la distance Co-Co dans les plans est conservée.

Nous verrons dans cette partie que le composé CoO_2 possède les caractéristiques

d'un métal et non celles d'un isolant de Mott. Cependant, des preuves de l'existence de corrélations antiferromagnétiques et de l'apparition d'un régime liquide de Fermi seulement en-dessous de $T^* \simeq 7$ K soulignent la force des corrélations électroniques dans ce système et la probable proximité de la transition de Mott.

3.1 Echantillons

Il n'est pas possible de synthétiser des échantillons de CoO_2 monocristallins. Dans un premier temps, nous avons bénéficié d'échantillons polycristallins synthétisés par désintercalation électrochimique dans le laboratoire de J.-M. Tarascon à l'Université d'Amiens. Mais finalement, grâce en partie à l'expérience accumulée sur le conditionnement avec les échantillons d'Amiens, nous avons obtenu nos meilleurs résultats sur des poudres (40 mg typiquement) élaborées par Valérie Pralong au laboratoire CRISMAT de Caen. Ils ont été obtenus par désintercalation électrochimique de composés stœchiométriques LiCoO_2 . Cette désintercalation a lieu au sein de cellules de type Swagelok dans lesquelles LiCoO_2 est utilisé comme électrode positive alors que du lithium métallique constitue l'électrode négative. Ces cellules ont été assemblées en boîte à gants sous atmosphère d'argon et chargées à 5.1 V. Les poudres ainsi obtenues ont ensuite été caractérisés par diffraction de rayons X dans une chambre à atmosphère contrôlée, ou in-situ.

Les échantillons de CoO_2 sont très sensibles à l'air du fait de l'espace vacant entre les plans de cobalt, laissé par la désintercalation du lithium à partir de LiCoO_2 . Nous avons donc utilisé une méthode d'encapsulation des échantillons. Elle consiste à sceller la poudre dans un tube RMN (tube commercial) directement en boîte à gants. Pour se faire, on utilise une résine étanche (TorrSeal), résistante aux basses pressions et aux fortes variations de température qui accompagnent toute mesure RMN. La longueur typique des tubes utilisés est de 15 mm pour un diamètre de 5 mm. L'étude RMN sur poudres est malheureusement beaucoup plus délicate que sur monocristal. En effet, l'orientation aléatoire des grains provoque d'importantes distributions des paramètres RMN (déplacements magnétiques, fréquences quadrupolaires...). Il en résulte un fort élargissement des signaux, typique des spectres de poudre. Cet élargissement réduit fortement la précision des mesures et rend les interprétations difficiles. Dans certains cas, il est possible d'orienter la poudre en la mélangeant avec une résine epoxy ou une cire avant de la soumettre à un fort champ magnétique : quand la susceptibilité magnétique est suffisamment anisotrope, les grains de poudre, mélangés à la résine ou à la cire encore liquides à la température ambiante, s'orientent dans le champ magnétique suivant leur axe de facile aimantation. La résine se durcit par réaction chimique alors que la cire se fige en abaissant la température. Dans les deux cas, l'orientation préférentielle des grains est fixée. Après réaction, on a donc l'illusion d'un cristal dans une direction du champ au moins (dans la direction perpendiculaire au champ appliqué lors de l'alignement, l'orientation reste aléatoire). Dans notre cas, nous avons estimé que le risque d'appliquer une telle procédure au composé CoO_2 était trop important.

Etant donné la réactivité de CoO_2 et sa décomposition au-dessus de la température ambiante, nous avons renoncé à l'orienter de cette façon (la réaction entre le catalyseur et la résine est exothermique et il est, de plus, souvent nécessaire de chauffer le mélange pour le fluidifier suffisamment).

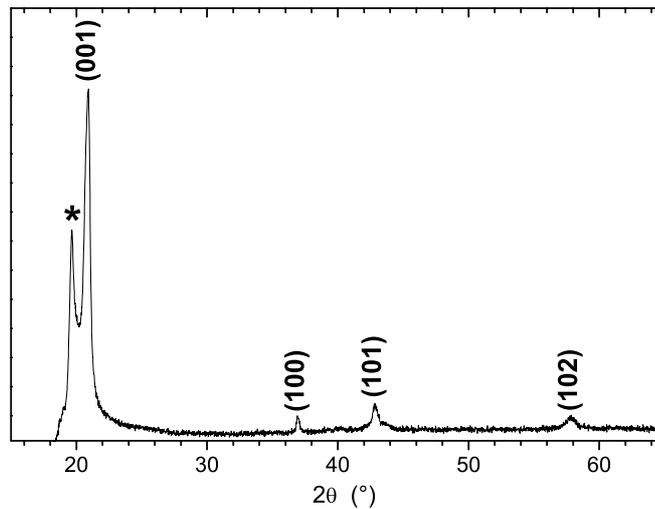


FIG. 3.1 – Mesure de rayons X de la phase O1- CoO_2 . L'étoile indique la raie attribuée à la phase H1-3 (voir le texte).

La figure 3.1 montre un diagramme RX réalisé après désintercalation complète du lithium. Ce diagramme présente les raies typique du composé cristallin CoO_2 et permet de déduire par affinement de structure les paramètres de maille : $a = b = 2.806(1)$ Å et $c = 4.313(4)$ Å. La raie supplémentaire située à $2\theta = 19.65^\circ$ est attribuée à la phase H1-3, riche en lithium ($x \simeq 0.12$), déjà mise en évidence par d'autres groupes [Yang00, Chen02]. Après caractérisation RX, les échantillons ont ensuite été scellés, sous atmosphère inerte d'argon, dans des tubes de quartz, afin d'éviter toute exposition à l'air pendant les mesures RMN. Les résultats, concordants sur plusieurs échantillons différents, n'ont été validés qu'après avoir obtenu un diagramme de RX confirmant la non-dégradation du produit, après les expériences RMN. De plus, des mesures effectuées sur des échantillons volontairement exposés à l'air ont permis de montrer que le CoO_2 dégradé donnait des résultats différents : les "épaules" quadrupolaires des spectres ne sont pas résolues et les valeurs de temps de relaxation T_1 sont très distribuées.

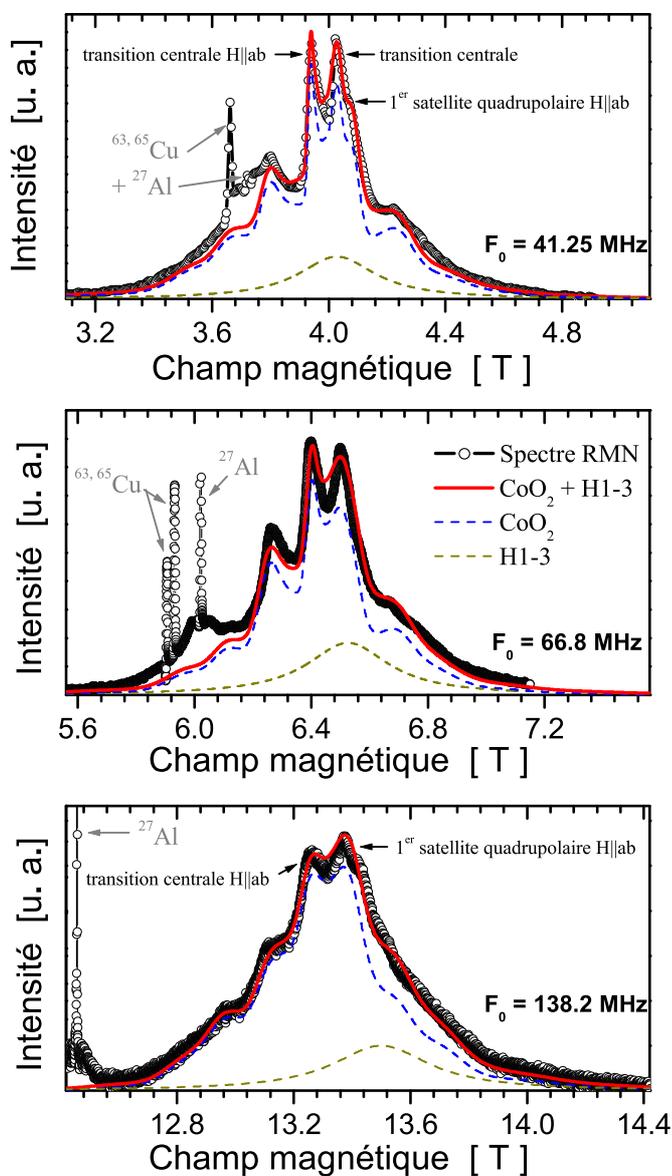


FIG. 3.2 – Spectres de poudres ^{59}Co enregistrés à environ 30 K pour trois valeurs de fréquence différentes (cercles et traits noirs). Pour chaque valeur de fréquence il a été possible de reproduire le spectre expérimental grâce à la superposition d'un spectre ^{59}Co simulé (pointillés bleus) attribué à la phase CoO_2 et d'un signal supplémentaire (pointillés jaunes) attribué à la phase H1-3 (voir le texte). Les signaux parasites correspondant à ^{27}Al et $^{63,65}\text{Cu}$ ne proviennent pas de l'échantillon mais de la sonde RMN et n'ont aucune influence sur les mesures.

3.2 Spectroscopie des noyaux ^{59}Co

3.2.1 Séparation des deux contributions

L'enregistrement de spectres RMN ^{59}Co à différentes valeurs de champ magnétique nous a permis d'isoler les deux phases cristallographiques mises en évidence par les mesures RX. En effet à 138.2 MHz, la différence entre la partie haut-champ du spectre RMN et la simulation correspondant à un site de cobalt révèle la présence d'une deuxième contribution d'amplitude plus faible (figure 3.2). Cette deuxième contribution, qu'il est difficile de mettre en évidence à basse fréquence du fait de son large recouvrement avec le signal principal, a été clairement identifiée à 200 K. Les paramètres RMN des deux signaux ne varient pratiquement pas entre 31 K et 200 K, excepté le temps de relaxation T_2 qui se raccourcit de façon plus importante dans le cas du signal principal (le temps de relaxation T_1 de ce signal varie aussi mais n'a ici aucune influence sur la forme des spectres). Cette différence de T_2 pour les deux signaux nous a permis de mettre en évidence la deuxième contribution en soustrayant un proportion adéquate du spectre réalisé à 31 K à un spectre réalisé à 200 K comme indiqué sur la figure 3.3. Cette procédure se révèle assez fiable car la deuxième contribution devient importante à 200 K. Ainsi le spectre à cette température contient juste assez de "signal CoO_2 " pour que celui-ci puisse être évalué (c'est à dire pour ajuster le coefficient α sur la figure 3.3), mais pas trop pour ne pas avoir à soustraire deux termes d'amplitude trop proches.

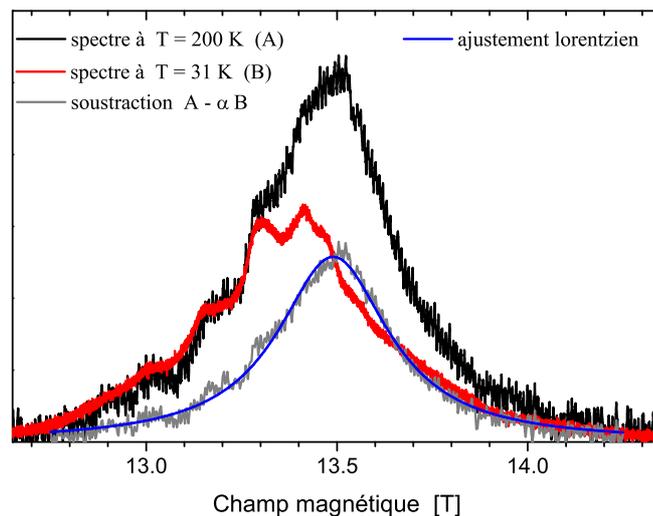


FIG. 3.3 – Mise en évidence de la contribution supplémentaire dans les spectres ^{59}Co par soustraction du spectre réalisé à 31 K à celui réalisé à 200 K ($F_0 = 138.2$ MHz). Le signal ainsi obtenu a ensuite été ajusté à l'aide d'une forme de raie lorentzienne.

La contribution secondaire ainsi mise en évidence à 200 K, et utilisée pour réaliser les simulations aux autres températures, est évaluée à 18 % du signal total ^{59}Co sur toute la gamme de température étudiée (1.6 K - 138.2 K). Elle est large, ne présente pas d'éclatement quadrupolaire détectable et son déplacement ne varie pas de façon notable avec la température. De plus, les valeurs plus importantes de T_2 et le déplacement moyen plus faible que dans le cas du signal principal, indiquent que ce signal provient d'ions cobalt moins magnétiques. Tous ces éléments suggèrent qu'il s'agit de la phase H1-3 mise en évidence par les mesures RX.

3.2.2 Signal CoO_2

Une fois isolé de la phase H1-3, le signal principal ^{59}Co est attribué à la phase CoO_2 . La première caractéristique de ce signal est qu'il ne présente pas qu'une seule raie centrale au centre du spectre, mais deux. Quelle que soit la fréquence, le pic de gauche correspond à la transition centrale des grains situés dans l'orientation $H||ab$. Le pic de droite, quant à lui, est la superposition du signal correspondant au premier satellite quadrupolaire des grains dans l'orientation $H||ab$ et d'une partie du signal de la transition centrale (il est possible de distinguer ces deux contributions par un épaulement sur le spectre réalisé à 41.25 MHz de la figure 3.2). Cette superposition dépend fortement de la fréquence car la contribution de la raie centrale à ce pic est essentiellement due au déplacement quadrupolaire au second ordre. Comme on peut le voir sur la figure 3.4, à cause de ce déplacement, le pic de droite des spectres a essentiellement un "caractère" transition centrale à basse fréquence (41.25 MHz) et essentiellement un "caractère" premier satellite quadrupolaire à haute fréquence (138.2 MHz).

L'asymétrie prononcée des spectres et la présence de deux pics centraux s'expliquent aussi par la forte anisotropie du déplacement hyperfin magnétique, prenant des valeurs bien différentes dans les directions $H||ab$ et $H||c$. Cette anisotropie modifie "l'étalement" des satellites quadrupolaires en fonction du champ magnétique. Le spectre simulé à 138.2 MHz de la figure 3.4 illustre cet effet : les étalements sont différents pour les deux satellites quadrupolaires (transitions $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2}$) alors qu'ils seraient identiques dans le cas d'un déplacement hyperfin magnétique isotrope. Puisque les intensités intégrées des deux satellites doivent être égales, l'amplitude du satellite le moins étalé est plus importante. Cette caractéristique se traduit par un aspect dissymétrique du spectre et par l'existence d'un satellite quadrupolaire dont l'amplitude dans la direction $H||ab$ est comparable à celle de la transition centrale (dans cette même direction). Au final, le profil particulier des spectres expérimentaux résulte donc de la combinaison des effets de déplacement quadrupolaire au second ordre de la raie centrale et d'anisotropie du déplacement hyperfin magnétique.

La présence de singularités sur la partie bas-champ du spectre, qui correspondent à la position des satellites quadrupolaires, indique que les ions cobalt sont situés dans un environnement local relativement bien ordonné. Pour reproduire numériquement les spectres à 41.25 MHz, 66.8 MHz et 138.2 MHz (figure 3.2), nous n'avons utilisé qu'un seul jeu de paramètres RMN :

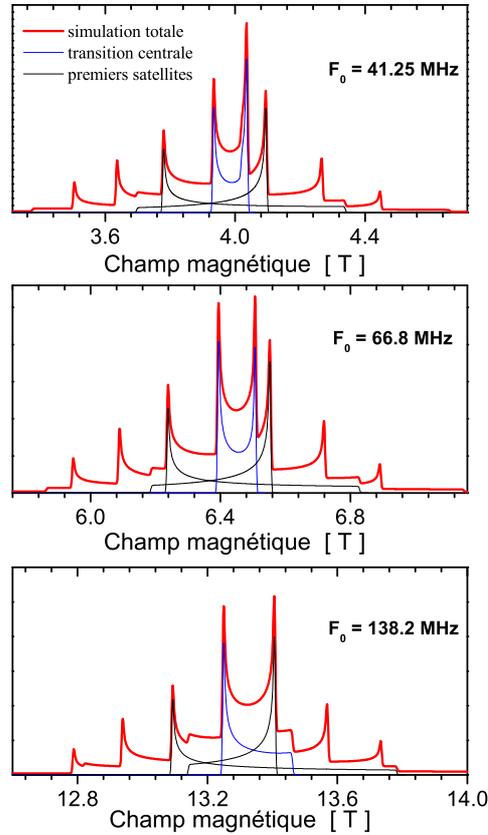


FIG. 3.4 – Simulations du signal CoO_2 (courbes rouges) pour les trois valeurs de fréquence étudiées (pour une meilleure lisibilité l'élargissement des raies a été très fortement réduit). Les courbes noires correspondent aux deux premiers satellites quadrupolaires et les courbes bleues aux transitions centrales.

- une fréquence quadrupolaire $\nu_Q = 3.30 \pm 0.05$ MHz
- un paramètre d'asymétrie $\eta = 0 \pm 0.2$
- des déplacements hyperfins magnétiques $K_c = 2.35 \pm 0.2$ % et $K_{ab} = 3.95 \pm 0.1$ %.

Il est frappant de constater que, comme indiqué sur la figure 3.5, chacun de ces paramètres est constant sur la gamme de température explorée (1.6 K - 138.2 K). Par l'intermédiaire des constantes de couplage hyperfin, A^{orb} et A^{spin} , la susceptibilité orbitale, χ^{orb} , et la susceptibilité de spin, χ^{spin} , contribuent aux déplacements hyperfins. Dans une orientation $H \parallel \alpha$, où α est la direction d'un axe propre à la fois pour le tenseur A et pour celui de susceptibilité χ , on a :

$$K_{\alpha\alpha} = K_{\alpha\alpha}^{orb} + K_{\alpha\alpha}^{spin} = \frac{A_{\alpha\alpha}^{orb}}{g\mu_B} \chi_{\alpha\alpha}^{orb} + \frac{A_{\alpha\alpha}^{spin}}{g\mu_B} \chi_{\alpha\alpha}^{spin} \quad (3.1)$$

Le fait que les déplacements hyperfins ne varient pas avec T (dans la limite des barres d'erreurs) suggère donc que χ^{orb} et χ^{spin} dépendent peu, ou pas, de la température

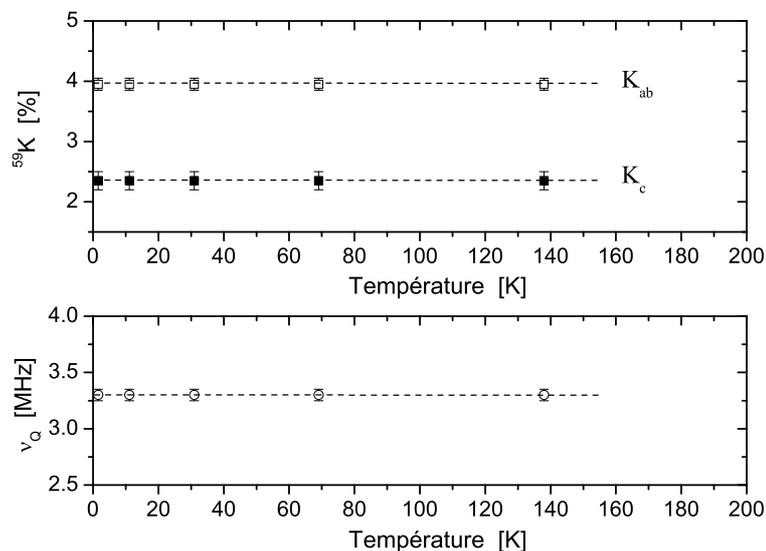


FIG. 3.5 – Déplacements hyperfins magnétiques (haut) et fréquence quadrupolaire (bas) utilisés pour réaliser les simulations numériques des spectres RMN enregistrés à différentes températures.

(une compensation de deux variations en température opposées apparaît d'autant plus improbable que χ^{orb} est quasiment toujours indépendante de T).

3.3 Mesures de susceptibilité

La susceptibilité magnétique totale, $\chi = \chi^{spin} + \chi^{orb} + \chi^{dia}$, a été mesurée par SQUID sous champ magnétique de 1.45 T (figure 3.6). En-dessous d'environ 70 K, les mesures de SQUID indique une importante remontée de χ qui contraste avec la très faible variation observée entre 250 K et 70 K. L'amplitude de cette remontée basse-température dépend fortement des échantillons et n'est, de plus, pas compatible avec les valeurs de ^{59}K : si on considère une constante de couplage $A^{spin} = 34 \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$ [Ihara06], les barres d'erreur sur les valeurs de ^{59}K permettent une variation maximum possible $\Delta\chi \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, bien inférieure à ce qui est observé ($\Delta\chi_{obs} > 8 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mole}^{-1}$). La forte dépendance en température de la susceptibilité est donc logiquement attribuée à la présence d'impuretés ou de défauts dans la structure.

Pour déterminer la contribution de ces défauts à la susceptibilité, nous avons réalisé un ajustement de type Curie-Weiss ($\frac{b}{T+\theta}$) sur les six premiers points en température de la courbe de susceptibilité totale. Nous avons ainsi obtenu une contribution des impuretés, $\frac{0.0061}{T+3.4}$, qui correspond à 1.6 % de moments $S = \frac{1}{2}$. En soustrayant aux données brutes de susceptibilité le terme correspondant à ces impuretés, on retrouve la faible

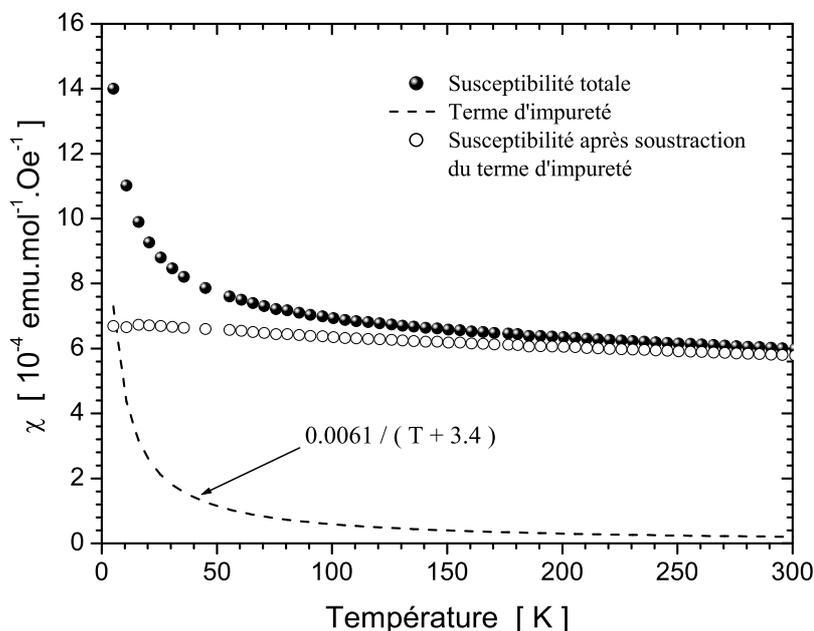


FIG. 3.6 – Mesures de susceptibilité magnétique. Les symboles pleins représentent les données expérimentales brutes, les cercles vides représentent les données après soustraction d'un terme d'impuretés, $\frac{0.0061}{T+3.4}$, déterminé grâce à un ajustement sur les six premiers points en température de la courbe de susceptibilité totale.

variation de χ imposée par les valeurs de ^{59}K (cercles noirs sur la figure 3.6). Il existe néanmoins une certaine incertitude sur la dépendance exacte de χ puisque la contribution des impuretés a été déterminée grâce à l'ajustement d'un nombre très limité de points expérimentaux. A cela, il faut aussi ajouter que l'existence de 18 % de phase H1-3 peut quelque peu influencer sur la précision des résultats. Ceci étant, malgré ces incertitudes, les données obtenues après soustraction du terme d'impuretés indiquent une variation assez faible, voire inexistante, de la susceptibilité du CoO_2 en fonction de la température. Cette caractéristique implique que χ_{spin} ne présente pas de comportement classique de type Curie-Weiss¹ et rapproche ainsi CoO_2 des composés $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ dans lesquels la variation de la susceptibilité est aussi faible. Le comportement observé dans CoO_2 est similaire à celui observé dans $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$, même si la susceptibilité moyenne de CoO_2 est supérieure d'environ $2 \times 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$. On peut donc penser que CoO_2 appartient la catégorie des métaux paramagnétiques, à l'image des composés $x = 0.3$, avec une susceptibilité de spin augmentée par rapport à ces derniers par des corrélations électroniques plus importantes. Cependant, il est important de souligner

¹La simulation des données à l'aide d'un terme $\chi_0 + \frac{C}{T+\theta}$ est impossible, à moins d'utiliser des valeurs irréalistes de χ_0 ou de θ .

que χ n'est pas vraiment une grandeur physique adéquate pour conclure sur l'état fondamental de CoO_2 . Il existe par exemple des composés organiques formés d'un réseau triangulaire, avec corrélations de type antiferromagnétique, pour lesquels $\chi_{spin}(q=0)$ a une faible dépendance en température même quand les moments magnétiques sont localisés [Kanoda06]. Pour confirmer notre hypothèse de métal fortement corrélé pour CoO_2 nous nous sommes donc appuyés sur une autre observable RMN : le taux de relaxation spin-réseau.

3.4 Taux de relaxation spin-réseau

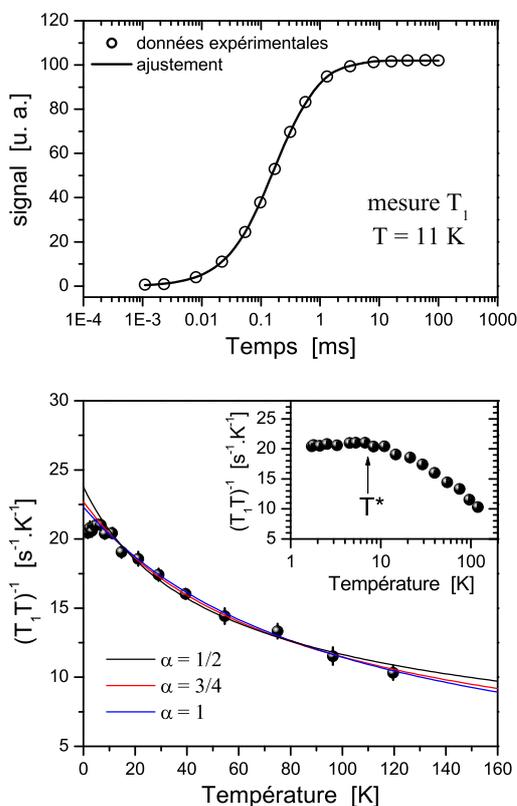


FIG. 3.7 – Haut : Mesure de temps de relaxation spin-réseau réalisée à 12 K et ajustement par une courbe théorique de relaxation magnétique. Bas : Mesures $(T_1 T)^{-1}$ et lois de Curie-Weiss de la forme $a + \frac{b}{(T+\theta)^\alpha}$ avec $\{a, b, \theta, \alpha\} = \{0.5, 2197, 100.7, 1\}$ (courbe bleue), $\{0.5, 503, 64.1, \frac{3}{4}\}$ (courbe noire) et $\{0.5, 127, 29.8, 0.5\}$ (courbe rouge). Insert : Mêmes mesures représentées en échelle logarithmique.

Les mesures de taux de relaxation $\frac{1}{T_1}$ ont été réalisées sur les deux pics situés au centre du spectre RMN (correspondant majoritairement à $H_0 \parallel ab$ et $H_0 \parallel c$) et pour

deux valeurs du champ magnétique : environ 5.2 T et 13.3 T, ce qui nous a permis de sonder différentes proportions du signal principal et du signal secondaire. Les résultats identiques que nous avons obtenus pour les deux valeurs de champ nous assurent que les valeurs de T_1 sont intrinsèques à la phase CoO_2 , sans contamination par le signal secondaire. Les très courtes valeurs de temps de relaxation spin-réseau T_1 et l'accord parfait entre les données expérimentales et les ajustements théoriques (figure 3.3 (haut)) montrent que la relaxation est d'origine magnétique².

Au-dessus de $T^* \simeq 7$ K, il est possible de reproduire la variation de $(T_1 T)^{-1}$ en fonction de la température avec une loi de Curie-Weiss de la forme $a + \frac{b}{(T+\theta)^\alpha}$ (figure 3.3 (bas)). Selon la valeur de α , cette formule rend compte de différents scénarios qui peuvent être envisagés ici : $\alpha = 1/2$ correspond à la théorie classique de Moriya (théorie SCR, "self consistent renormalization") pour les systèmes itinérants 3D [Moriya85], $\alpha = 1$ correspond à l'extension de cette théorie au cas bidimensionnel [Moriya90], et $\alpha = 3/4$ a été proposé pour un système d'électrons itinérants avec corrélations antiferromagnétiques sur un réseau tridimensionnel frustré [Lacroix96]. Précisons que l'ambition première est ici de paramétrer nos résultats à l'aide d'une fonction qui ait un certain sens physique dans le contexte de CoO_2 , et non pas de tirer des conclusions sur "la" théorie adaptée. Il est en effet très probable que des modèles théoriques différents mènent à une dépendance en température de $(T_1 T)^{-1}$ identique. A notre connaissance, aucune prédiction théorique de la dépendance en température de T_1^{-1} n'a été publiée à ce jour dans le cadre d'un modèle spécifiquement adapté aux cobaltates.

Un ajustement avec a, b, θ et α comme paramètres libres donne une valeur de a négative, ce qui n'est pas physique et indique que la valeur de a doit être petite devant b . Si nous fixons $a = 0$, l'ajustement donne $\theta = 94 \pm 31$ K et $\alpha = 0.92 \pm 0.2$. Ceci tend à accréditer l'hypothèse $\alpha = 1$, même si $\alpha = 0.75$, comme dans le cas du composé magnétique itinérant et frustré $\text{Y}(\text{Lu})\text{Mn}_2$ [Shiga00], ne peut pas être exclu. Par contre, une variation avec $\alpha = 0.5$ peut raisonnablement être écartée. Si nous fixons maintenant $\alpha = 1$ dans l'ajustement, nous obtenons $\theta = 100 \pm 17$ K et $0 < a < 3 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$. Il est possible que cette faible contribution puisse être attribuable à de la relaxation orbitale. La dépendance en température ($1/T_1 \propto T$) est en effet celle attendue, du moins dans les métaux simples à bande d , et c'est aussi l'ordre de grandeur ($1 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$) généralement rencontré dans divers alliages à base de Co. Dans cette hypothèse, il est possible d'obtenir une borne supérieure pour la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$. En utilisant la formule classique [Obata63] :

$$(T_1^{orb} T)^{-1} = \pi k_B \gamma_n^2 \hbar (2\mu_B \langle r^{-3} \rangle) 2\beta N(E_F) 2\frac{2}{3} f(2 - \frac{5}{3}f), \quad (3.2)$$

on obtient $N(E_F) \leq 1.7 \text{ eV}^{-1}$, avec $\langle r^{-3} \rangle = 7.42$ unités atomiques pour l'ion libre Co^{4+} [Freeman65], un facteur de réduction $\beta = 0.8$ [Kamimura66] et $f = 1$ dans le cas

²Suivant les mécanismes de relaxation les lois de retour à l'équilibre ne sont pas les mêmes. Pour réaliser les ajustements dans CoO_2 nous avons utilisé la loi de retour à l'équilibre correspondant à une relaxation de type magnétique à laquelle nous avons ajouté un coefficient d'étalement indépendant de la température $\alpha = 0.85 \pm 0.05$ (voir annexe).

d'orbitales e_g non-occupées [Moriya63, Yafet64, Narath68].

Indépendamment de ces aspects quantitatifs, l'important est d'abord de noter que l'augmentation de $(T_1T)^{-1}$ s'interprète comme une augmentation des fluctuations magnétiques à basse énergie, quand T diminue. D'autre part, cette forte dépendance en température contraste nettement avec celle, bien plus faible, voire inexistante, de $K_{spin}(T)^3$. Cette observation suggère que l'augmentation des fluctuations de spin concerne des vecteurs d'onde différents de $q = 0$. En effet, $(T_1T)^{-1}$ reflète la somme, sur tous les vecteurs d'onde, de l'amplitude des fluctuations de basse énergie, pondérée par un "facteur de forme" $A(q) = \sum A^{spin}(r)e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$:

$$(T_1T)^{-1} = \frac{k_B\gamma_n^2}{\hbar\mu_B^2} \sum_{q,\alpha\perp H} |A_{\alpha\alpha}(q)| 2\frac{\chi''_{\alpha\alpha}(q,\omega_n)}{\omega_n}. \quad (3.3)$$

K_{spin} par contre est proportionnel à la composante uniforme de la partie réelle de la susceptibilité $\chi'_{spin}(q=0,\omega=0)$. Dans le cas de corrélations ferromagnétiques, $\chi'_{spin}(q=0)$ suit en général une dépendance selon une loi de type Curie-Weiss, ce qui n'est pas le cas ici. De plus, on peut généralement écrire une loi du type $\chi''(q,\omega \rightarrow 0) = \chi'(q,\omega=0)/\Gamma(q)$ où Γ ne varie pas avec T , ce qui fait que $(T_1T)^{-1}$ et K_{spin} ont la même dépendance en température. C'est le cas, par exemple, dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ [Yoshimura99] et apparemment dans $\text{Na}_{0.72}\text{CoO}_2$ [Ning05]. Les données de T_1 et K_{spin} suggèrent donc des corrélations à un vecteur d'onde $q \neq 0$, souvent, abusivement, qualifiées d'antiferromagnétiques.

3.5 Régime liquide de Fermi à basse température

En-dessous de $T^* \simeq 7$ K, on observe une saturation de la valeur de $(T_1T)^{-1}$. $K_{spin}(T)$ ne variant pas, ou peu, sur toute la gamme de température, cette saturation implique que, pour $T < T^*$, le système est probablement décrit par une loi de Korringa : $K^2T_1T = \text{constante}$. Ce comportement est typique d'un état liquide de Fermi⁴.

Dans ce type de régime, le rapport de Korringa modifié est un critère classique pour distinguer les fluctuations ferromagnétiques des fluctuations antiferromagnétiques. Dans le cas d'une interaction hyperfine de contact, ce rapport s'écrit [Moriya63, Yafet64, Narath68] :

$$R = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B} (K_{spin}^2 T_1 T)^{-1}, \quad (3.4)$$

il est supérieur à l'unité dans le cas de fluctuations antiferromagnétiques et inférieur à l'unité dans le cas de fluctuations ferromagnétiques.

³On remarquera dans le comportement de type Curie-Weiss de $(T_1T)^{-1}$, non suivi par K^{spin} , là encore, une ressemblance frappante avec les composés organiques bidimensionnels comme $\kappa\text{-Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, qui sont métalliques avec un réseau triangulaire anisotrope

⁴Un liquide de Fermi est caractérisé par des propriétés qui correspondent à celles d'un gaz d'électrons dont on aurait simplement augmenté la masse. Celle-ci porte le nom de "masse effective" et traduit le fait que les interactions entre électrons modifient leur mobilité.

En principe, pour appliquer une telle analyse, il faudrait séparer les contributions provenant des différents mécanismes de polarisation nucléaire (dipolaire, contact, polarisation de coeur), et apporter à la formule un éventuel facteur de correction, comme dans le cas de la polarisation de coeur. Cependant, le détail des mécanismes de couplage hyperfin reste un mystère dans ces cobaltates et le facteur de polarisation de coeur peut seulement varier de 0.33 à 0.5. Nous négligerons donc ici ces "subtilités", et notre analyse visera à établir seulement un ordre de grandeur de R . Nous allons aussi devoir effectuer une simplification supplémentaire. Les données de $(T_1 T)^{-1}$ vs. T présentées sur la figure 3.3 ont été mesurées avec $H||ab$, ce qui implique que les termes χ''_{ab} et χ''_c contribuent à ces valeurs. En toute rigueur, il faudrait séparer ces contributions et appliquer séparément la relation de Korringa pour K_c^{spin} et K_{ab}^{spin} . Néanmoins, nous n'avons pas noté de différence notable de T_1 pour $H||c$. Même si cette mesure peut être sujette à caution puisque le signal $H||c$ se superpose à une contribution importante de signal provenant des satellites quadrupolaires, nous faisons l'hypothèse que T_1 est isotrope, ce qui nous autorise à utiliser seulement K_{ab}^{spin} dans la formule de Korringa.

Se pose maintenant le problème de la valeur de K_{ab}^{spin} . En effet, K_{ab} étant constant sur la gamme de température étudiée, il est impossible de séparer la contribution orbitale de la contribution de spin. Il est surtout intéressant de définir une valeur maximale de K_{ab}^{spin} , donc une valeur minimale de K_{ab}^{orb} . Il y a peu de valeurs disponibles dans la littérature, mais il paraît raisonnable de se baser sur l'étude de Mukhamedshin et collaborateurs, qui mettent en évidence une forte augmentation de K_{ab} avec l'état de charge du cobalt [Mukhamedshin05]. Nous prenons donc la valeur minimum compatible avec leurs barres d'erreur, pour le site le plus magnétique (auquel est attribuée une valence +3.7) dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$, soit : $K_{ab} = 3.44$ % (valeur corrigée du choix de référence différent). Nous devons reconnaître qu'une valeur encore inférieure ($K_{ab} = 2.94$ %) est déclarée dans $\text{Na}_{0.42}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Zheng06]. Cependant, cette valeur résulte d'un ajustement dans la phase supraconductrice à l'aide d'une formule dont la validité n'est pas démontrée. De plus, il serait quand même très surprenant que le cobalt dans CoO_2 n'ait pas un état d'oxidation plus élevé que dans $\text{Na}_{0.42}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et donc une valeur plus élevée de K_{ab}^{orb} . En tenant compte des barres d'erreur sur nos mesures de déplacement, nous obtenons ainsi $K_{ab}^{spin} \leq 0.61$ %, ce qui nous conduit finalement à une valeur du rapport de Korringa : $R \geq 2.7$. On peut aussi, à partir des mesures de SQUID estimer indépendamment $\chi^{spin} \simeq 5 \times 10^{-4}$ emu mole⁻¹ (en admettant $\chi^{dia} + \chi^{orb} \simeq 2 \times 10^{-4}$ emu mole⁻¹ [Chou04]). Avec une constante de couplage hyperfin ${}^{59}\text{A}_{ab} \simeq 34$ kOe μ_B^{-1} , on obtient alors $K_{ab}^{spin} \simeq 0.3$ %. Ceci renforce l'idée que notre limite supérieure pour K_{ab}^{spin} était raisonnable.

En conclusion, tout indique que le rapport de Korringa R est bien supérieur à 1 dans CoO_2 , ce qui confirme le caractère "antiferromagnétique" des corrélations de spin, comme suggéré précédemment.

3.6 Comparaison avec Na_xCoO_2 et interprétation physique

Il est d'abord intéressant de noter qu'un comportement de type Korringa semble aussi être observé dans $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$, le composé avec la plus faible valeur de x dont les propriétés magnétiques aient été rapportées [Ning05]. Néanmoins, ce régime apparaît s'établir à beaucoup plus haute température : $T^* \simeq 80$ K pour $x = 0.3$, et non $T^* \simeq 7$ K comme dans CoO_2 . La réduction de cette échelle d'énergie caractéristique, qui n'est pas sans rappeler la température de Kondo, suggère que les corrélations électroniques augmentent notablement quand on approche la limite $x = 0$. C'est donc un comportement qui contraste avec la tendance "plus métallique" quand x décroît dans le reste du diagramme de phase [Wu06]. Par contre, l'existence de fluctuations de spin à caractère antiferromagnétique ($q \neq 0$) et leur écrantage à très basse température dans un régime liquide de Fermi, semblent correspondre exactement aux attentes théoriques basées sur une théorie de champ moyen dynamique (DMFT) pour l'approche de la transition de Mott sur des réseaux 2D frustrés, qu'ils soient triangulaires [Merino06, Kyung06] ou Kagomé [Ohashi06]. Finalement, nous concluons que le composé CoO_2 , même métallique, ressemble bien à un système d'électrons fortement corrélés, et que la physique de la transition de Mott est pertinente pour en comprendre les propriétés.

En ce qui concerne les fluctuations de spin, il faut mentionner le fait qu'une dépendance en température très similaire ($(T_1T)^{-1} \propto (T + \theta)^{-\alpha}$) est observée dans $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Ning04, Ihara06]. Pour autant, les paramètres sont assez différents de ceux obtenus ici : $-6 \text{ K} \leq \theta \leq 16 \text{ K}$ et $\alpha = 0.5$ ou 1, selon les composés. De plus, contrairement à CoO_2 , ce composé présente un état fondamental supraconducteur ou magnétiquement ordonné, suivant (probablement) les conditions de préparation et le degré d'oxydation du cobalt. La caractérisation des composés hydratés étant encore très incertaine et controversée, nous n'allons pas spéculer sur les hypothétiques liens entre leur comportement magnétique et celui de CoO_2 . En tous les cas, cette compétition étroite entre ordre magnétique et supraconductivité montre bien que les corrélations électroniques sont toujours vivaces en-dessous de $x = 0.5$, même si elles n'apparaissent pas toujours clairement.

3.7 Temps de relaxation T_2

En plus des mesures du temps de relaxation longitudinal T_1 , nous avons réalisé des mesures du temps de relaxation transverse T_2 , sur la transition centrale du spectre dans la direction $H \parallel ab$. En-dessous de 31 K, la décroissance temporelle de l'écho de spin a pu être ajustée par une formule séparant un terme dit lorentzien T_{2L} d'un terme de forme gaussienne T_{2G} :

$$I(2\tau) = Ae^{-\frac{1}{2}\left(\frac{2\tau}{T_{2G}}\right)^2} e^{-\frac{2\tau}{T_{2L}}} \quad (3.5)$$

Par contre, à plus haute température, le terme gaussien ne peut être déterminé car il devient négligeable devant le terme lorentzien. Les résultats sont représentés sur la

figure 3.8, où ils sont comparés aux mesures de T_1^{-1} . Cette comparaison permet de se rendre compte que T_{2L}^{-1} a pratiquement la même dépendance en température que $(T_1)^{-1}$, ce qui indique que ce terme a pour origine la relaxation longitudinale, dite de Redfield. Cette contribution est une fonction de T_{1ab} et de T_{1c} , que nous avons trouvés pratiquement égaux (voir paragraphe sur la relaxation spin-réseau) et avec la même dépendance en température. Les mesures de T_2 viennent donc confirmer qu'il n'y a pas deux comportements en température très différents pour les fluctuations de spin longitudinales et transverses.

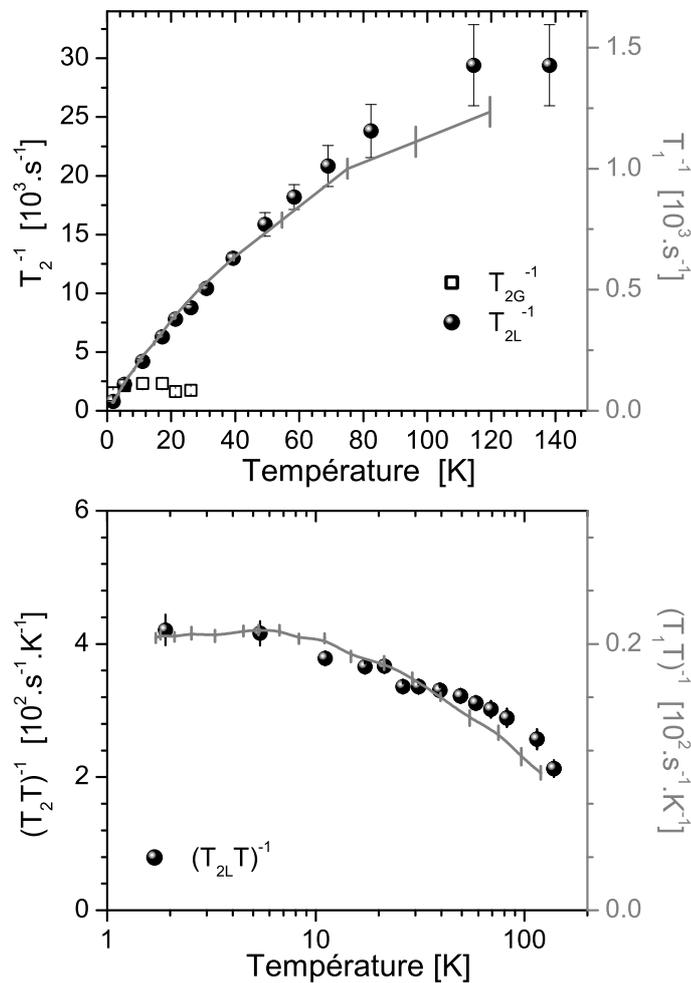


FIG. 3.8 – Haut : Taux de relaxation spin-spin en fonction de la température. Les symboles vides et pleins correspondent aux taux de relaxation T_{2G} et T_{2L} respectivement. La courbe grise représente le taux de relaxation spin-réseau. Bas : $(T_2 T)^{-1}$ en fonction de la température, comparé à $(T_1 T)^{-1}$.

3.8 Degré d'oxydation du cobalt

Il est maintenant important de se demander si CoO_2 est bien un système modèle dans lequel le cobalt adopte un degré d'oxydation +4. Théoriquement, pour le matériau CoO_2 parfaitement stoechiométrique, l'électronégativité de l'oxygène et la neutralité de la charge totale imposent un état Co^{4+} pour le cobalt. On peut cependant avancer l'hypothèse que cet état de valence est diminué par la présence de lacunes d'oxygène. Pour interpréter leurs mesures de diffraction de rayons X, Tarascon et collaborateurs ont considéré une phase déficiente en oxygène pour le matériaux CoO_2 produit par désintercalation électrochimique [Tarascon99]. Cependant, cette hypothèse ne semble pas avoir permis une amélioration significative de l'ajustement des données, d'après ces mêmes auteurs [Morcrette02]. Il a aussi été annoncé, sur la base de mesures par titration, que des lacunes d'oxygène étaient présentes dans les composés CoO_2 synthétisés par désintercalation chimique. Cependant, ce mode de désintercalation produit une forme hors équilibre de CoO_2 qui pourrait être plus favorable à l'existence de lacunes d'oxygène [Venkatraman02]. Dans Na_xCoO_2 , les mesures par diffraction de neutrons n'ont pas mis en évidence de telles lacunes (précision comprise entre 1 % et 2 %) [Vicci06] alors que les mesures par titration suggèrent une saturation de l'état d'oxydation du cobalt pour x inférieur à 0.5, imputée aux lacunes d'oxygène qui limitent le nombre de porteurs de charge [Kaarpinen05]. Pourtant, une concentration x indépendante du nombre de porteurs de charge est difficile à envisager si on considère les changements observés par mesures de transport [Wu06] ou mesures ARPES [Yang05, Qian06], pour $x < 0.5$.

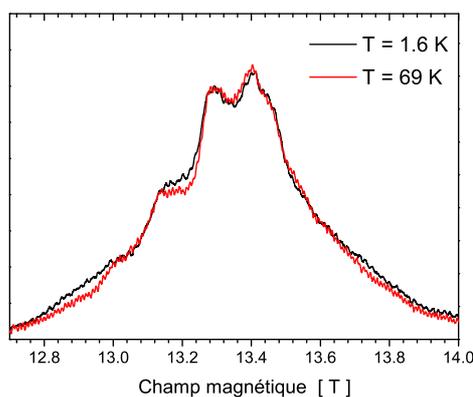


FIG. 3.9 – Comparaison des spectres RMN du CoO_2 enregistrés à 1.6 K et 69 K.

Nos données RMN ne sont pas, non plus, très favorables à la présence d'une quantité importante de lacunes d'oxygène. En effet, en supprimant les chemins d'échange magnétique, ces lacunes amoindrissent le superéchange magnétique Co-Co. Dans un système corrélé où $\chi(q)$ dépend de T , une telle perturbation magnétique devrait entraîner une distribution locale de la polarisation de spin dépendante de la température

[Julien00]. L'absence d'élargissement des raies RMN quand la température diminue, que l'on peut constater sur la figure 3.9, écarte donc la possibilité d'un nombre significatif de lacunes d'oxygène dans nos échantillons CoO_2 . Rappelons aussi que les propriétés de CoO_2 sont clairement distinctes de celles de $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$, ce qui suggère que le dopage effectif en trous est bien plus important dans CoO_2 .

En attendant une prochaine clarification de cette problématique controversée, il est tentant d'utiliser les valeurs de K^{orb} comme mesure alternative de l'état de valence du cobalt en s'inspirant du travail de Mukhamedshin et collaborateurs [Mukhamedshin05]. Malheureusement, les incertitudes dans nos paramètres expérimentaux et dans ceux de la référence citée sont trop importantes pour parvenir à une conclusion solide. De plus, il existe des preuves expérimentales et théoriques qu'une fraction non-négligeable de la densité de charge (et de spin) possède un caractère oxygène, surtout quand $x \rightarrow 0$ [Tarascon99, Ning05, Wu05, Marianetti04, Zhang04]. L'état de valence du cobalt, sondé par la RMN, n'est donc peut-être pas vraiment révélateur du nombre total de porteurs de charge dans CoO_2 .

Enfin, nous devons aussi dire que l'absence de Li au sein-même de la structure CoO_2 n'a pu être vérifiée par RMN du ^7Li puisque du lithium est présent dans des résidus, non-séparables, de l'électrolyte LiPF_6 , ainsi que dans la phase H1-3 dont nous avons déjà parlé. Cependant, la séparation de phases entre CoO_2 ($x = 0$) et H1-3 ($x = 0.12$) [Yang00, Chen02] nous rend confiant sur ce point.

3.9 Conclusion

En conclusion, nos mesures de RMN sur les noyaux ^{59}Co ont révélé que CoO_2 était un métal, et non un isolant de Mott, avec cependant la présence de corrélations électronique fortes, notamment par rapport à $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$. Cette resurgence des corrélations électroniques à l'approche de la limite $x = 0$, se manifeste par un passage vers un état liquide de Fermi à une échelle d'énergie relativement faible ($T^* \simeq 7$ K), où les fluctuations antiferromagnétiques détectées à plus haute température deviennent écrantées. Malgré les incertitudes sur l'éventuelle présence de lacunes d'oxygène dans nos échantillons, ces résultats suggèrent qu'une approche théorique basée sur la physique de la transition de Mott est pertinente pour la limite $x \rightarrow 0$ des composés Na_xCoO_2 . Et ceci, indépendamment de la question, toujours ouverte mais finalement secondaire, de savoir si la phase $x = 0$ *idéale* est isolante ou métallique.

Chapitre 4

Aperçu de quelques monocristaux de Na_xCoO_2

Durant ces trois ans de thèse, nous avons mesuré par RMN, de façon plus ou moins approfondie, plus d'une trentaine d'échantillons provenant de quatre laboratoires distincts. Les concentrations sur lesquelles nous avons focalisé notre attention sont Na_xCoO_2 avec $x \simeq 0$ (une dizaine d'échantillons), $x \simeq 0.75$ (une vingtaine d'échantillons) et $x \simeq 1$ (2 échantillons). Dans ce chapitre, qui sera essentiellement descriptif, nous exposerons les différents types de comportements généraux mis en évidence par mesures RMN et SQUID¹ (mesure d'aimantation macroscopique). Nous verrons qu'il est ainsi possible de distinguer différents sous-groupes au sein des composés de concentration proche de $x = 0.75$. Nous aborderons aussi les phénomènes de "vieillessement" de certains échantillons auxquels nous avons été confrontés. Enfin, des mesures complémentaires par diffraction de rayons X nous donneront accès à la concentration de nos échantillons et nous permettront d'établir l'existence de séparation de phases dans la région des dopages forts en sodium. Nous précisons enfin que ce chapitre se focalisera essentiellement sur les monocristaux localisés dans la région $x > 0.65$ du diagramme de phase. Cependant, nous présenterons aussi, brièvement, des caractérisations RMN et SQUID de CoO_2 , ce qui nous permettra de mettre en relief les différences qui existent entre les échantillons.

Contexte

A l'entame de cette thèse, commencée en octobre 2003, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la partie haut-dopage du diagramme de phase : $x \geq 0.7$. Ce choix fut essentiellement orienté par la découverte dans cette zone d'une transition magnétique à basse température [Motohashi03, Sugiyama03]. Nous avons donc réalisé nos premières études RMN sur des monocristaux de concentration estimée proche de $x = 0.8$, cristallisés par fusion de zone. Ces premiers échantillons furent difficiles à exploiter en raison du profil mal résolu des signaux RMN : les spectres expérimentaux

¹Superconducting Quantum Interference Device.

taux des noyaux ^{59}Co et ^{23}Na , très distribués, étaient constitués de la superposition d'un grand nombre de raies larges. Nous avons cependant consacré près de sept mois à l'étude de ces échantillons pour tenter de comprendre l'évolution des paramètres RMN en fonction de la température mais, malheureusement, sans véritable succès... Par la suite, nous avons "découvert" deux échantillons dont les signaux RMN étaient beaucoup mieux définis. Ces monocristaux provenaient d'un barreau de concentration estimée, elle aussi, proche de $x = 0.8$, mais qui s'est finalement avérée être $x = 0.75$. Les spectres expérimentaux étaient constitués d'un nombre fini de raies de largeurs relativement faibles. En parallèle avec les premières études sur des poudres CoO_2 , nous avons travaillé durant six mois sur la RMN du sodium dans ces échantillons. Après une coupure d'environ un mois, nous avons décidé de poursuivre l'étude commencée sept mois plus tôt, avec comme objectif de caractériser les noyaux ^{59}Co . Cependant, des preuves flagrantes de vieillissement d'un des deux échantillons nous ont empêchés de poursuivre cette caractérisation. A cette évolution du premier monocristal s'ajoute le fait que le deuxième cristal dont nous disposions fut utilisé entre-temps pour une expérience de recuit (discutée ci-après), nous privant ainsi de la possibilité de poursuivre notre étude RMN. En collaboration avec les personnes s'occupant de la synthèse des monocristaux, nous avons essayé de retrouver le même type d'échantillon en variant légèrement la composition de départ x des échantillons avant cristallisation. La démarche s'est néanmoins avérée difficile puisqu'il aura fallu près d'une année et nombre de caractérisations pour parvenir à isoler des composés ayant des caractéristiques RMN identiques à nos deux monocristaux précédemment cités (année pendant laquelle nous nous sommes aussi intéressés au composé Na_1CoO_2). Il a donc finalement été possible de poursuivre l'étude RMN commencée un an auparavant. La caractérisation d'un nombre important d'échantillons (environ 20) de concentration proche de $x = 0.8$ nous fournit, en outre, un panel suffisamment large pour établir un schéma clair des propriétés structurales des cobaltates dans la région $0.7 \leq x \leq 1$.

4.1 Présentation générale

Tous les échantillons correspondant à des concentrations $x \simeq 0.75$ ou $x \simeq 1$ que nous avons étudiés sont des monocristaux. Ils ont été cristallisés par la méthode de fusion de zone au sein d'un four à image, par Pascal Lejay du CRTBT de Grenoble, Chengtian Lin et Dapeng Chen du MPI de Stuttgart et Jenny Wooldrige de l'Université de Warwick. Ils se présentent sous forme de plaquettes fines, d'une dizaine de milligrammes, dont les dimensions typiques sont $4\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.2\text{mm}$. Ces monocristaux ont été découpés dans des barreaux issus de la fusion de zone, de façon à obtenir une orientation de l'axe c perpendiculaire au plan des plaquettes.

Pour tous les échantillons monocristallins, une exposition prolongée à l'air ambiant provoque un blanchiment de leur surface, signe d'une décomposition en Na_2O [Lin, communication privée]. Cette décomposition se limite à la surface des échantillons et ne s'accompagne donc pas forcément d'une évolution des caractéristiques RMN puisque le

rapport volume / surface est important dans le cas des monocristaux (bien plus important que dans le cas des échantillons polycristallins). Après avoir stocké les échantillons en dessiccateur "normal", nous avons donc pris la décision de les stocker en dessiccateur pompé, ce qui nous a permis de fortement diminuer le phénomène de blanchiment des cristaux. Ce type d'évolution n'est malheureusement pas le seul auquel nous ayons été confrontés : des preuves flagrantes d'évolution des échantillons en fonction du temps, que nous allons exposer, nous ont poussés à prendre plus de précautions. Nous avons donc finalement opté pour un stockage dans l'azote liquide, qui garantit une forte diminution de tous les phénomènes d'évolution d'origine cinétique ainsi qu'une hygrométrie nulle. Depuis l'utilisation de ce type de stockage, nous n'avons plus été confrontés à ces phénomènes de vieillissement rapide des échantillons. Pour autant, les échantillons ne deviennent pas "éternels"... Un vieillissement à long terme a été noté, soit parce que le stockage dans l'azote n'a que ralenti le processus, soit parce que, malgré les précautions prises, la condensation d'humidité lors du réchauffement à la sortie du dewar est néfaste.

4.2 Caractérisations RMN et SQUID

Les échantillons correspondant à une concentration spécifique ont une signature RMN et SQUID particulière. Pour faire une présentation rapide des différents comportements observés dans les cobaltates nous allons, pour chaque composé, montrer un spectre des noyaux ^{59}Co , un spectre des noyaux $^{23}\text{Na}^2$ et une mesure d'aimantation. Comme nous allons le voir, ces trois caractéristiques permettent de différencier sans ambiguïté les familles d'échantillons, correspondant respectivement à des concentrations en sodium $x \simeq 0$, $x \simeq 0.75$ et $x \simeq 1$. Bien entendu, tous ces groupes de composés feront l'objet d'études approfondies dans les chapitres à venir. Il est aussi important de noter que l'étude d'une vingtaine d'échantillons nous a permis de distinguer trois sous-groupes au sein de la "famille" $x \simeq 0.75$. Ces groupes seront désormais nommés $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$, $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - b$ et $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - c$.

Sans faire l'analyse approfondie des signaux de la figure 4.1, il est clair que le nombre de raies, leur largeur et leur écartement varient fortement d'un composé à l'autre. Le spectre de CoO_2 , une poudre non-orientée, est aussi montré afin d'illustrer la très grande différence qu'il y a entre la RMN sur poudres et la RMN sur monocristaux. Ces caractéristiques permettent de distinguer les différentes familles de composés correspondant à des concentrations distinctes, mais aussi les trois sous-groupes a , b et c de la famille $x \simeq 0.75$. Le nombre important d'échantillons étudiés nous a, quant à lui, permis de mettre en évidence une bonne reproductibilité au sein des trois familles de composés. Quels que soient leur provenance et leur lot de synthèse, tous nos échantillons présentent des caractéristiques RMN similaires à celles exposées ici.

En s'intéressant maintenant à la figure 4.2, on peut voir que les mesures d'aimantation constituent, elles aussi, un moyen de distinguer les différentes familles d'échan-

²Dans le cas du sodium, seules les raies centrales des spectres RMN sont représentées.

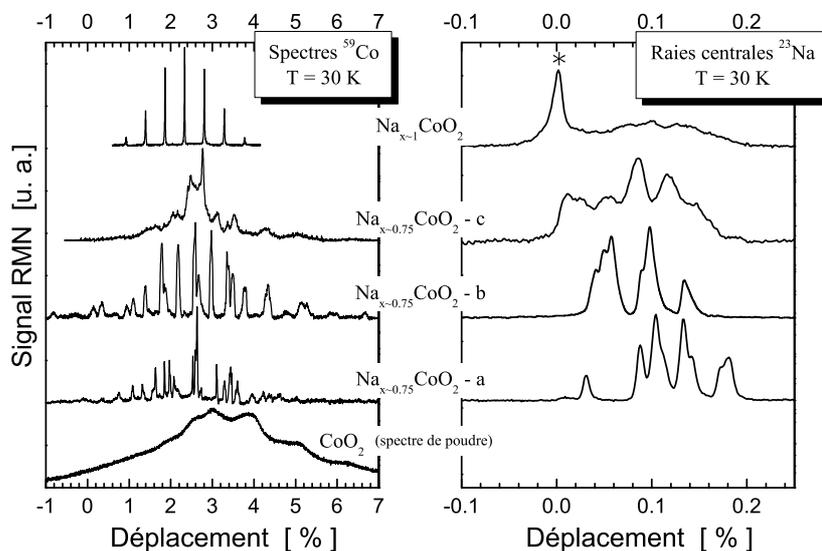


FIG. 4.1 – *Gauche* : Spectres RMN ^{59}Co pour les différentes familles d'échantillons. Le signal est tracé en fonction du déplacement par rapport à la fréquence ω_0 du cobalt. *Droite* : Spectres RMN correspondant aux raies centrales ^{23}Na pour les différentes familles d'échantillons. Le signal est tracé en fonction du déplacement par rapport à la fréquence ω_0 du sodium. Le signal de la raie (*) a été volontairement amoindri expérimentalement afin de faire apparaître la structure supplémentaire visible à la droite de celle-ci.

tillons ainsi qu'au minimum deux des trois sous-groupes *a*, *b* et *c*. Pour $\text{Na}_{x \approx 1}\text{CoO}_2$ on observe très peu de variation de la susceptibilité en fonction de la température. La susceptibilité à 300 K est relativement faible, de l'ordre de $1.10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$. Pour les composés de la famille $x = 0.75$ on observe cette fois une importante variation avec la température. Cette variation est compatible avec un comportement de type Curie-Weiss ($\chi = \frac{C}{T+\theta} + \chi_0$) avec, dans le cas des sous-groupes *b* et *c*, des preuves de la présence d'une transition magnétique autour de 20 K (discontinuité de la courbe de susceptibilité). Étrangement le sous-groupe *a*, dont la composition devait être proche de 0.75, ne présente aucun signe d'une telle transition, malgré des caractéristiques RMN assez similaires à celles du sous-groupe *b*, principalement dans le cas des noyaux ^{23}Na .

4.3 "Vieillessement" des échantillons vu par RMN et SQUID

Comme mentionné dans la sous-section "Contexte", nous avons observé, dans le cas de l'échantillon de la famille $\text{Na}_{x \approx 0.75}\text{CoO}_2 - b$ que nous avons le plus étudié, une

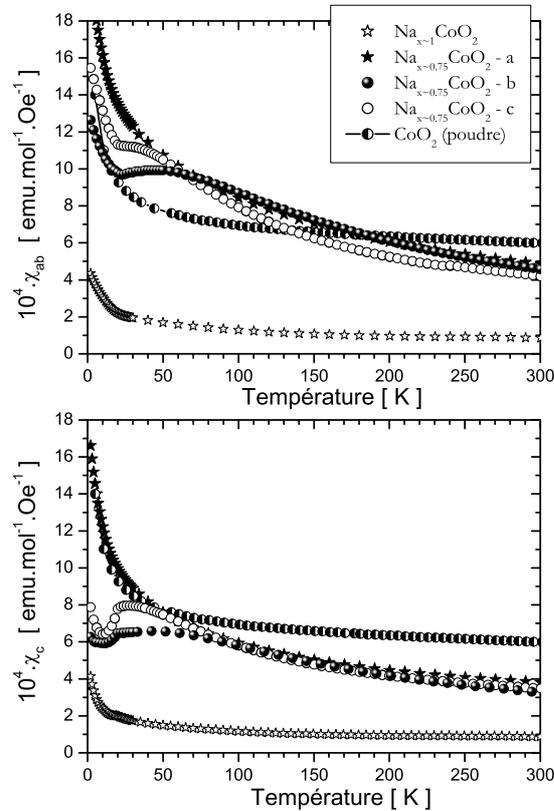


FIG. 4.2 – Mesures de susceptibilité magnétique des différents échantillons avec orientation du champ magnétique (1 Tesla) parallèle au plan ab (haut) et parallèle à l'axe c (bas). Dans le cas de la poudre CoO_2 l'orientation est aléatoire.

évolution notable des spectres RMN. Après une campagne de mesures d'environ six mois sur cet échantillon, que nous appellerons $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$, durant laquelle il n'y eut aucune évolution anormale des spectres RMN et un stockage pendant un mois en dessiccateur pompé, nous avons constaté des différences notables sur les spectres RMN ^{59}Co et ^{23}Na . Sur la figure 4.3 (haut), on peut voir la comparaison de ces signaux obtenus à une température proche de 30 K. Dans le cas des noyaux ^{23}Na comme ^{59}Co , les spectres diffèrent clairement par le nombre de raies et par les positions de celles-ci. On peut aussi remarquer que leur déplacement est globalement plus important après évolution de l'échantillon.

La comparaison des courbes de susceptibilité magnétique permet elle aussi de mettre en évidence une évolution importante de l'échantillon. Ces courbes sont représentées sur la figure 4.3 (bas). Dans la direction c comme dans la direction ab , la transition magnétique autour de 20 K est extrêmement moins marquée après évolution (voire absente dans la direction ab). Cet "effacement" semblerait indiquer que l'ordre magnétique concerne une fraction bien moins importante du volume total de l'échantillon.

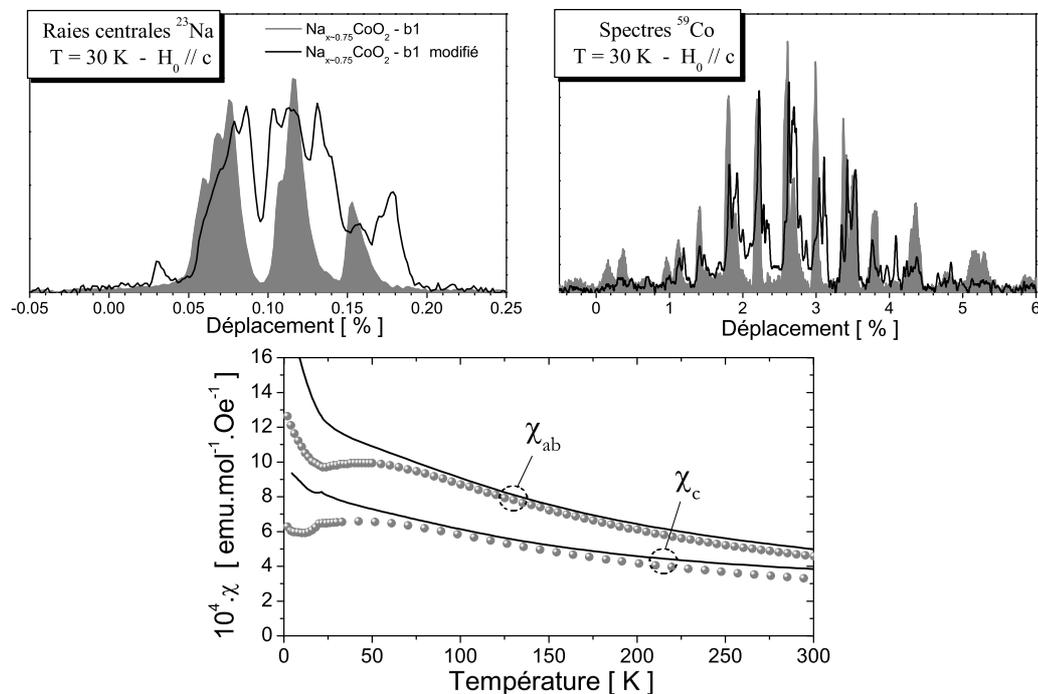


FIG. 4.3 – Haut : Comparaison des spectres RMN du ^{59}Co (droite) et des raies centrales ^{23}Na (gauche) avant et après évolution de l'échantillon. Bas : Comparaison des courbes de susceptibilité magnétique correspondantes. Les remplissages et les symboles gris correspondent aux résultats avant évolution et les courbes noires aux résultats après évolution.

L'hypothèse que nous avons privilégiée est celle d'une possible perte de sodium dont l'origine nous est inconnue. Cette perte pourrait expliquer l'"effacement" de la transition étant donné qu'aucun signe de transition magnétique n'est généralement rapporté pour $x < 0.7$.

Un autre élément important à prendre en considération est le fait qu'il existe d'étonnantes similarités entre les caractéristiques RMN et SQUID de l'échantillon $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$ modifié et la famille d'échantillons $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$. Sur la figure 4.4 on peut s'apercevoir que les spectres ^{23}Na ont, au minimum, six raies communes et que les courbes de susceptibilité sont aussi proches, notamment dans la gamme de température 50-300 K et même jusqu'à 2 K dans la direction ab . Pour les spectres ^{59}Co , il est plus difficile de conclure, on peut simplement noter une certaine compatibilité entre les déplacements des raies centrales. Le rapprochement de ces deux types d'échantillons corrobore lui aussi une éventuelle perte de sodium étant donné l'absence de transition magnétique dans le cas de la famille $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$, indice d'une concentration plus proche de 0.7 que de 0.75.

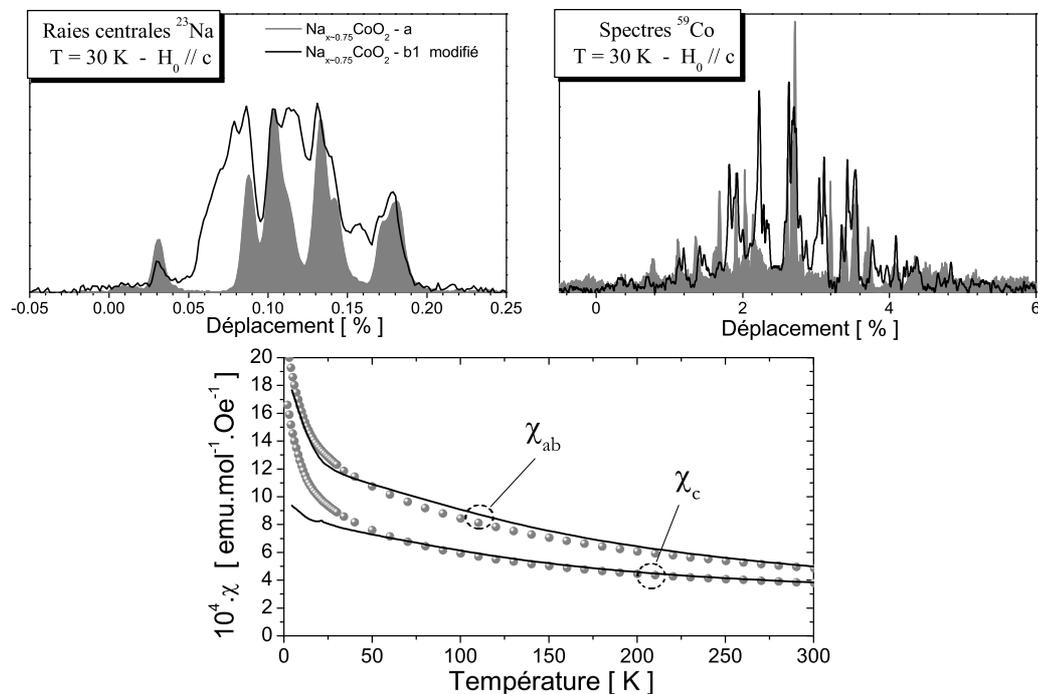


FIG. 4.4 – Haut : Comparaison des spectres RMN du ^{59}Co (droite) et des raies centrales ^{23}Na (gauche) des échantillons $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$ et $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$ modifié. Bas : Comparaison des courbes de susceptibilité magnétique correspondantes. Les remplissages et les symboles gris font référence à $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$ et les courbes noires à $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$ modifié.

4.4 Recuits à haute température

Afin de tester la possibilité d'augmenter la qualité des monocristaux $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2$, Pascal Lejay nous a proposé de "recuire" l'un d'entre eux. Nous appellerons cet échantillon $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b2$. L'idée était d'améliorer l'ordre des noyaux de sodium en maintenant l'échantillon pendant une semaine dans une enceinte close portée à une température de 400°C sous atmosphère d'oxygène. Nous avons donc comparé les signaux RMN et SQUID de cet échantillon avant et après recuit (figure 4.5). En fait, l'effet du recuit est très similaire à l'effet de l'évolution temporelle de l'échantillon $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$. Une analyse de la comparaison des spectres RMN et des mesures de susceptibilité magnétique avant et après recuit de la figure 4.5 mène aux mêmes conclusions que dans le cas de l'évolution de l'échantillon $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$. Le déplacement des raies des noyaux ^{23}Na et ^{59}Co est globalement plus important, le nombre de raies RMN ^{23}Na a augmenté et la transition magnétique autour de 20 K a été totalement effacée (aucune discontinuité n'est visible sur les mesures d'aimantation).

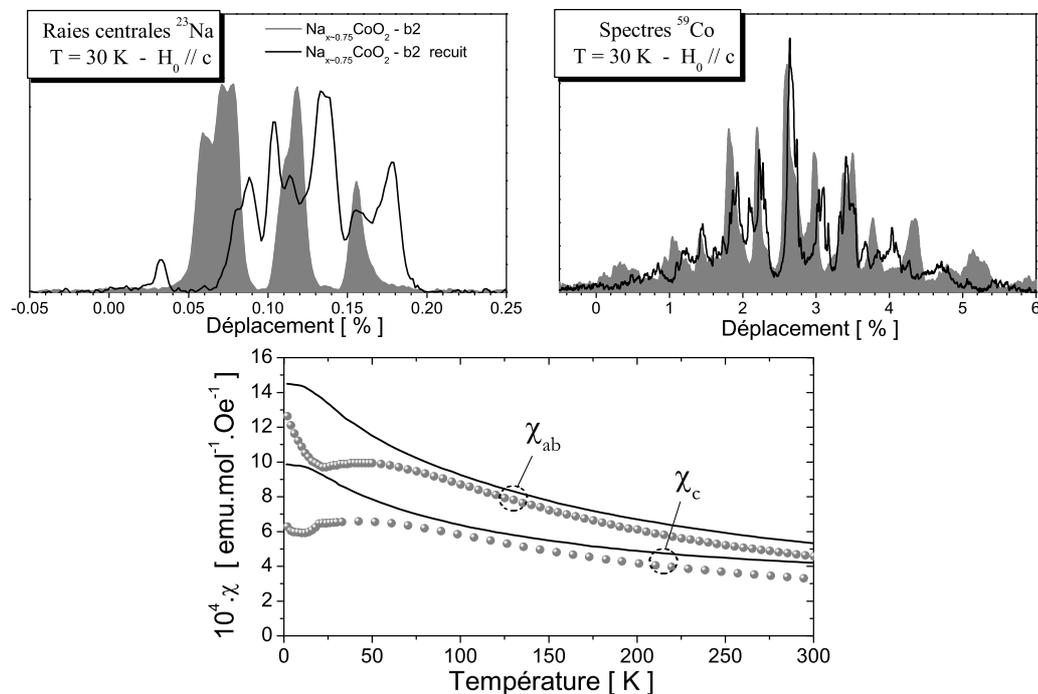


FIG. 4.5 – *Haut* : Comparaison des spectres RMN du ^{59}Co (droite) et des raies centrales ^{23}Na (gauche) de l'échantillon $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - b2$ avant et après recuit. *Bas* : Comparaison des courbes de susceptibilité magnétique correspondantes. Les remplissages et les symboles gris correspondent aux résultats avant recuit et les courbes noires aux résultats après recuit.

Pour se convaincre définitivement de cette similarité il suffit d'observer la figure 4.6 où sont comparées directement les caractéristiques RMN et SQUID des échantillons $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - b2$ recuit et $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$ modifié. Par conséquent, notre échantillon recuit est aussi similaire à l'échantillon $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$, principalement dans le cas des noyaux de sodium, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.7.

En résumé, nous avons fait les observations suivantes concernant l'évolution de l'échantillon $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$ et le recuit de l'échantillon $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - b2$:

- Ces deux phénomènes provoquent une forte modification du signal RMN des raies centrales ^{23}Na et, dans une moindre mesure, celle des spectres ^{59}Co . Les déplacements de raies correspondants sont globalement plus importants à basse température ($\sim 30\text{ K}$), ce qui semblerait indiquer une diminution du dopage en sodium (la susceptibilité magnétique à 30 K est plus forte pour $x \simeq 0.7$ que pour $\simeq 0.75$).
- Dans les deux cas, il y a effacement, au moins partiel, de la transition magnétique visible sur les données de SQUID. Ceci est une fois de plus compatible avec une

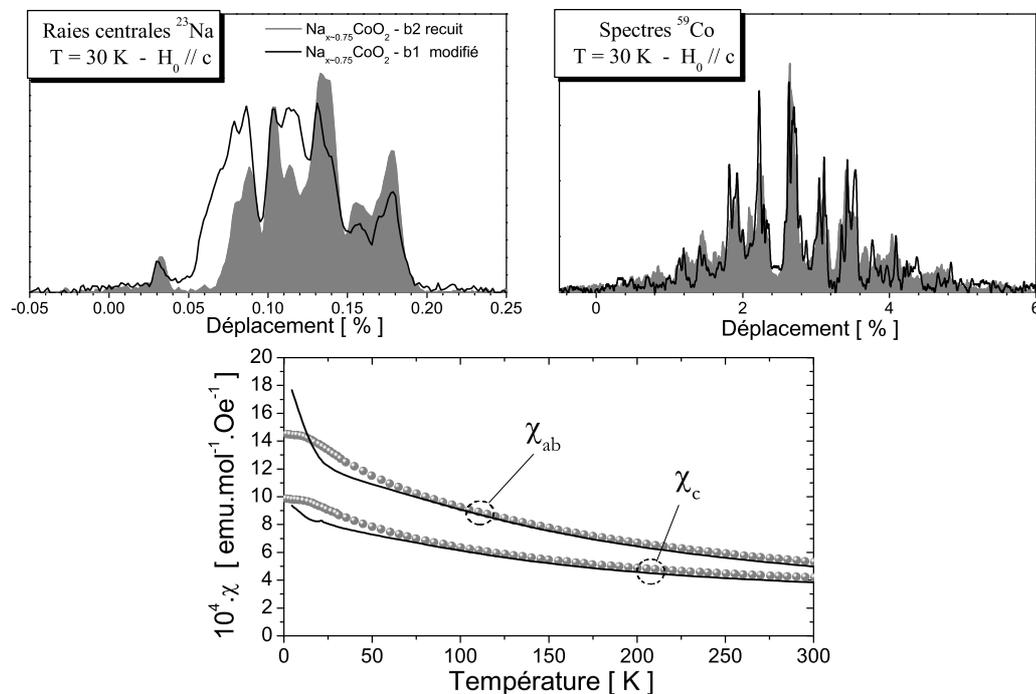


FIG. 4.6 – Haut : Comparaison des spectres RMN du ^{59}Co (droite) et des raies centrales ^{23}Na (gauche) des échantillons $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b2$ recuit et $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$ modifié. Bas : Comparaison des courbes de susceptibilité magnétique correspondantes. Les remplissages et les symboles gris correspondent à $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b2$ recuit et les courbes noires à $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - b1$ modifié.

diminution du dopage.

- Une conséquence de ces deux phénomènes est aussi de faire le lien entre ces deux échantillons et l'échantillon $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$ qui semblait jusqu'alors très différent, hormis des largeurs de raies centrales ^{23}Na et ^{59}Co comparables.

Même si le phénomène à l'origine de l'évolution de l'échantillon *b1* nous est inconnu, l'hypothèse d'une perte partielle de sodium semble raisonnable. En effet, il est aisé d'envisager que lors d'un recuit il existe une telle perte, à cause des phénomènes d'évaporation du sodium à partir de la surface de l'échantillon [Sakurai04]. Or, comme le recuit de l'échantillon *b2* et l'évolution de *b1* semblent provoquer les mêmes modifications, on peut en conclure que nos échantillons *b1 modifié* et *b2 recuit* ont une concentration en sodium inférieure à la concentration supposée $x = 0.75$. Concernant les similitudes avec l'échantillon $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$, elles semblent positionner la famille *a* à une valeur de dopage inférieure à la famille *b* dans le diagramme de phase. Cette hypothèse est corroborée par une étude de Sakurai dans laquelle la susceptibilité mesurée sur des poudres Na_xCoO_2 , de concentrations comprises entre $x = 0.70$ et $x = 0.78$,

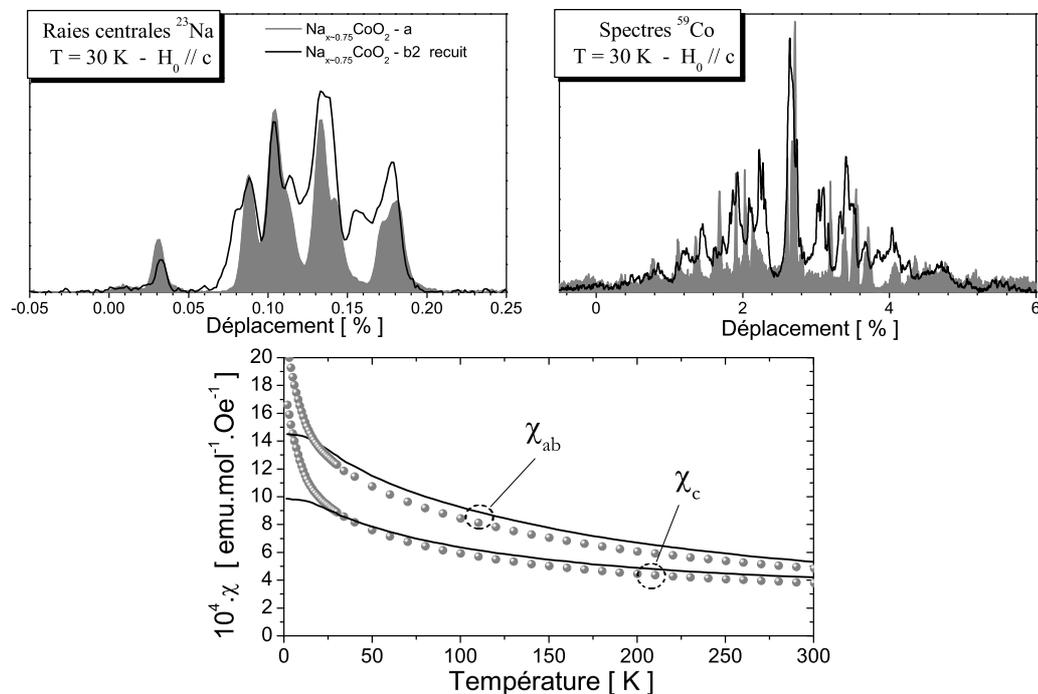


FIG. 4.7 – Haut : Comparaison des spectres RMN du ^{59}Co (droite) et des raies centrales ^{23}Na (gauche) des échantillons $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2$ – b2 recuit et $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2$ – a. Bas : Comparaison des courbes de susceptibilité magnétique correspondantes. Les remplissages et les symboles gris font référence à $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2$ – a et les courbes noires à $\text{Na}_{x\sim 0.75}\text{CoO}_2$ – b2 recuit.

donne des résultats qualitativement très similaires aux nôtres [Sakurai04]. D'après la figure tirée de cette étude, il semble clair que la famille *a* présente des caractéristiques SQUID équivalentes à celles du composé de concentration $x = 0.70$ (figure 4.8). Nos échantillons *b1 modifié* et *b2 recuit* se rapprochent des composés de concentration comprise entre $x = 0.70$ et $x = 0.74$. Enfin, les familles *b* et *c* ont des caractéristiques proches de celles des composés $x = 0.76$ et $x = 0.78$. Ce classement préliminaire que nous venons d'établir est assez grossier et simplement qualitatif. En effet il n'est pas possible de faire des comparaisons plus quantitatives car l'étude de Sakurai *et al.* a été réalisée sur poudres, ce qui mélange les contributions des susceptibilités χ_c et χ_{ab} . Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.2, ces deux contributions peuvent être quantitativement très différentes, et même qualitativement différentes puisque dans le cas de l'échantillon *b modifié* la transition magnétique n'est visible que dans la direction *c*. Il est donc nécessaire d'utiliser avec prudence la comparaison des mesures de SQUID.

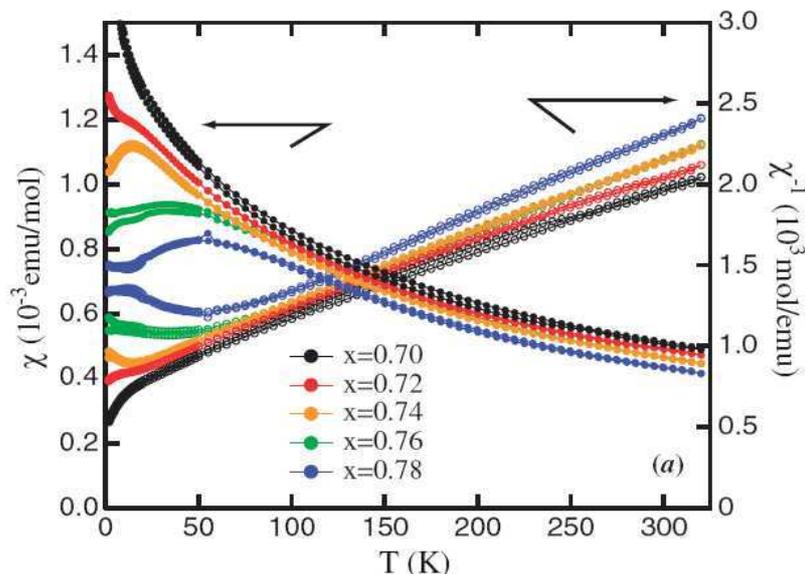


FIG. 4.8 – Mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur des poudres Na_xCoO_2 , sous champ magnétique de 10 kOe. Les symboles fermés représentent la susceptibilité et les symboles ouverts son inverse (tirée de [Sakurai04]).

4.5 Phases spécifiques et séparation de phases pour $0.65 < x \leq 1$

Comme il a été précisé en introduction de ce chapitre, nous avons été longuement confrontés au problème délicat de la détermination précise du dopage de nos échantillons. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce manuscrit, la structure cristallographique varie fortement avec la concentration pour $x > 0.65$. De plus, l'évaporation du sodium [Prabhakaran04, Chen04, Sakurai04], possible lors du processus de cristallisation par fusion de zone, rend difficile la maîtrise de la concentration des monocristaux. Nous allons voir dans cette partie qu'il est cependant possible d'établir un schéma cohérent de l'évolution des échantillons en fonction du dopage dans cette zone du diagramme de phase, en combinant les mesures RMN, SQUID et RX.

4.5.1 Evolution des spectres RMN en fonction du taux de sodium

Pour approfondir la description des échantillons, nous allons mettre en lumière l'évolution des caractéristiques RMN en fonction de la concentration dans la zone de dopage $0.65 < x < 1$. Les signaux RMN des raies centrales ^{23}Na sont les plus

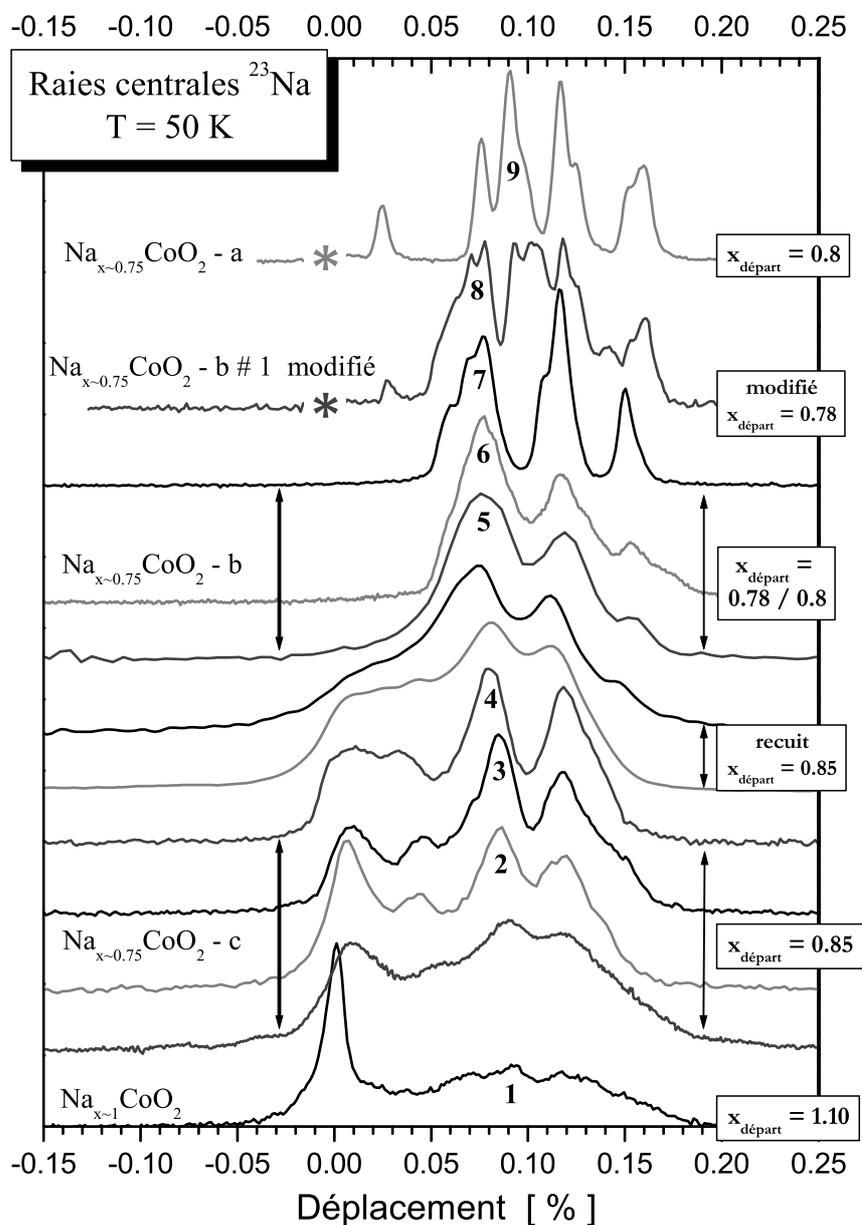


FIG. 4.9 – Raies centrales ^{23}Na pour des échantillons de concentrations "estimées" comprises entre $x=0.7$ et $x=1$. Les spectres notés par une étoile ont été réalisés à 30 K, leurs déplacements ont ensuite été renormalisés par l'écart de susceptibilité entre 30 K et 50 K. Les spectres référencés par un chiffre correspondent à des échantillons mesurés par SQUID (cette notation nous servira par la suite).

révélateurs de cette évolution. La figure 4.9 rassemble les spectres RMN d'un grand nombre (environ la moitié) de nos échantillons de concentrations supposées comprises entre $x = 0.7$ et $x = 1$. Pour chaque échantillon, la famille dans laquelle il a été préalablement classé (quand cela a été possible) ainsi que la concentration en sodium au départ de la synthèse sont précisées.

On peut constater une certaine continuité dans l'évolution des spectres quand on diminue la concentration de départ de 1.1 à 0.78. On passe en fait continûment de la famille $\text{Na}_{x \sim 1} \text{CoO}_2$ au sous-groupe $\text{Na}_{x \sim 0.75} \text{CoO}_2 - b$ en passant par le sous-groupe $\text{Na}_{x \sim 0.75} \text{CoO}_2 - c$, ce qui pourrait suggérer que les différents échantillons couvrent l'ensemble du diagramme de phase entre les deux limites de concentration initiale. Il apparaît aussi que, pour des concentrations intermédiaires, il existe des zones de caractère mixte qui rassemblent les propriétés des composés de concentration supérieure et de concentration inférieure. C'est notamment le cas des recuits réalisés à partir d'échantillons de concentration de départ $x = 0.85$, qui rassemblent les caractéristiques des sous-groupes $\text{Na}_{x \sim 0.75} \text{CoO}_2 - b$ et $\text{Na}_{x \sim 0.75} \text{CoO}_2 - c$. C'est aussi vrai dans le cas de la famille $\text{Na}_{x \sim 1} \text{CoO}_2$ qui reflète à la fois le comportement d'une phase de concentration $x = 1$ pure et celui d'un échantillon appartenant au sous-groupes $\text{Na}_{x \sim 0.75} \text{CoO}_2 - c$ (voir chapitre 5).

En outre, la juxtaposition des spectres n°7, 8 et 9 sur la figure 4.9 permet de vérifier ce que l'on pouvait déjà remarquer en comparant les figures 4.5 et 4.6 : les raies du spectre n°8 se retrouvent soit dans le spectre de l'échantillon n°7 soit dans celui du n°9. En fait, l'identification ultérieure des échantillons 7 et 9 comme ayant des concentrations $x = 0.75$ et $x = 0.68$ permet de faire l'hypothèse que le vieillissement, qui consiste vraisemblablement en un appauvrissement de la surface en sodium, ne conduit pas à l'établissement d'un gradient de concentration dans l'échantillon mais plutôt à une réorganisation de type séparation de phases.

En conclusion, même si la RMN des noyaux ^{23}Na ne permet pas de déterminer la concentration réelle de nos échantillons, elle nous permet d'établir une première hiérarchie cohérente avec la valeur de la concentration initiale (avant cristallisation) de nos échantillons. Elle nous apporte aussi les premiers indices de l'existence de zones de séparation de phases, puisqu'il existe des échantillons présentant des caractéristiques RMN mixtes.

4.5.2 Température de transition magnétique

A partir des mesures de susceptibilité magnétique, nous avons déterminé les températures de transition magnétique (T_{mag}). T_{mag} est définie par la cassure de la courbe $\chi(T)$. Pour repérer précisément cette rupture de pente, nous avons utilisé l'extremum de $\frac{d^2\chi_c}{dT^2}$ (le résultat est identique quand on utilise $\frac{d^2\chi_{ab}}{dT^2}$). Comme le montre la figure 4.10, cet extremum correspond précisément à la cassure dans la courbe $\chi(T)$, qui est révélatrice de la transition magnétique. L'application systématique de cette méthode permet d'établir T_{mag} de manière cohérente dans tous les échantillons, même quand la discontinuité de $\chi(T)$ n'est pas très marquée. C'est le cas quand la susceptibilité

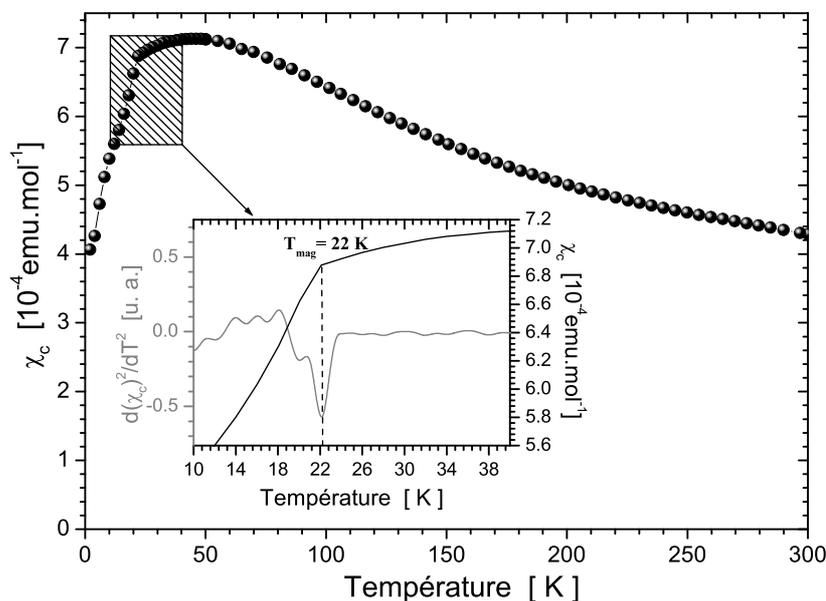


FIG. 4.10 – Mesure de susceptibilité magnétique dans la direction $H||c$ et détermination de T_{mag} , la température de transition magnétique, grâce à l'extremum de $\frac{d^2\chi_c}{dT^2}$.

Echantillon	$T_{mag}[K]$
1	0 et $20 \pm 0.2^*$
2	27 ± 0.2
3	27 ± 0.2
4	20 ± 0.2
5	22 ± 0.2
6	22 ± 0.2
7	22 ± 0.2
8	20 ± 0.2
9	0

TAB. 4.1 – Température de transition magnétique dans les échantillons de la figure 4.9 mesurés par SQUID. * Nous verrons dans le chapitre consacré à Na_1CoO_2 qu'il est possible de déterminer la température des deux phases présentes dans cet échantillon.

comporte une contribution, due aux impuretés paramagnétiques ou à une deuxième phase dans l'échantillon, ne présentant pas de transition.

Si on se réfère au tableau 4.1, on peut voir qu'il existe trois valeurs de température de transition magnétique dans nos échantillons : 20 K, 22 K et 27 K. Les deux premières valeurs correspondent aux températures de transition généralement rapportées dans la

littérature, contrairement à 27 K, qui n'a été observée que par un seul groupe dans un échantillon $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ [Mendels05].

4.5.3 Diffraction de Rayons X

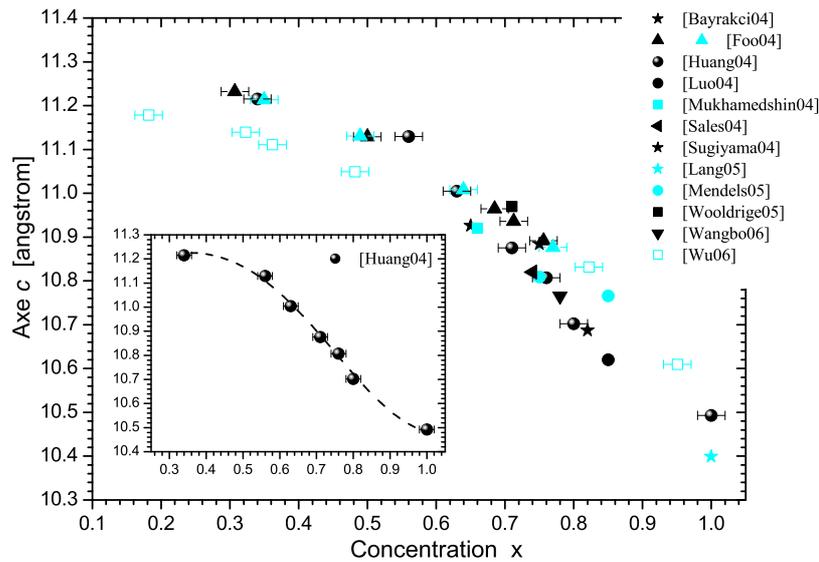


FIG. 4.11 – Evolution de l'axe c en fonction de la concentration (valeurs présentes dans la littérature). Les symboles noirs et bleus correspondent aux études réalisées sur monocristaux et poudres respectivement. Insert : données issues de [Huang04] que nous utiliserons pour la détermination de la concentration à partir de la mesure de l'axe c .

En se basant sur l'étude de Huang et collaborateurs, il est théoriquement possible de déterminer, à partir de la valeur du paramètre cristallographique c , la concentration des échantillons Na_xCoO_2 avec une précision de l'ordre de ± 0.02 [Huang04]. Le paramètre c variant relativement continûment en fonction de la concentration, sa détermination par diffraction RX semblait la manière la plus efficace d'évaluer la concentration de nos échantillons. Cependant, quand on rassemble les données présentes dans la littérature, il semble difficile d'envisager que cette évaluation soit très précise étant donnée la dispersion des valeurs annoncées (figure 4.11). Nous avons tout de même décidé de mesurer c sur plusieurs monocristaux. En comparant les mesures RMN, SQUID et RX, notre but était d'établir la concentration exacte de chacun d'eux. Une partie de nos échantillons a donc été mesurée par diffraction RX au sein du laboratoire de Cristallographie de Grenoble. Les mesures consistaient en un balayage $\theta - 2\theta$ à la longueur d'onde du cobalt ($K_{\alpha 1} = 1.78897 \text{ \AA}$) avec rotation de l'échantillon autour de l'axe c , la détection étant assurée par un analyseur graphite. Pierre Bordet, qui a

effectué ces mesures, a ensuite réalisé l'affinement des paramètres de maille à l'aide du programme CELREF, pour chacun des diagrammes obtenus. Pour cela, il a considéré la position des raies (002), (004), (006) et (008) en supposant une maille unitaire hexagonale.

Deux diagrammes RX et les ajustements correspondants sont représentés sur la figure 4.12. Dans le cas de l'échantillon 2 (même notation que dans le tableau 4.1), les raies du diagramme RX sont relativement précises et leur ajustement efficace fournit une valeur $c = 10.7479 \pm 5.10^{-5}$ Å. Par contre, dans le cas de l'échantillon 3, un éclatement marqué des réflexions (004), (006) et (008) (visible aussi sur la réflexion (002) mais dans une moindre mesure) indique la présence de deux phases dans le cristal. Ces deux groupes de quatre raies ont donc été ajustés indépendamment comme indiqué sur la figure 4.12 (bas). Les valeurs de l'axe c obtenues pour les deux phases sont : $c = 10.7437 \pm 2.10^{-5}$ Å pour la phase majoritaire et $c = 10.892 \pm 6.10^{-4}$ Å pour la phase minoritaire³.

Ces résultats préliminaires nous indiquent que la valeur du paramètre c de la phase majoritaire dans l'échantillon 3 est très proche de celle de l'échantillon 2. Ceci suggère qu'il est constitué d'une phase semblable à ce dernier et d'une phase de concentration différente, qu'il reste à déterminer. Ce rapprochement est corroboré par la RMN des noyaux ^{23}Na , qui indique des caractéristiques très similaires pour les deux cristaux (figure 4.9), mais aussi par les mesures de SQUID qui mettent en évidence une température de transition magnétique égale à 27 K dans les deux cas (tableau 4.1). Par le biais des diagrammes RX, nous pouvons donc obtenir des informations sur la séparation de phases. Nous pouvons ensuite, après détermination de la valeur du paramètre c , estimer la valeur de la concentration de chacune des phases (ou de la phase unique) présente dans l'échantillon grâce à l'interpolation de la correspondance entre le dopage et le paramètre c tirée de [Huang04] (insert de la figure 4.11). L'utilisation de la correspondance fournie par Huang et collaborateurs est essentiellement justifiée par le fait que cela nous conduit à une concentration $x = 0.75$ pour l'échantillon n°7 de la figure 4.9. Nous nous attendions en effet à obtenir une telle concentration dans le cas de cet échantillon pour les raisons suivantes :

- $x = 0.75$ est compatible avec la concentration initiale de l'échantillon avant cristallisation ($x = 0.78$) : une perte de 3% de Na étant une valeur typique. Par contre, en utilisant l'interpolation des correspondances paramètre c / dopage issues de [Foo04, Wu06], on obtient une concentration $x = 0.82$ supérieure à la concentration initiale, ce qui est peu plausible.
- Nous avons mis en évidence dans cet échantillon une température de transition magnétique $T_{mag} = 22$ K qui est la valeur généralement rapportée pour $x = 0.75$ par nombre d'autres groupes.
- Différentes études montrent que l'ordre spatial des Na est plus particulièrement évident pour cette concentration $x = 0.75$ [Zandbergen04, Geck05, Roger05a].

³Ce type de diagramme RX ne permet pas de remonter à la proportion exacte des deux phases mais donne seulement une indication grossière de cette dernière ($\frac{2}{3}$ de phase majoritaire et $\frac{1}{3}$ de phase minoritaire dans le cas de l'échantillon 3).

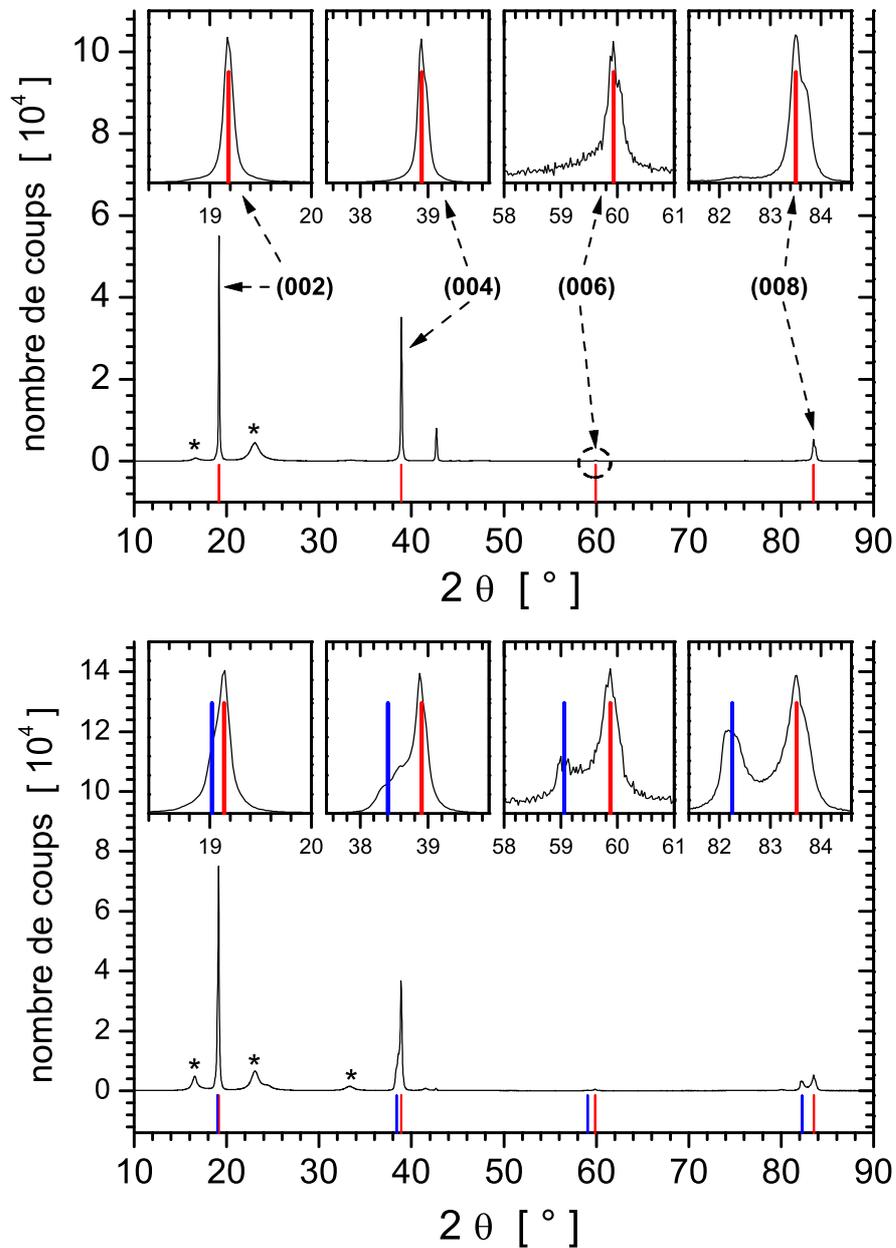


FIG. 4.12 – Diagrammes RX des échantillons 2 (haut) et 3 (bas) et ajustements basés sur la position des raies (002), (004), (006) et (008) (maille hexagonale). L'ajustement dans le cas de l'échantillon 3 est constitué de deux séries de raies distinctes car il est biphasé (voir texte). Les intensités marquées par une étoile ne correspondent pas à des phases Na_xCoO_2 et sont attribuées à une dégradation de la surface des échantillons.

Echantillon	T_{mag} [K]	Axe c [Å]	Concentration [x]
1a	0	10.395	1.00*
1b	20	10.696	0.81
2	27	10.7479	0.79
3a	27	10.7437	0.79
3b	27	10.892	0.71
7	22	10.8122	0.75
9	0	10.922	0.68
αa	20	10.8113	0.75
αb	20	10.876	0.71
βa	22	10.8118	0.75
βb	22	10.875	0.71
γ	0	10.939	0.67
δ	0	10.935	0.67

TAB. 4.2 – Valeurs du paramètre c déterminées grâce aux mesures RX. Les symboles a et b font respectivement référence aux phases majoritaires et minoritaires des échantillons biphasés. Les lettres grecques désignent des échantillons qui n'ont pas été mesurés par RMN. Les concentrations ont été déduites de la correspondance entre la valeur de c et la valeur de x (insert de la figure 4.11). Les valeurs de T_{mag} sont fournies à titre d'information. * La concentration 1a a été établie indépendamment des mesures RX (voir chapitre 5).

Il est également intuitif de penser que l'ordre est plus stable pour des fractions simples du dopage telles que $x = \frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ ou $\frac{3}{4}$. Du point de vue de la RMN du ^{23}Na , les spectres de l'échantillon n°7, comparés aux autres, sont aussi distinctement plus fins et plus simples, et cela est relié aux phénomènes d'ordre, comme nous le discuterons au chapitre suivant.

Résultats

Les concentrations ainsi estimées de nos échantillons sont rassemblées dans le tableau 4.2 et représentées sur la figure 4.13. D'après la figure 4.13 (gauche), notre étude a mis en évidence trois concentrations pour lesquelles Na_xCoO_2 présente une solution solide (échantillons monophasés) : $x = 0.67$ (symboles noir, rose et violet), $x = 0.75$ (symbole gris) et $x = 0.79$ (symbole bleu). Pour les échantillons de compositions intermédiaires, on constate un mélange de deux phases de concentrations différentes : $x = 0.71$ et $x = 0.75$ (symboles rouges et jaunes), $x = 0.71$ et $x = 0.79$ (symboles verts) ou encore $x = 0.81$ et $x = 1$ (symboles turquoise). Cette caractéristique suggère l'existence de zones de séparation de phases pour lesquelles les Na_xCoO_2 seraient constitués d'un mélange de deux solutions solides de concentrations différentes.

Les températures de transition magnétique dénotent, elles aussi, une certaine cohérence en fonction de la concentration. En effet, nous avons établi que la phase majoritaire des échantillons biphasés a la même T_{mag} que l'échantillon monophasé de même concentration. Il faut noter qu'il existe cependant une exception puisque $T_{mag} = 20$ K dans le cas de la phase majoritaire de l'échantillon repéré par une étoile sur la figure 4.13, alors que $T_{mag} = 22$ K pour les deux autres échantillons possédant une phase de même concentration ($x = 0.75$). Cette anomalie est attribuée à une possible évolution de cet échantillon entre les mesures de SQUID et les mesures RX. C'est en effet un cristal pour lequel le délai entre l'étude par SQUID et l'étude par RX a été important (environ 10 mois). La possibilité de perte de sodium, mise en évidence précédemment, pourrait expliquer la diminution de la concentration de cet échantillon, entre les mesures

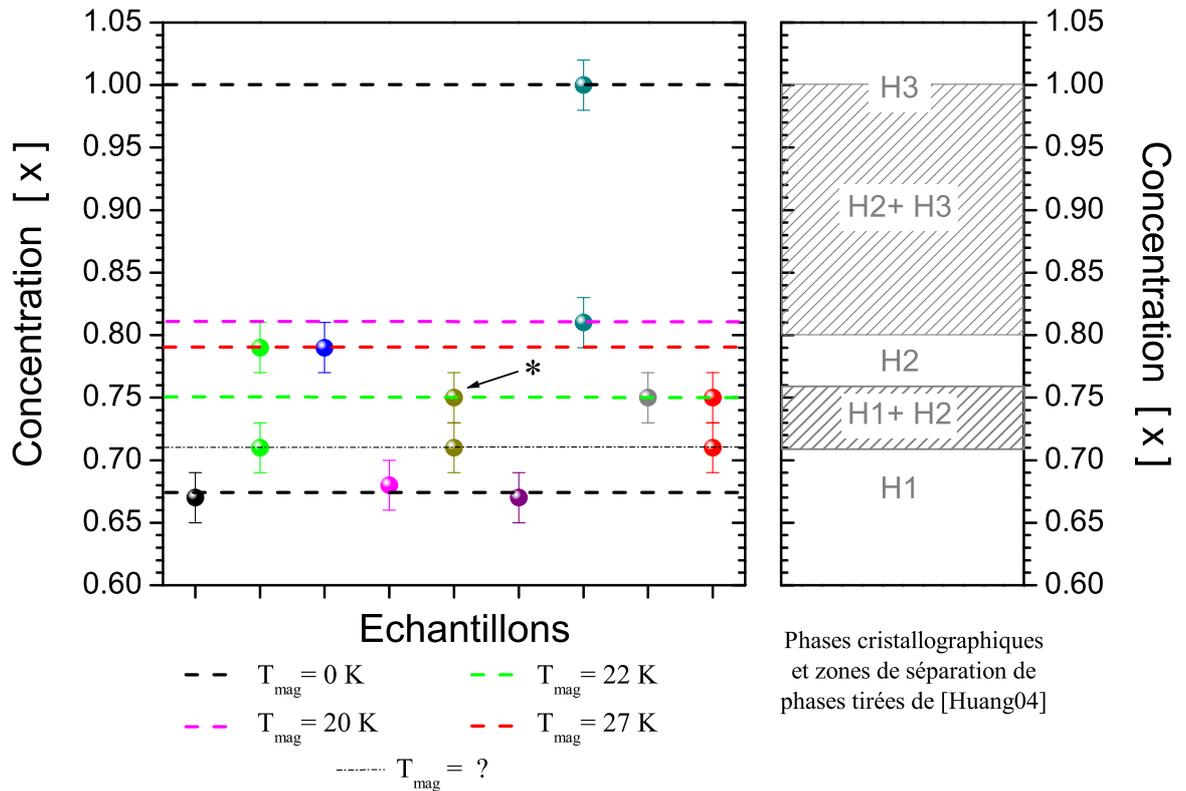


FIG. 4.13 – Gauche : Concentration x des échantillons (déterminée à partir de la mesure du paramètre c et de la correspondance entre c et x issue de [Huang04]) et T_{mag} (déterminée à partir des mesures de SQUID). * $T_{mag} = 20$ K (voir texte). Les symboles de même couleur représentent deux phases d'un même échantillon. Droite : Comparaison de nos résultats avec les différentes phases cristallographiques et les zones de séparation de phases mises en évidence par Huang et collaborateurs [Huang04].

SQUID et RX, d'une valeur moyenne proche de $x = 0.81$, pour laquelle $T_{mag} = 20$ K, à une valeur comprise entre $x = 0.71$ et $x = 0.75$, pour laquelle $T_{mag} = 22$ K. Nous avons prévu de caractériser à nouveau cet échantillon par SQUID dans les plus brefs délais.

Pour les phases de concentration $x = 0.71$, il n'a pas été possible de déterminer T_{mag} car cette phase n'est présente que dans des échantillons biphasés, et de façon minoritaire. Par contre, il est établi que les phases de concentration $x = 0.67$ et $x = 1$ ne montrent aucun signe de transition magnétique jusqu'à environ 2 K.

Le panneau droit de la figure 4.13 permet de comparer nos données aux différentes phases et zones de séparation de phases mises en évidence par Huang et collaborateurs [Huang04]. Nous rappelons que, d'après les auteurs, il existe trois phases cristallographiques différentes dans la partie des dopages forts du diagramme de phase des Na_xCoO_2 deux couches (P2) : la phase H1 pour $x < 0.71$, H2 pour $0.76 < x < 0.8$ et H3 pour $x = 1$, avec, entre ces domaines, des zones de caractère mixte H1 + H2 et H2 + H3. Chacune des solutions solides mises évidences par notre étude correspond à une phase unique dans le diagramme de Huang et collaborateurs ($x = 0.67 \leftrightarrow \text{H1}$, $x = 0.75$ et $x = 0.79 \leftrightarrow \text{H2}$). De plus, nos résultats semblent indiquer des zones de séparations de phases compatibles avec la référence citée. On notera toutefois la présence des phases $x = 0.71$ et $x = 0.79$, dans le même échantillon (points verts), sans que la phase intermédiaire $x = 0.75$ ne soit présente. Nous n'avons pas d'explication pour cette observation. Quoi qu'il en soit, l'accord remarquable entre notre étude et celle de Huang et collaborateurs confirme la séparation de phases dans cette région de dopage mais corrobore aussi les concentrations des phases stables (échantillons monophasés).

Nous précisons, pour finir, que les études par RMN, SQUID et RX nous ont permis de déduire que les échantillons monophasés appartenant aux familles de composés $\text{Na}_{x \sim 0.75}\text{CoO}_2 - a$, $-b$ et $-c$, introduites dans la section 4.2, correspondent à des concentrations respectives $x = 0.67$, $x = 0.75$, et $x = 0.79$.

Variation de la température de transition magnétique

Une fois les concentrations de nos échantillons déterminées, nous avons essayé d'établir un lien entre l'évolution de la température de transition magnétique et la concentration. Pour cela nous avons confronté nos résultats à un grand nombre de données issues de la littérature (tableau 4.3 et figure 4.14). D'après la figure 4.14 (haut), on peut constater une importante dispersion des valeurs de $T_{mag}(x)$. Excepté le fait que l'absence de transition magnétique soit relativement claire pour des concentrations $x < 0.7$ et $x = 1$, il semble très difficile d'établir, au vu de cette comparaison, une corrélation entre T_{mag} et la concentration x . Il est cependant important de garder à l'esprit que la détermination de la concentration exacte est très délicate. Il semble alors plus judicieux de tracer l'évolution de T_{mag} en fonction du paramètre c qui est mesuré de façon plus précise par diffraction RX. Sur la figure 4.14 (bas), on peut d'ailleurs noter que la dispersion des valeurs de $T_{mag}(c)$ apparaît moins importante. On peut aussi remarquer que nos résultats ne sont pas en désaccord avec la littérature. Malheureusement, il est

Référence	concentration x	axe c [Å]	T_{mag} [K]
[Sugiyama03]	0.65	10.926	~ 0
[Sugiyama03]	0.75	10.884	22
[Motohashi03]	0.75	-	21.8
[Chou04]	0.67	-	~ 0
[Chou04]	0.75	-	22
[Mukhamedshin04]	0.66	10.92	~ 0
[Luo04]	0.85	10.62	18.5
[Sugiyama04]	0.60	-	~ 0
[Sugiyama04]	0.90	-	19
[Sales04]	0.74	10.82	22
[Bernhard04]	0.82	-	19.8
[Sakurai04]	$0.72 < x < 0.82$	-	22
[Sakurai04]	0.70	-	~ 0
[Bayrakci04]	0.82	10.687	19.8
[Mendels05]	0.75	10.8087	20.8
[Mendels05]	0.85	10.766	27
[Wooldrige05]	0.71	10.97	22
[Lang05]	1.0	10.3993	~ 0
[Wooldrige06]	$0.68 < x < 0.72$	-	22
[Wooldrige06]	0.65	-	~ 0
[Wangbo06]	0.78	10.765	22

TAB. 4.3 – *Concentration, paramètre c et température de transition magnétique publiés dans la littérature (la valeur du paramètre c n'est pas toujours précisée).*

toujours difficile de dégager un comportement clair de la température de transition magnétique. On peut alors se demander si la séparation de phases mise en évidence dans cette région de dopage ne complique pas les interprétations (est-elle toujours prise en compte dans la littérature?). En d'autres termes, la question est de savoir si tous les points de ce diagramme de phase sont corrects, ou si celui-ci est finalement plus simple.

4.6 Résumé

Malgré la complexité des propriétés structurales de Na_xCoO_2 dans la région $x > 0.65$ du diagramme de phase, nous venons de voir qu'il était possible de dégager un comportement général de ces composés en associant les caractérisations RMN, SQUID et RX. Notre étude nous a tout d'abord permis de déterminer la concentration de nos différents échantillons, ce qui, comme nous l'avons précisé, n'était pas trivial. Elle confirme aussi l'existence de séparation de phases dans cette zone de dopage, tout en corroborant la

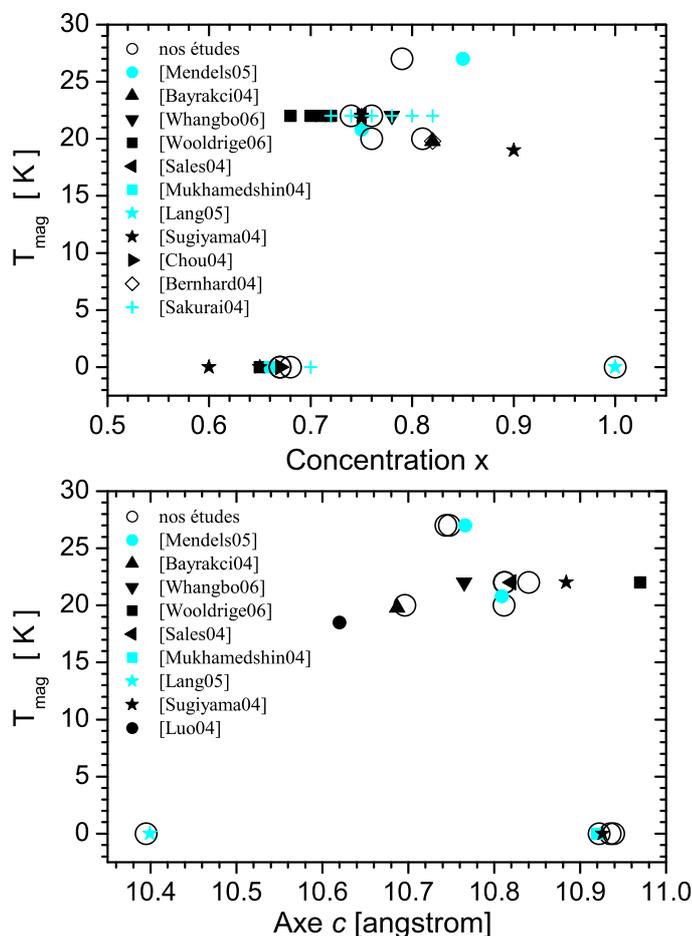


FIG. 4.14 – *Température de transition magnétique en fonction de la concentration (haut) et du paramètre c (bas).*

valeur des concentrations stables (ou "plus stables"). Elle nous a aussi permis d'établir qu'à chacune de ces phases uniques correspondait une valeur spécifique de T_{mag} (0, 20, 22 ou 27 K). Les spectres RMN et les mesures de SQUID correspondant aux différentes phases sont résumés sur la figure 4.15. Enfin, l'ensemble de ces caractérisations souligne toutes les difficultés auxquelles nous avons été confrontés durant cette thèse pour interpréter nos résultats et orienter nos recherches. La séparation de phases, l'évolution des échantillons dans le temps et la maîtrise délicate de la concentration sont autant d'éléments dont il faut tenir compte avant de commencer l'étude des propriétés physiques des Na_xCoO_2 .

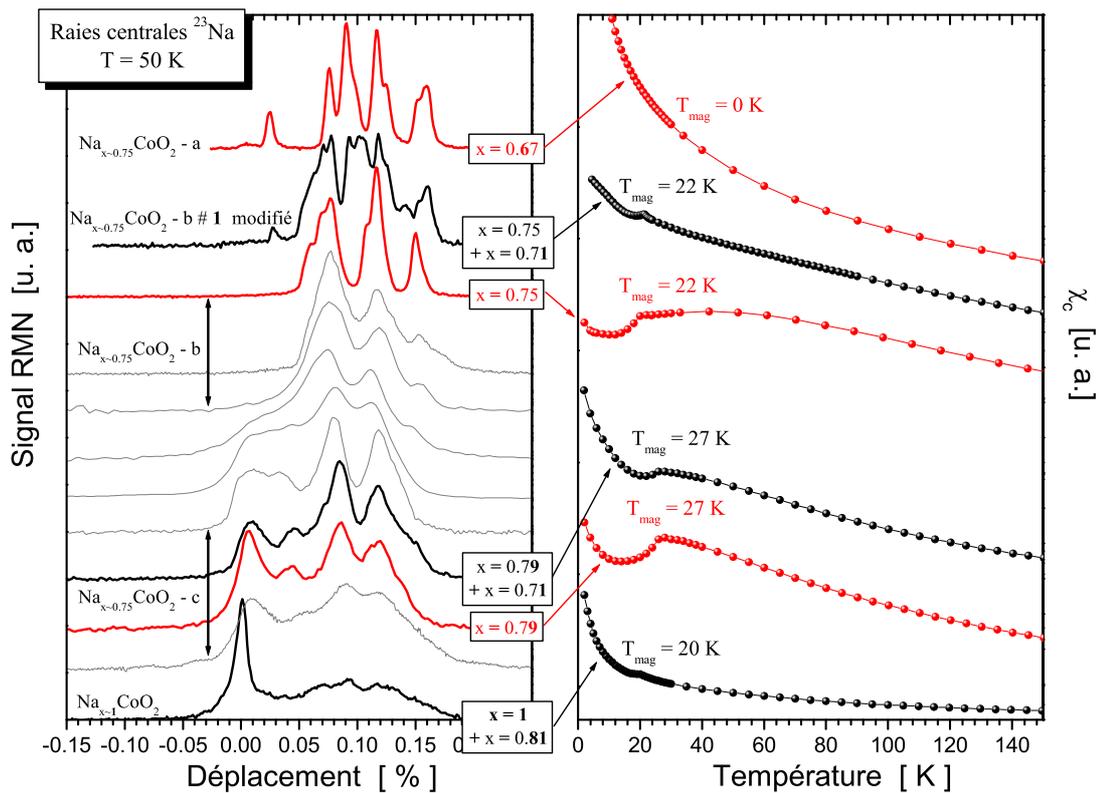


FIG. 4.15 – Gauche : Raies centrales ^{23}Na pour les échantillons monophasés (traits rouges) et biphasés (traits noirs), les concentrations correspondantes sont précisées. Les échantillons pour lesquels nous ne disposons pas de suffisamment d'éléments pour conclure sont représentés en gris. Droite : Données de $\chi_c(T)$ (décalées arbitrairement selon l'échelle verticale) dans le cas des échantillons monophasés (traits rouges) et biphasés (traits noirs), et températures de transition magnétique correspondantes.

Chapitre 5

Isolant non-magnétique et séparation de phases à la limite $x \rightarrow 1$

Etant données les discussions sur les états de valence et de spin du cobalt dans les cobaltates, nous nous sommes naturellement intéressés à la limite de dopage $x = 1$. Dans une image simple, on s'attend à ce que le composé Na_1CoO_2 soit un isolant de bande, non-magnétique, puisque les niveaux t_{2g} des ions Co^{3+} sont complètement remplis et les niveaux e_g sont vides. Cette image d'isolant de bande est d'ailleurs corroborée par des mesures de susceptibilité [Kikkawa86] et de transport [Delmas81]. Cependant, la mise en évidence de séparation de phases dans cette zone du diagramme de phase rend les interprétations difficiles, principalement celles des grandeurs physiques macroscopiques. La RMN, "sonde locale de volume", paraissait donc parfaitement adaptée à l'étude des propriétés électroniques de la phase $x = 1$ [deVaulx05]. L'étude de cette limite est particulièrement intéressante d'un point de vue magnétique car elle pourrait permettre de conclure quant à l'extrapolation de la température de transition magnétique quand $x \rightarrow 1$.

Comme nous allons le voir, notre étude nous a permis de réaliser la caractérisation de la limite $x = 1$: la phase Na_1CoO_2 présente toutes les propriétés attendues d'un isolant non-magnétique. Mais elle nous a aussi permis de mettre en évidence le comportement des cobaltates à la limite $x \rightarrow 1$ ($x = 1 - \epsilon$) : à cause de petites déficiences en Na, le système subit une séparation de phase, qui aboutit à la ségrégation des lacunes en Na en une phase magnétique, $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$, que nous avons introduite dans le chapitre consacré aux échantillons. Une séparation de phases similaire est d'ailleurs observée dans les cobaltites dopées au Lithium, Li_xCoO_2 . Ce lien soulève une importante question : la séparation de phases mise en évidence dans $\text{Na}_{1-\epsilon}\text{CoO}_2$ serait-elle une conséquence de la présence d'une transition métal-isolant du premier ordre, comme cela a été suggéré pour les composés à base de Lithium ?

5.1 Spectroscopie

Pour réaliser cette étude, nous avons effectué des mesures sur un monocristal synthétisé par la méthode de fusion de zone dans un four à image par C. T. Lin du MPI de Stuttgart. La composition annoncée de cet échantillon, de 26.5 mg, était Na_1CoO_2 . Nous verrons dans cette section qu'en réalité l'échantillon présente une composition moyenne légèrement sous-stoichiométrique : $\text{Na}_{1-\epsilon}\text{CoO}_2$.

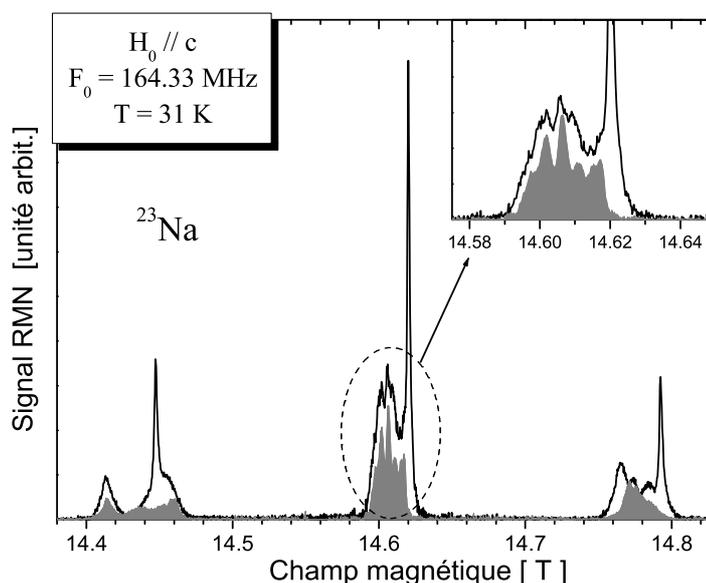


FIG. 5.1 – Spectre RMN ^{23}Na , montrant les signaux fins et larges. Les conditions expérimentales ont été optimisées pour favoriser le signal large. En réalité l'intensité des raies fines est environ huit fois plus importante que ce qui est montré ici. Le remplissage gris est le spectre RMN ^{23}Na dans un monocristal $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$. Insert : détail des raies centrales ^{23}Na pour les cristaux $x=1$ et $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$.

La figure 6.21 montre un spectre RMN typique de ^{23}Na (spin $I = \frac{3}{2}$) dans l'orientation $\vec{H}_0 \parallel c$. La raie centrale et les deux transitions satellites peuvent être clairement séparées en deux contributions :

i) Un signal fin ^{23}Na , constitué des trois raies quadrupolaires attendues, avec un couplage $\nu_Q = 1.94(1)$ MHz et un paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique $\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz} = 0$, en accord avec les résultats à température ambiante [Siegel03]. La largeur à mi-hauteur à $T=50$ K est 17 kHz à 14.6 Tesla et 13.4 kHz à 8.5 Tesla, ce qui semble indiquer une contribution indépendante du champ appliqué proche de 8.4 kHz. Afin de comparer cette valeur à la contribution dipolaire théorique, nous avons effectué le calcul numérique du second moment des noyaux ^{23}Na . Pour cela nous avons

utilisé les formules de calcul dans le cas de spins nucléaires I identiques (^{23}Na - ^{23}Na) [Abragam61] :

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2(\theta_{jk}))^2}{r_{jk}^6} \quad (5.1)$$

et dans le cas de spins nucléaires I et S différents (^{23}Na - ^{59}Co) [Abragam61] :

$$M'_2 = \frac{1}{3} \gamma^2 \gamma'^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_{k'} \frac{(1 - 3 \cos^2(\theta_{jk'}))^2}{r_{jk'}^6} \quad (5.2)$$

où j désigne le noyau observé, k et k' les noyaux dont on veut évaluer l'influence et θ_{jk} l'angle entre le champ magnétique extérieur et le vecteur \vec{r}_{jk} . La largeur à mi-hauteur dipolaire que nous cherchons à déterminer est alors de l'ordre de $\sqrt{M'_2 + M_2}$ [Abragam61]. Le modèle de structure utilisé pour les calculs numériques est celui de la phase Na_1CoO_2 proposé par Huang et al. [Huang05], où seuls les sites Na_2 sont occupés, avec les paramètres de maille : $a = 2.888 \text{ \AA}$ et $c = 10.395 \text{ \AA}$. En tenant compte de l'influence des ions cobalt et sodium situés dans une sphère de 25 \AA de rayon (contenant près de 3500 ions) autour d'un ion sodium donné, nous avons obtenu pour les noyaux ^{23}Na une largeur dipolaire de 5.32 kHz. Cette valeur est tout à fait compatible avec la largeur de raie expérimentale, ce qui indique que la contribution indépendante du champ magnétique à la largeur de raie est essentiellement d'origine dipolaire. La largeur supplémentaire, proportionnelle à H_0 , est quant à elle attribuée à des imperfections dans le cristal.

ii) On observe aussi un signal plus large, correspondant donc à une structure moins ordonnée, qui comporte au minimum trois contributions. Les paramètres quadrupolaires ($\nu_Q = 1.78(5)$, $1.85(5)$ et $2.08(5)$ MHz et $\eta \simeq 0$) sont similaires à ceux du signal fin. Puisque la position relative des raies centrales est proportionnelle au champ magnétique¹ (le deuxième ordre du déplacement quadrupolaire est négligeable) la différence de déplacement de ces raies est seulement due au nombre d'environnements magnétiques différents des noyaux ^{23}Na .

La décomposition en deux contributions du signal ^{23}Na est corroborée par la RMN du ^{59}Co . Le spectre ^{59}Co se compose des sept raies attendues (spin $I = \frac{7}{2}$), séparées par $\nu_Q = 0.68(2)$ MHz (fig 5.2). La largeur à mi-hauteur de la raie centrale, pratiquement indépendante de la température, est de 16 kHz à 14.3 Tesla et 100 K. Cet élargissement est aussi en grande partie d'origine dipolaire puisque le calcul théorique nous donne dans le cas du ^{59}Co une largeur dipolaire de l'ordre de 6.21 kHz. Ceci indique un site unique de Co, situé lui aussi dans une structure cristallographique et électronique très bien définie. La valeur du paramètre d'asymétrie $\eta=0$ indique une symétrie axiale. En plus de ce signal, le spectre ^{59}Co montre aussi une contribution large avec un déplacement plus important, qui rappelle le signal ^{59}Co dans $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$ (insert figure 5.2). Cependant, la faible intensité de ce signal et son élargissement important nous ont empêchés de réaliser son étude.

¹Résultats expérimentaux non-présentés ici.

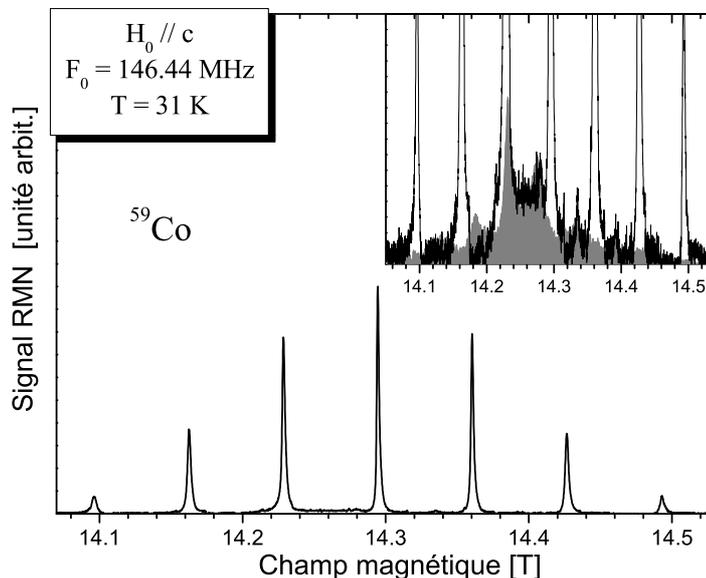


FIG. 5.2 – Spectre RMN ^{59}Co montrant, comme pour ^{23}Na , la présence de signaux fins et de signaux larges. Insert : détail du signal large. Le remplissage gris est le spectre RMN ^{59}Co dans un monocristal $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$.

5.2 Correction de champ démagnétisant

Avant de présenter les mesures de déplacements hyperfins il est important de noter qu'on ne peut pas les extraire directement de l'étude des spectres en fonction de la température. Il existe en effet, dans les cas de nos monocristaux, une complication non-négligeable due au phénomène de champ démagnétisant. Le fait d'introduire un échantillon de forme quelconque dans un champ magnétique engendre un effet parasite que l'on appelle champ démagnétisant. L'intensité de cet effet est fonction de la géométrie et de l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique. Nous avons donc voulu connaître l'ordre de grandeur de cet effet afin d'évaluer les éventuelles corrections à apporter aux mesures.

Origine du champ démagnétisant

Lorsque l'on introduit de la matière aimantée dans un champ externe \vec{H}_0 , le champ au sein de la matière est modifié. On pose : $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_D$, où le champ supplémentaire, \vec{H}_D , est le champ démagnétisant créé par la distribution d'aimantation \vec{M} dans l'échantillon. Il est analogue au champ dépolarisant créé par une distribution surfacique de charges, pour un échantillon placé dans un champ électrique. Ce champ, de part sa nature, s'oppose à l'aimantation et dépend de la forme de l'échantillon.

Le champ démagnétisant est une fonction linéaire de l'aimantation :

$$\vec{H}_D = -\bar{D}\vec{M} \quad (5.3)$$

\bar{D} est le tenseur des coefficients de champ démagnétisant. De façon pratique, nous allons chercher à déterminer les coefficients de champ démagnétisant N_x , N_y et N_z correspondant aux coefficients du tenseur \bar{D} selon les axes x, y et z de l'échantillon. Pour cela nous allons calculer le champ local vu par un atome i au sein d'un échantillon.

Calcul du champ local

Au sein de l'échantillon, un atome i est soumis à un champ \vec{H}_{loc} appelé champ local [Herpin68]. Ce champ est la somme du champ externe \vec{H}_0 et du champ créé par les autres ions au point i , le champ dipolaire \vec{H}_{dip} :

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{dip} = \vec{H}_0 + \sum_j \vec{h}_{ij} \quad (5.4)$$

\vec{h}_{ij} est le champ créé par l'atome j porteur d'un moment magnétique $\vec{\mu}_j$ sur l'atome i . Ce champ dipolaire est donné par :

$$\vec{H}_{dip} = \sum_j \left(\frac{\vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3\vec{r}_{ij}(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (5.5)$$

Afin de calculer ce champ dipolaire, on utilise la méthode de Lorentz. On divise le volume de l'échantillon en deux parties :

- une sphère S_0 centrée sur le noyau i de référence et de rayon R grand devant la distance interatomique.
- le reste de l'échantillon.

On va alors décomposer le champ dipolaire en deux contributions. La première \vec{H}'_{dip} est le champ créé par les moments magnétiques à l'intérieur de la sphère S_0 , et la deuxième \vec{H}''_{dip} est le champ créé par les moments magnétiques présents dans le reste de l'échantillon.

$$\vec{H}_{dip} = \vec{H}'_{dip} + \vec{H}''_{dip} \quad (5.6)$$

\vec{H}'_{dip} est le champ dipolaire que l'on va mesurer typiquement par RMN, nous le nommerons par la suite \vec{H}_{dip} . C'est le deuxième terme \vec{H}''_{dip} qui engendre l'effet parasite de champ démagnétisant dû à la forme de l'échantillon. C'est cette contribution que nous allons calculer.

Pour une distribution uniforme des moments magnétiques et en plaçant \vec{H}_0 selon z , on obtient [White70] :

$$H''_{dip} = M_z \int_V \left(\frac{3z^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right) dV = M_z \int_V \text{div} \left(\frac{\vec{z}}{r^3} \right) dV \quad (5.7)$$

M_z étant la projection selon z de la somme des moments magnétiques, V le volume compris entre la surface de la sphère S_0 et la surface S de l'échantillon. En utilisant le théorème de Green-Ostrogradski, on décompose l'intégrale volumique en une différence d'intégrales surfaciques (surface de la sphère S_0 moins surface de l'échantillon S) :

$$H''_{dip} = M_z \left(\int_{S_0} \frac{\vec{z} \cdot d\vec{S}}{r^3} - \int_S \frac{\vec{z} \cdot d\vec{S}}{r^3} \right) \quad (5.8)$$

$$H''_{dip} = M_z \left(\frac{4\pi}{3} - 4\pi N_z \right) \quad (5.9)$$

Dans cette expression le premier terme est appelé champ de Lorentz et le second correspond au champ démagnétisant, avec le coefficient de champ démagnétisant selon z ($N_x + N_y + N_z = 1$) :

$$N_z = \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{\vec{z} \cdot d\vec{S}}{r^3} \quad (5.10)$$

On a alors le champ local suivant :

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{dip} + \vec{M} \left(\frac{4\pi}{3} - 4\pi N_z \right) \quad (5.11)$$

On remarque donc que, dans le cas d'un échantillon sphérique, pour lequel $N_z = \frac{1}{3}$, le champ démagnétisant est compensé par le champ de Lorentz. Par conséquent, un des moyens d'annuler l'effet parasite du champ démagnétisant consiste à étudier des échantillons de forme sphérique.

Calcul numérique des corrections de champ démagnétisant

Il est difficile de calculer ce champ démagnétisant pour un cas général. Pour certaines géométries, le champ démagnétisant est uniforme comme dans le cas simple d'une sphère, ou d'un ellipsoïde lorsque le champ extérieur est placé selon un des ses axes principaux. On obtient alors dans ce cas les valeurs suivantes des coefficients de champ démagnétisant :

- Sphère : les trois axes sont équivalents, $N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$.
- Ellipsoïde allongé selon z (équivalent à un cylindre) : $N_x = N_y = \frac{1}{2}$ et $N_z \approx 0$.
- Ellipsoïde aplati selon z (équivalent à un disque) : $N_x = N_y \approx 0$ et $N_z \approx 1$.

Dans le cas général, le champ démagnétisant n'est pas uniforme au sein de l'échantillon. Pour estimer les corrections de champ démagnétisant à apporter à nos mesures, nous avons calculé numériquement les 3 coefficients moyens de champ démagnétisant. Le calcul de ces coefficients se fait à l'aide de la formule :

$$N_\alpha = \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{\vec{\alpha} \cdot d\vec{S}}{r^3} \quad (5.12)$$

$\alpha = x, y, z$ et S est la surface de l'échantillon.

Pour les calculs numériques, nous avons modélisé les échantillons sous forme de parallélépipèdes avec les paramètres géométriques suivants : longueur L , largeur l et épaisseur h . Ces paramètres sont sans unité, seul le rapport entre les trois dimensions est important. Pour la géométrie de l'échantillon $\text{Na}_{x \sim 1}\text{CoO}_2$ présenté dans ce chapitre, dont les dimensions typiques sont $4.6\text{mm} \times 3.5\text{mm} \times 0.45\text{mm}$, on obtient les coefficients de champ démagnétisant suivants :

- $N_x = 0.097$
- $N_y = 0.115$
- $N_z = 0.788$

Ces résultats nous permettent déjà de conclure que les corrections de champ démagnétisant à apporter à nos mesures seront importantes quand le champ \vec{H}_0 sera orienté selon l'axe c des échantillons (confondu avec z) et faibles, voire négligeables, dans la direction ab . Nous ne tiendrons compte des corrections de champ démagnétisant à apporter à nos mesures que dans le cas où le champ magnétique est selon l'axe c .

Ordre de grandeur de ces corrections

Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de la correction à effectuer, nous allons calculer le champ démagnétisant quand le champ magnétique est appliqué selon l'axe z :

$$H_D = M_z \left(\frac{4\pi}{3} - 4\pi N_z \right) \quad (5.13)$$

En utilisant la valeur de N_z obtenue précédemment et la courbe d'aimantation (traitée ultérieurement), nous avons estimé le déplacement des raies engendré par le champ démagnétisant². Il est représenté sur la figure 5.3 où le déplacement des noyaux ^{23}Na avant et après correction a été ajouté. Nous verrons par la suite que l'aimantation de notre échantillon comprend plusieurs termes différents qu'il aurait fallu séparer pour déterminer, en toute rigueur, les corrections de champ démagnétisant. Cependant, dans le cas de $\text{Na}_{x \sim 1}\text{CoO}_2$, ces corrections sont très faibles et l'utilisation de l'aimantation totale reste une bonne approximation.

Le déplacement de champ démagnétisant étant négatif, la correction a pour effet d'augmenter la valeur du déplacement des raies. Même si cette correction s'avère négligeable dans le plan perpendiculaire à c , elle peut devenir importante dans la direction parallèle quand on la compare, par exemple, au déplacement moyen des raies ^{23}Na qui est relativement faible (et ce, quelle que soit la concentration).

Les mesures de déplacement des raies RMN présentées dans ce manuscrit comprennent donc systématiquement les corrections de champ démagnétisant dans la direction \vec{H}_0 parallèle à c .

²Le champ démagnétisant étant proportionnel au champ magnétique appliqué il est pratique de l'exprimer sous la forme d'un déplacement.

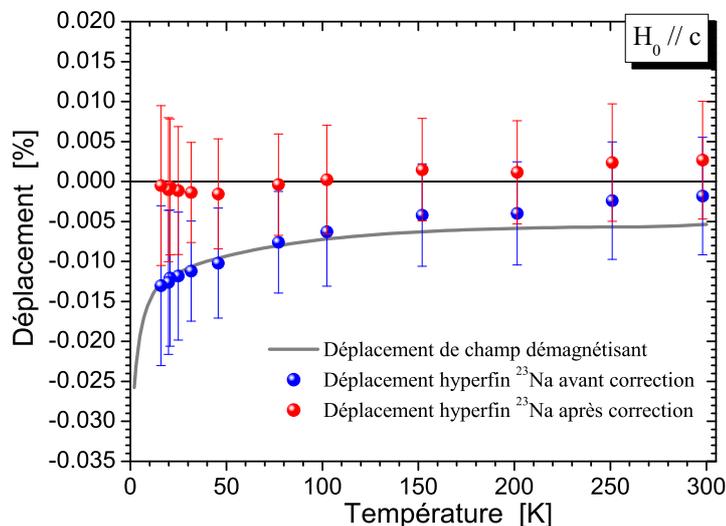


FIG. 5.3 – Déplacements engendrés par le champ démagnétisant et correction des déplacements hyperfins des noyaux ^{23}Na .

5.3 Déplacements hyperfins

Sur la figure 5.4 sont représentés les déplacements des raies RMN en fonction de la température pour les noyaux ^{59}Co et ^{23}Na . Dans le cas du ^{23}Na les déplacements correspondant aux deux contributions différentes sont représentés, $^{23}K_c^{\text{large}}$ et $^{23}K_c^{\text{fin}}$, alors que dans le cas du ^{59}Co seul figure le déplacement du signal fin, $^{59}K_c$.

Le déplacement hyperfin magnétique du ^{23}Na correspondant au site fin est extrêmement faible sur toute la gamme de température, $^{23}K_c^{\text{fin}} < 35$ ppm. Ce signal ^{23}Na correspond exactement à ce à quoi on s'attendait pour la phase Na_1CoO_2 . En effet, contrairement aux autres concentrations, cette phase stoechiométrique est caractérisée par un unique site cristallographique de ^{23}Na [Takahashi03], de symétrie axiale ($\eta=0$), et une occupation supposée de 100 % de Co^{3+} dans l'état bas spin $S=0$ (le champ hyperfin est donc nul). Dans le cas du signal large, en revanche, les déplacements hyperfins magnétiques sont importants et varient fortement avec la température. De plus, toutes ces valeurs $^{23}K_c^{\text{large}}$ sont relativement proches de celles obtenues dans le monocristal $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$. Ces déplacements montrent notamment une dépendance en température de type Curie-Weiss, caractéristique de la susceptibilité de spin pour les échantillons avec $x > 0.6$.

Le déplacement correspondant au site fin ^{59}Co est attribué en totalité à un déplacement orbital indépendant de la température puisque ce site fin doit correspondre à une valence 3+ des noyaux de cobalt. Les valeurs obtenues sont $^{59}K_c^{\text{orb}} = 2.35$ % et $^{59}K_{ab}^{\text{orb}} = 2.11$ %. Des valeurs compatibles, plus particulièrement dans la direction ab , ont été trouvées pour les sites Co^{3+} dans $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ [Mukhamedshin05] et dans

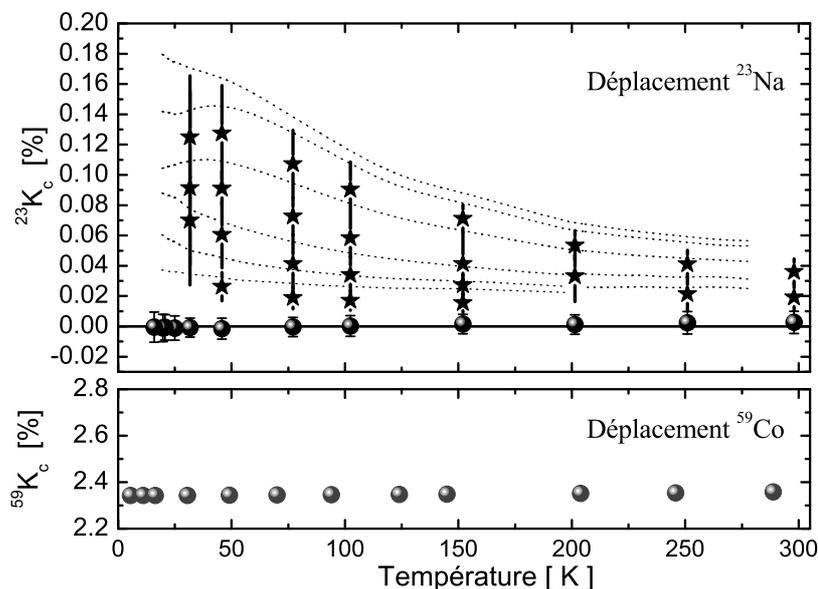


FIG. 5.4 – Haut : Déplacements hyperfins magnétiques des raies RMN du ^{23}Na . Les ronds correspondent au signal fin et les étoiles correspondent au signal large (constitué de plusieurs raies). Les traits verticaux ne sont pas les barres d'erreur mais la largeur à mi-hauteur. Les traits pointillés représentent les valeurs de déplacement pour le ^{23}Na dans $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$. Bas : Déplacement hyperfins magnétiques des raies RMN du ^{59}Co .

Na_1CoO_2 [Lang05] (respectivement $^{59}K_c^{\text{orb}}=2.19\%$, $^{59}K_{ab}^{\text{orb}}=2.10\%$ et $^{59}K_c^{\text{orb}}=2.20\%$, $^{59}K_{ab}^{\text{orb}}=2.12\%$ après correction du choix de la référence).

5.4 Taux de relaxation

Grâce aux mesures des taux de relaxation T_1^{-1} et T_2^{-1} , nous avons pu extraire des informations concernant les fluctuations magnétiques des différents signaux. Ces mesures sont rassemblées sur la figure 5.5. Les comportements des taux de relaxation du signal large de ^{23}Na et des signaux fins de ^{59}Co et ^{23}Na sont très différents. Dans le cas des signaux fins, que ce soit pour le ^{59}Co ou le ^{23}Na , on observe des temps de relaxation T_1 très longs (*i.e.* des taux de relaxation, $\frac{1}{T_1}$, très faibles), supérieurs à 20 s quelle que soit la température. A titre de comparaison les valeurs de T_1 observées dans les échantillons $\text{Na}_{0.80}\text{CoO}_2$ sont de l'ordre de la milliseconde pour les noyaux ^{59}Co et de la centaine de millisecondes pour les noyaux ^{23}Na . Des valeurs aussi importantes de $^{23}T_1$ et $^{59}T_1$ dans Na_1CoO_2 indiquent que le poids spectral des fluctuations magnétiques est quasiment nul à la fréquence de Larmor. Ce résultat est encore une fois en parfait accord avec un isolant non-magnétique, comme attendu pour des Co^{3+} dans l'état bas spin

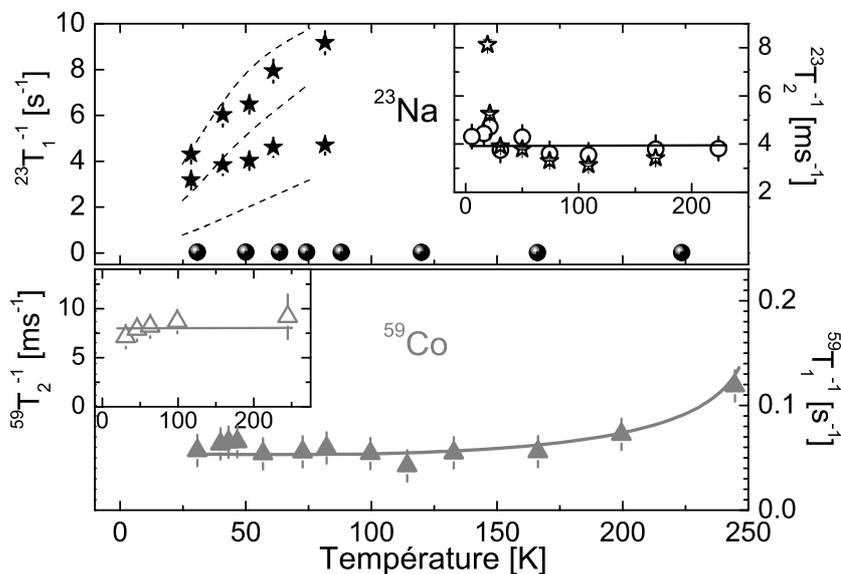


FIG. 5.5 – Haut : mesures T_1^{-1} pour le signal fin ^{23}Na (cercles pleins) et pour le signal large (étoiles pleines). Pour le signal large, T_1 n'a pu être extrait correctement qu'à seulement deux positions sur le spectre, tandis que $^{23}\text{T}_1$ dans $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$ (pointillés) avait pu être mesuré sur trois groupes de raies bien résolus. Insert : T_2^{-1} pour le signal fin ^{23}Na (cercles vides) et le signal large ^{23}Na (étoiles vides). A noter que, par soucis de clarté, les mesures T_2^{-1} pour le signal large ne sont rapportées que pour une seule position (les valeurs de T_2^{-1} sont quasiment identiques sur les deux positions choisies pour les mesures de T_1). Bas : T_1^{-1} et T_2^{-1} (insert) pour le signal fin ^{59}Co . Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

formant la phase Na_1CoO_2 . En effet, la présence de moments magnétiques dans les plans CoO_2 accélérerait notablement la relaxation. Une phase métallique non-magnétique augmenterait aussi la relaxation de façon significative, avec typiquement $T_1^{-1} \propto T$, ce qui est en contradiction avec nos résultats. Il est aussi important de noter que des valeurs de temps de relaxation si importantes ne sont d'ailleurs pas observées dans les échantillons de concentration proche de $x = 0.75$, malgré un nombre important d'ions Co^{3+} . Il s'agit donc bien des propriétés d'une phase spécifique et non pas celles d'un ion Co^{3+} découplé de son environnement. Cet état d'isolant de bande non-magnétique a d'ailleurs été confirmé par une autre étude RMN [Lang05]. Concernant le signal large ^{23}Na , l'amplitude et la dépendance en température du taux de relaxation T_1^{-1} sont très proches de celles mesurées sur les raies ^{23}Na dans le monocristal $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$. Ces résultats sont en accord avec les mesures de déplacement des raies pour attribuer ce signal large à une phase déficiente en ^{23}Na .

Si on s'intéresse maintenant au temps caractéristique T_2 de décroissance de l'écho,

on peut observer que pour les signaux fins de ^{23}Na et de ^{59}Co , il est pratiquement constant sur toute la gamme de température. Par contre, pour le signal large de ^{23}Na , le comportement est totalement différent. Même si à haute température T_2 est proche de la valeur du signal fin, ce n'est plus le cas à plus basse température puisque $\frac{1}{T_2}$ augmente fortement entre 30 K et 20 K. Comme dans le cas des composés de concentration proche de 0.75, que nous traiterons ultérieurement, ceci est une forte indication de la présence d'une transition magnétique. En-dessous de cette température, nous avons d'ailleurs été confrontés aux mêmes problèmes d'oscillation de l'écho de spin pour ce signal large que dans la phase magnétique des échantillons Na_xCoO_2 avec $0.67 \leq x \leq 0.81$ (voir chapitre sur la phase magnétique). L'existence de cette phase magnétique en-dessous $T \simeq 20$ K achève donc de confirmer que ce signal large correspond bien à une phase de composition $x = 0.81$.

5.5 Evaluation et détermination des deux phases

L'intensité du signal ^{23}Na , intégrée sur les valeurs de champ magnétique et renormalisée des effets de temps de relaxation transverse et longitudinal, est proportionnelle au nombre de noyaux présents dans chacune des phases. Ceci nous donne un accès immédiat à la proportion des deux phases dans notre échantillon. Ici, nous avons déterminé un rapport signal large ^{23}Na sur signal fin ^{23}Na de $\frac{1}{6}$. Ce rapport est vérifié à la fois sur les raies centrales et sur les satellites. Ce même résultat, $\frac{1}{6}$, est également obtenu en faisant le rapport des signaux fin et large des noyaux ^{59}Co , confirmant ainsi la fiabilité de l'estimation. A cela il faut ajouter le fait que cette proportion est confirmée par les mesures de susceptibilité réalisées sur cet échantillon à l'aide d'un SQUID (V. Simonet, Laboratoire Louis Néel, Grenoble). En effet les mesures M/H , pour $H||c$ comme pour $H||ab$, peuvent être ajustées à l'aide d'un terme constant de $7.6 \cdot 10^{-5} \text{ emu.mol}^{-1}$ pour $H||c$ (resp. $7 \cdot 10^{-5} \text{ emu.mol}^{-1}$ pour $H||ab$), un terme $\frac{0.003}{T+3.5} \text{ emu.mol}^{-1}$ (resp. $\frac{0.003}{T+3.9} \text{ emu.mol}^{-1}$) correspondant à un taux d'impuretés que nous avons évalué à 0.8%, plus $\frac{1}{7}$ de l'aimantation mesurée dans un monocristal $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$ dans la direction $H||c$ (resp. $H||ab$) (figure 5.6).

Enfin, l'échantillon a été caractérisé par diffraction de Rayons X à l'aide d'un goniomètre de texture Seifer utilisant les radiations $\lambda K\alpha$ du Cu (P. Bordet, Laboratoire de Cristallographie, Grenoble). Le cristal a été monté avec le vecteur de diffusion perpendiculaire au plan du cristal c'est-à-dire parallèle à l'axe c^* . Un balayage θ - 2θ montre un dédoublement marqué des réflexions (00ℓ) autour de $2\theta=17^\circ$ et 34° , indiquant l'existence de deux phases dans le cristal. Les mesures des réflexions $(003)_R$ et $(006)_R$ (maille unitaire rhomboédrique, ou $(002)_H$ et $(004)_H$ la cellule hexagonale correspondante) ont permis de déterminer les paramètres des axes c . Pour la maille rhomboédrique (resp. hexagonale) : $c_1=16.044(5) \text{ \AA}$ (resp. 10.696), pour la phase 1, est identique à la valeur de c dans $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ [Huang04], et $c_2=15.594(5) \text{ \AA}$ (resp. 10.395), pour la phase majoritaire 2, est la valeur trouvée dans Na_1CoO_2 [Takahashi03]. Ainsi, notre monocristal montre une séparation de phases entre les phases $x = 0.8$ et $x = 1$, en accord avec les

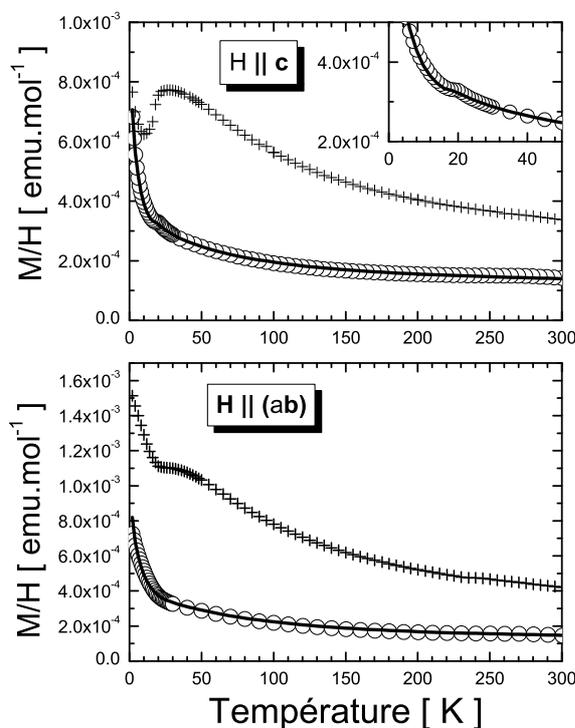


FIG. 5.6 – Mesures de susceptibilité réalisées à l'aide d'un SQUID dans les directions $H||c$ et $H||ab$. Les cercles vides représentent la susceptibilité obtenue dans $\text{Na}_{1-\epsilon}\text{CoO}_2$, les symboles + correspondent à celle obtenu dans un monocristal $\text{Na}_{0.81}\text{CoO}_2$ et les lignes continues représentent l'ajustement des mesures (voir explications dans le texte).

résultats de Huang *et al.* dans $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ [Huang04].

5.6 Discussion sur la séparation de phases pour $x \geq 0.81$

Il est d'abord important de souligner que les deux phases observées ne sont pas dues simplement à des inhomogénéités "triviales", comme des variations de composition en Na le long de la direction de croissance ou une perte graduelle de Na à partir de la surface du cristal. En effet, ceci provoquerait un fort élargissement des raies RMN, contrairement aux deux phases distinctes présentes ici. Notre observation de deux phases bien définies, à laquelle s'ajoute l'absence d'évolution temporelle des résultats de RMN (et de SQUID), prouve que la RMN sonde le volume du monocristal et ainsi qu'elle n'est pas sensible à une possible dégradation de la surface. Ceci n'exclue pas que la déficience en Na puisse résulter en partie de pertes en sodium durant la synthèse du cristal, mais nos mesures révèlent bel et bien l'existence d'une ségrégation de ces lacunes de Na dans notre échantillon.

En fait, plusieurs travaux suggèrent que les composés Na_xCoO_2 tendent à se séparer en phases stables, bien définies, de concentrations en Na différentes [Delmas81, Huang04a, Huang05]. En particulier, les résultats de Huang et collaborateurs suggèrent l'existence d'une lacune de miscibilité entre les phases $x = 0.8 \pm 0.02$ (phase H2) et $x = 1 \pm 0.02$ (phase H3). Ce résultat est d'ailleurs renforcé par une étude de Lee et collaborateurs rapportant l'existence de séparation de phases entre $x = 0.85 \pm 0.02$ et $x = 1 \pm 0.02$ [Lee06]. D'après les auteurs, pour des concentrations intermédiaires, les composés Na_xCoO_2 sont constitués d'une succession de plans CoO_2 conducteurs (correspondant à une concentration $x = 0.85$) et de plans CoO_2 isolants (correspondant à une concentration $x = 1$)³. Une telle séparation de phases, "chimique" ou "électronique" est en complet accord avec les résultats de notre étude.

D'autre part, il est important de noter qu'un phénomène similaire est clairement mis en évidence dans Li_xCoO_2 , qui possède les mêmes couches CoO_2 que Na_xCoO_2 , mais avec une séquence d'empilement des Li différente : les expériences ont démontré que Li_xCoO_2 se sépare en deux phases, l'une riche et l'autre pauvre en Li, sur une large gamme de concentration $0.75 \leq x \leq 0.94$ [Menetrier99]. Des calculs théoriques [Ven98] et le fait que les deux phases ont une structure cristallographique identique (ce qui n'est pas le cas dans les composés au Na) suggère que la séparation de phases n'est pas régie par un ordre des lacunes en Li [Menetrier99]. En raison de la présence d'une transition de phase métal-isolant à $x = 0.95$, c'est la délocalisation électronique qui est proposée comme moteur de la séparation de phases [Menetrier99]. D'après Marianetti et collaborateurs, la transition métal-isolant est, en fait, une transition de Mott concernant la bande d'impuretés liée aux lacunes en Li et le caractère du premier ordre de cette transition expliquerait la séparation de phases électronique [Marianetti04]. La mobilité importante des Li^+ dans ce système permettrait ensuite une séparation de phases chimique globale. Cet élément plaide donc en faveur d'une origine électronique de la séparation de phases. Un autre fait remarquable est que cette séparation de phases est plus claire dans les échantillons Li_xCoO_2 purs que dans ceux dopés en impuretés [Tukamoto97], ce qui indique qu'il s'agit bien d'un phénomène intrinsèque.

Puisque les cobaltates à base de sodium sont très similaires aux Li_xCoO_2 , hormis une mobilité ionique probablement plus faible⁴, on s'attend au même type de comportement dans les Na_xCoO_2 . Quoiqu'il en soit, conclure quant à l'origine chimique ou électronique de la séparation de phases sort du cadre de notre travail, qui montre simplement que les deux existent.

³La proportion respective de ces deux types de plans varie en fonction de la concentration moyenne selon la relation : $x_m = 0.85f + (1 - f)$ où x_m , f et $(1 - f)$ sont respectivement la concentration moyenne, la proportion de plans conducteurs et la proportion de plans isolants.

⁴Le sodium possède un rayon ionique plus important (0.97 Å) que celui du lithium (0.76 Å) ce qui le rend moins mobile.

Chapitre 6

Texture électronique et ionique dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter de manière approfondie les résultats que nous avons obtenus sur les composés $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. Le comportement particulier de cette concentration a pu être dégagé de l'étude de plusieurs cristaux, élaborés par fusion de zone (voir chapitre précédent), donnant des résultats concordants¹. Nous verrons qu'il est ainsi possible de mettre en évidence un comportement des plans de conduction bien différent de celui attendu dans l'image simple où le cobalt adopte des états de valence +3 et +4. Nous présenterons des arguments en faveur de l'existence d'une texture électronique particulière dans les plans CoO_2 . Le terme "texture" rassemble, ici, les différences d'état de charge ou de spin d'un site de cobalt à l'autre et l'arrangement spatial, plus ou moins ordonné, de ces différents états électroniques. Enfin, nous apporterons des preuves de la diffusion de certains ions Na^+ .

6.1 Premier aperçu des résultats de spectroscopie

6.1.1 Identification des sites ^{59}Co

Un spectre RMN des noyaux ^{59}Co , obtenu par balayage du champ magnétique, est représenté sur la figure 6.1. Il a été réalisé dans la direction $H_0||c$, à une température $T = 30$ K et une fréquence $\omega_0 = 146.44$ MHz. Grâce au programme de simulation des spectres RMN et en se basant sur la position des satellites quadrupolaires, il a été possible de reproduire la quasi-totalité de ce spectre ^{59}Co en faisant appel à trois sites de cobalt (seulement 8.5 % de l'intensité totale du spectre restent inexplicables). Même si l'accord avec le spectre expérimental n'est pas parfait au niveau des raies centrales, la simulation reproduit de façon très satisfaisante la position et l'intensité des satellites quadrupolaires. L'écart entre le spectre simulé et le spectre expérimental est vraisem-

¹La largeur des raies RMN peut varier d'un échantillon à l'autre mais cela n'influe pas sur les résultats.

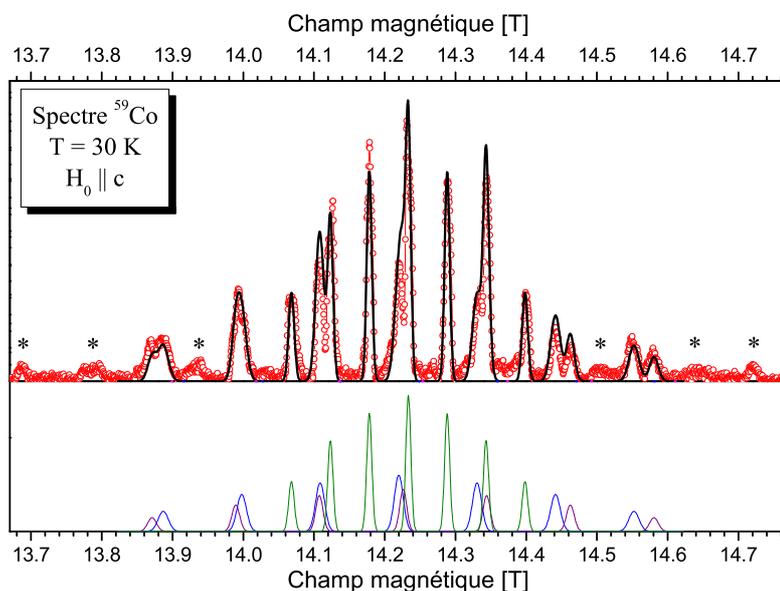


FIG. 6.1 – *Haut* : Spectre ^{59}Co à 146.44 MHz dans la direction $H||c$ avec $\tau = 25 \mu\text{s}$ (symboles rouges) et simulation réalisée à l'aide de trois sites distincts (courbe noire). Les intensités non-nulles notées par des symboles * n'ont pu être expliquées par la simulation. *Bas* : Détail des trois sites utilisés pour simuler le spectre total.

blement lié à un défaut d'ajustement de la largeur des raies centrales : les largeurs de raies ne sont pas arbitraires, elles comprennent un élargissement magnétique, qui concerne toutes les transitions, et un élargissement quadrupolaire qui concerne uniquement les satellites quadrupolaires (l'élargissement quadrupolaire n'affecte la raie centrale qu'au deuxième ordre en perturbation). Ainsi, il est possible d'adapter l'amplitude de la raie centrale par rapport aux satellites en modifiant le rapport des deux largeurs. Cependant, l'intensité des raies d'un spectre expérimental n'est jamais rigoureusement égale à l'intensité théorique. Ceci est d'ailleurs illustré par les intensités des transitions $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$, dans le cas du site correspondant à la simulation verte sur la figure 6.1, qui ne sont pas égales contrairement à ce que prévoit la théorie. Ainsi, en adaptant l'amplitude des raies centrales par rapport aux satellites quadrupolaires, il est tout à fait possible que l'évaluation de l'élargissement soit en partie erronée. Toutefois, il s'agit d'un détail sans conséquence à ce stade de la discussion et il est difficile de faire mieux (il s'agit d'un programme de simulation et non d'ajustement).

Malgré cette approximation sur les largeurs des raies centrales, la simulation nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un site de cobalt de fréquence quadrupolaire $\nu_c = 0.57 \pm 0.01$ MHz et de déplacement $K_c = 2.61 \pm 0.01\%$, et de deux autres sites de fréquences quadrupolaires proches, $\nu_c = 1.215 \pm 0.01$ MHz et $\nu_c = 1.14 \pm 0.01$ MHz, et de déplacements respectifs $K_c = 2.65 \pm 0.03\%$ et $K_c = 2.73 \pm 0.03\%$. A la lumière de ces résultats nous pouvons faire une première remarque importante : la fréquence

quadrupolaire correspondant au site le moins déplacé est très différente de celles des deux autres sites. Elle est aussi proche de la valeur obtenue pour l'unique site de cobalt de la phase Na_1CoO_2 ($\nu_Q = 0.68$ MHz) traitée dans le chapitre 5. Comme ce site correspond à des ions Co^{3+} dans Na_1CoO_2 , il est raisonnable d'attribuer ce site ^{59}Co dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ à des ions Co^{3+} non-magnétiques, d'autant plus qu'il s'agit du site possédant le champ hyperfin le plus faible.

Notons que l'existence d'un champ hyperfin, faible mais non-nul, n'est pas en contradiction avec un site non-magnétique si on fait l'hypothèse qu'il existe un champ hyperfin transféré depuis un ou plusieurs premiers voisins magnétiques. Nous verrons par la suite que d'autres arguments, portant sur la caractéristique isotrope du déplacement orbital et sur la relaxation nucléaire, viendront confirmer le caractère distinctement non-magnétique de ce site. D'ailleurs des observations similaires dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ ont conduit Mukhamedshin et collaborateurs à la même conclusion [Mukhamedshin05]. Une différence toutefois : la valeur de la fréquence quadrupolaire est deux fois plus grande pour leur site Co^{3+} que pour le notre. Les résultats de Ning et Imai suggèrent cependant un très forte variation de ce couplage pour de très faibles variations de x : ils obtiennent $\nu_{ab} = 0.56$ MHz pour le site peu magnétique dans $\text{Na}_{0.72}\text{CoO}_2$ alors que $\nu_{ab} = 0.25$ MHz dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ (on verra dans la suite que $\nu_{ab} \simeq 0.5\nu_c$) [Ning04].

Pour déterminer la dépendance des ces paramètres en fonction de l'orientation, nous avons réalisé un spectre dans la direction $H||ab$. Malheureusement, à cause de l'enchevêtrement des raies dû à la présence de plusieurs sites et à la diminution de l'éclatement quadrupolaire dans la direction $H||ab$ (figure 6.2), nous n'avons pas réussi à faire une interprétation convenable du spectre à l'aide des simulations. Nous avons tout de même réussi à simuler de manière approximative la partie du spectre constituée de raies fines. Pour cela nous avons fait appel à trois sites (insert figure 6.2) dont les paramètres RMN sont relativement proches : $^{59}K = 2.53$ % et $\nu_{ab} = 0.24$ MHz, $^{59}K_{ab} = 2.54$ % et $\nu_{ab} = 0.30$ MHz et enfin $^{59}K_{ab} = 2.63$ % et $\nu_{ab} = 0.31$ MHz. Ces sites possèdent des largeurs de raie et des déplacements faibles qui sont compatibles avec ceux du site 1 dans la direction $H||c$. De plus, leurs fréquences quadrupolaires, ν_{ab} , sont proches de la valeur $\frac{\nu_c}{2} = 0.285$ où ν_c est la fréquence quadrupolaire du site 1 dans la direction $H||c$ ($\frac{\nu_c}{2} = \nu_{ab}$ est un résultat attendu pour un site RMN caractérisé par un paramètre d'asymétrie, η , nul et $\nu_Q = \nu_c$). Ces constatations nous permettent d'associer ces trois sites à un "éclatement" dans la direction $H||ab$ du site 1 ($H||c$). Cet éclatement, dont l'origine nous est inconnue, augmente le nombre de raies fines et s'ajoute à l'existence de sites plus larges, qu'il est difficile de mettre en évidence du fait du recouvrement important des satellites quadrupolaires. Afin de simplifier les spectres, nous avons donc choisi de travailler à "l'angle magique" (figure 6.2 (bas)), qui correspond à l'orientation $\theta = 54.7^\circ$. En effet, quand le champ magnétique extérieur est orienté à l'angle magique, défini par la relation $3\cos^2(\theta) = 1$, les satellites quadrupolaires sont confondus avec la raie centrale (à condition que le paramètre d'asymétrie η soit nul). Ce choix nous permettra ultérieurement de déterminer l'évolution des paramètres RMN en fonction de T pour $H||\alpha \neq c$ (voir partie 6.2.3).

Sur le spectre réalisé à l'angle magique on peut noter l'absence de satellites quadru-

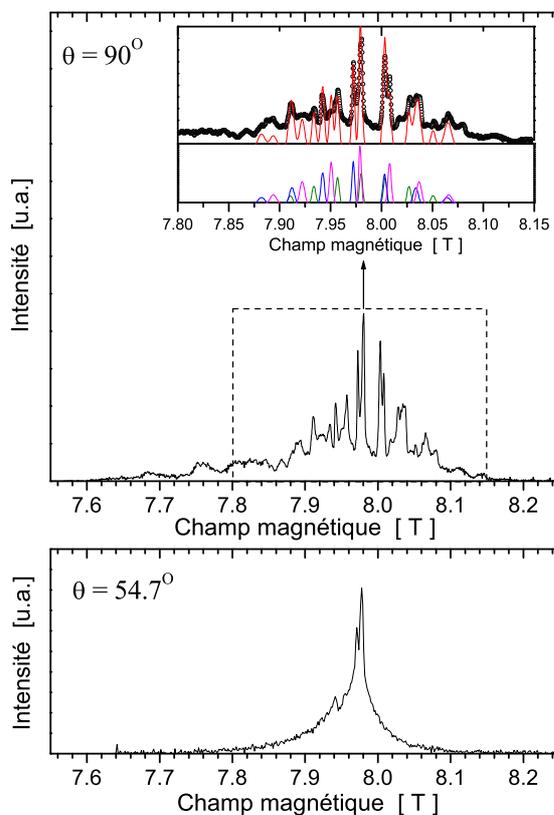


FIG. 6.2 – Spectre ^{59}Co à 82 MHz et 50 K dans la direction $H||ab$ avec $\tau = 60 \mu\text{s}$ (haut) et dans la direction $\theta = 54.7^\circ$ (courbes noires). Insert : Simulation du spectre RMN (courbe rouge) et sites correspondants.

polaires². Cette absence nous indique que, quel que soit le site ^{59}Co , $\eta \simeq 0$ (si $\eta \neq 0$, il n'existe aucun angle permettant d'annuler l'éclatement quadrupolaire). Une symétrie d'ordre trois autour du cobalt expliquerait le caractère axial du gradient du champ électrique $\eta = 0$, néanmoins cette symétrie pourrait être brisée par la répartition non-homogène de la charge sur le cobalt, ainsi que par la répartition des Na^+ et de leurs lacunes (discutées plus loin). Il est important de remarquer que, parmi les trois sites "fins" utilisés lors de la simulation du spectre dans la direction $H||ab$, deux possèdent des valeurs de déplacement très proches. Il est donc très difficile de les différencier sans utiliser la position des satellites quadrupolaires. Par conséquent, dans l'orientation à l'angle magique, pour laquelle nous ne disposons pas de ces satellites, nous ne parlerons que de deux sites "fins".

Les différences de déplacement entre les raies seront traitées en détail ultérieure-

²La "queue" de signal visible à bas champ correspond à la raie centrale d'un site ^{59}Co possédant un T_2 très court. Les différents sites mis en évidence dans l'orientation à l'angle magique seront traités en détail ultérieurement.

ment mais elles nous permettent déjà de faire une première constatation : les trois sites identifiés dans la direction c (à ne pas confondre avec les trois sites "fins" identifiés dans la direction $H||ab$) se distinguent du point de vue de la distribution de charge environnante (ν_Q) mais aussi du point de vue magnétique. Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'il n'existait qu'un seul site cristallographique pour les ions cobalt. Il est donc clair que les divers environnements magnétiques ressentis par les noyaux ^{59}Co ne peuvent être imputés qu'à une distribution de l'aimantation locale dans les plans CoO_2^3 . Cette variation de la densité de spin sur le site de cobalt pourrait être la conséquence d'une répartition non-homogène de la densité de charge (ions Co^{3+} et Co^{4+} , par exemple), ce qui expliquerait l'existence de plusieurs valeurs de gradient de champ électrique (en partie seulement car la répartition des ions Na^+ et des lacunes dans les plans cationiques contribue aussi au gradient de champ électrique au site de cobalt).

6.1.2 Identification des sites ^{23}Na

Si on s'intéresse maintenant au spectre des noyaux ^{23}Na de la figure 6.3, réalisé à 50 K et à 79.96 MHz, on peut observer que la partie centrale du spectre est formée de trois groupes de raies bien séparés. Une analyse plus en détail permet de déterminer que le premier groupe, par ordre décroissant de champ magnétique, est constitué de trois raies, le deuxième groupe de deux et le troisième d'une raie unique.

Site ^{23}Na	K_c [%]	ν_c [MHz]
1	0.098 ± 0.004	1.88 ± 0.005
2	0.106 ± 0.004	1.93 ± 0.05
3	0.114 ± 0.004	1.90 ± 0.05
4	0.145 ± 0.004	1.93 ± 0.05
5	0.155 ± 0.004	1.95 ± 0.05
6	0.187 ± 0.002	1.90 ± 0.02

TAB. 6.1 – *Déplacements hyperfins et fréquences quadrupolaires correspondant aux sites utilisés lors de la simulation représentée sur la figure 6.3.*

La simulation du spectre expérimental a donc été réalisée à l'aide de six sites RMN distincts et nous a permis d'extraire les couples de paramètres rassemblés dans le tableau 6.1. Il faut noter que les sites sont classés par ordre croissant de déplacement, ce qui correspond à l'ordre décroissant de champ magnétique. Si on analyse les couples de valeurs (K_c, ν_Q) des six sites, on peut observer une importante disparité des valeurs de déplacement ($\Delta^{max} K_c \simeq 50\%$). Cette distribution de ^{23}K s'accompagne aussi d'une variation de la fréquence quadrupolaire, mais dans une bien moindre mesure ($\Delta\nu_Q < 8\%$). Toutes ces valeurs de fréquence quadrupolaire sont proches de celle obtenue dans

³Une répartition homogène de l'aimantation dans ces plans impliquerait l'existence d'un seul type d'environnement magnétique.

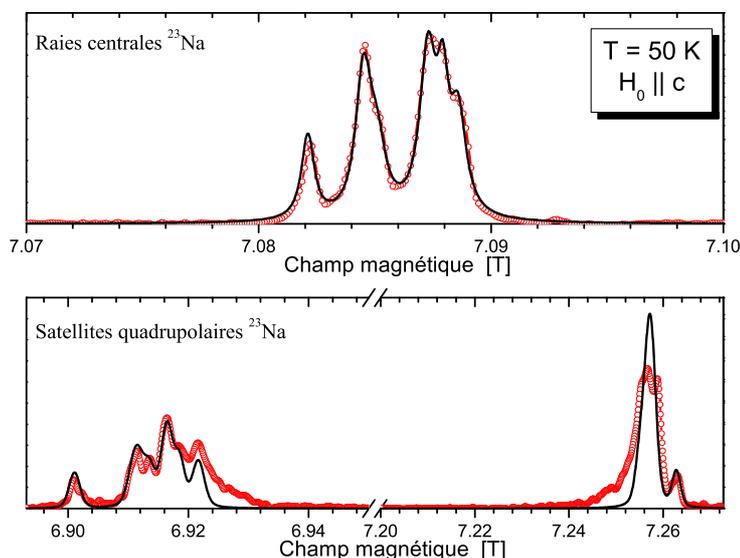


FIG. 6.3 – *Haut* : Spectre en fonction du champ magnétique ($\tau = 15 \mu\text{s}$) correspondant aux raies centrales ^{23}Na dans la direction $H \parallel c$ (symboles rouges) et simulation réalisée à l'aide de six sites distincts (courbe noire). *Bas* : Satellites quadrupolaires et simulation correspondante.

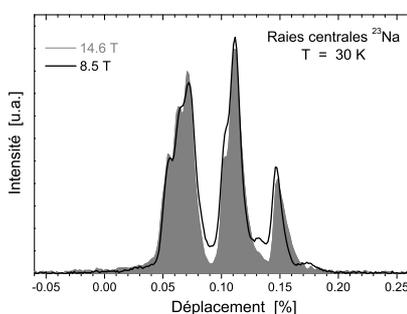


FIG. 6.4 – *Raies centrales* ^{23}Na obtenus à 8.5 T (courbe noire) et 14.6 T (remplissage gris).

Na_1CoO_2 (1.94 MHz). Ainsi, à l'image des noyaux ^{59}Co , différents environnements magnétiques et électriques différencient les noyaux de sodium.

Cristallographiquement, il n'existe que deux sites possibles pour Na : le site Na1, à la verticale d'un ion cobalt, et le site Na2, au centre de la projection du triangle formé par les trois ions cobalt du plan supérieur. Le champ hyperfin transféré du site du cobalt au noyau ^{23}Na doit donc être différent pour ces deux sites. Si la répartition des moments magnétiques dans les plans de cobalt était homogène nous nous attendrions à deux sites de sodium magnétiquement distincts. L'observation de six déplacements hyper-

fins magnétiques différents suggère donc l'existence d'une distribution de l'aimantation locale au site du cobalt. Notons enfin que les différences de déplacements hyperfins magnétiques permettent à elles seules de distinguer les différentes raies centrales, puisque les spectres à 8.5 T et 14 T sont identiques (figure 6.4).

6.2 Evolution des spectres ^{59}Co et ^{23}Na en fonction de la température

La dépendance en température des paramètres RMN est une source d'information particulièrement riche. Par l'intermédiaire de l'évolution des spectres en fonction de T , nous allons essayer d'évaluer le magnétisme correspondant aux différents sites de cobalt.

6.2.1 Forme générale des raies centrales ^{59}Co et ^{23}Na

La figure 6.5 montre les spectres typiques des raies centrales ^{23}Na et ^{59}Co ainsi que leur ajustement à 40 K. Ce dernier a été obtenu grâce au module PFM⁴ d'Origin, un programme de traitement de données, en considérant six raies dans le cas du sodium et trois raies dans le cas du cobalt. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, le spectre ^{59}Co est composé d'une raie relativement fine et peu déplacée (site Co^{3+}), et de deux raies plus larges et plus déplacées. La partie gauche de la figure 6.6 présente la dépendance en température de ce spectre.

Quand on diminue la température, la variation des spectres semble relativement continue pour les deux noyaux jusqu'à environ 35 K. En-dessous de cette température, le comportement des deux noyaux diffère sensiblement. Si l'évolution des noyaux de sodium paraît toujours continue, on note un fort élargissement des raies centrales du cobalt (figure 6.7) ainsi qu'une importante diminution de leur intensité. Nous verrons plus tard que ce comportement traduit la présence d'une transition magnétique à basse température. De la température ambiante jusqu'à 35 K, la forme du spectre ^{59}Co est affectée par la dépendance en température des largeurs de raie et du temps de relaxation spin-spin, T_2 . En effet, en augmentant la température, T_2 se raccourcit bien plus dans le cas des raies larges (2 et 3), ce qui a pour effet de favoriser le signal de la raie fine (1). Une fois renormalisée de ce facteur (les mesures de T_2 seront présentées à la fin de ce chapitre), la proportion relative des signaux (intensités intégrées sur la largeur en fréquence) est globalement conservée sur toute la gamme de température, comme le montre la figure 6.7 (bas). En conséquence, quand on diminue T jusqu'à 35 K, le signal fin ne disparaît pas au profit des signaux larges, mais s'élargit simplement de façon plus importante -figure 6.7 (haut).

Enfin, il faut signaler que, dans la suite, nous comparerons nos données essentiellement avec celles de Mukhamedshin et collaborateurs [Mukhamedshin05] dans

⁴Peak Fitting Module

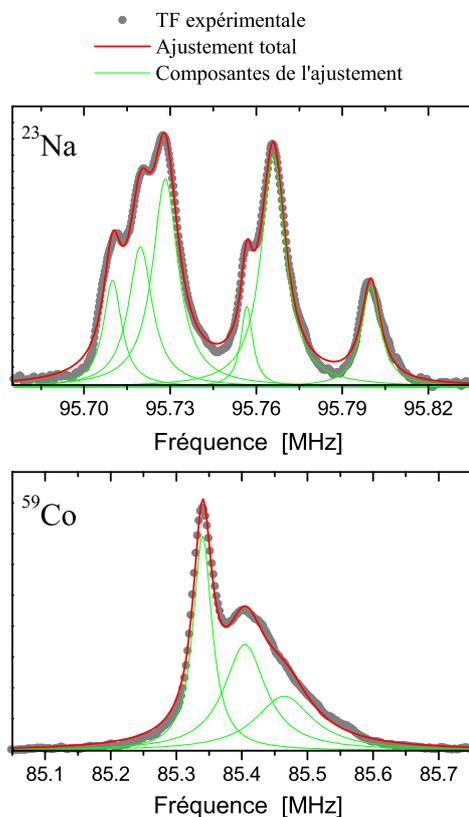


FIG. 6.5 – Raies centrales des noyaux ^{59}Co et ^{23}Na réalisés à environ 40 K ($H_0||c$) et ajustements correspondants.

$\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$, car ce sont, de loin, les plus proches des nôtres en ce qui concerne le nombre de sites ^{59}Co et leurs caractéristiques. Cela n'exclue pas certaines différences, qui seront discutées, mais les autres études RMN pour une concentration proche de $x = 0.7$ sont incompatibles avec nos résultats (nombre de sites, signes des couplages hyperfins...) [Ray99, Carreta04, Gavilano06]. Les résultats de Ning et Imai ($x = 0.72$ et $x = 0.75$) [Ning04], quant à eux, sont au moins partiellement compatibles avec les nôtres, mais il est impossible d'affirmer un total accord car leur analyse et leur interprétation semblent incomplètes.

Nous pouvons déjà à ce stade avancer deux conclusions extrêmement importantes pour la physique de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$:

1) Il existe plusieurs sites de cobalt magnétiquement distincts. On n'est donc pas en présence d'un système à valence moyenne $\text{Co}^{3.25+}$.

2) Les sites non magnétiques Co^{3+} représentent environ 27 % du nombre de sites total. Ceci semble donc invalider une description en termes de mélange d'ions Co^{3+} et Co^{4+} , puisque à $x = 0.75$ le nombre de Co^{3+} devrait être de 75 %.

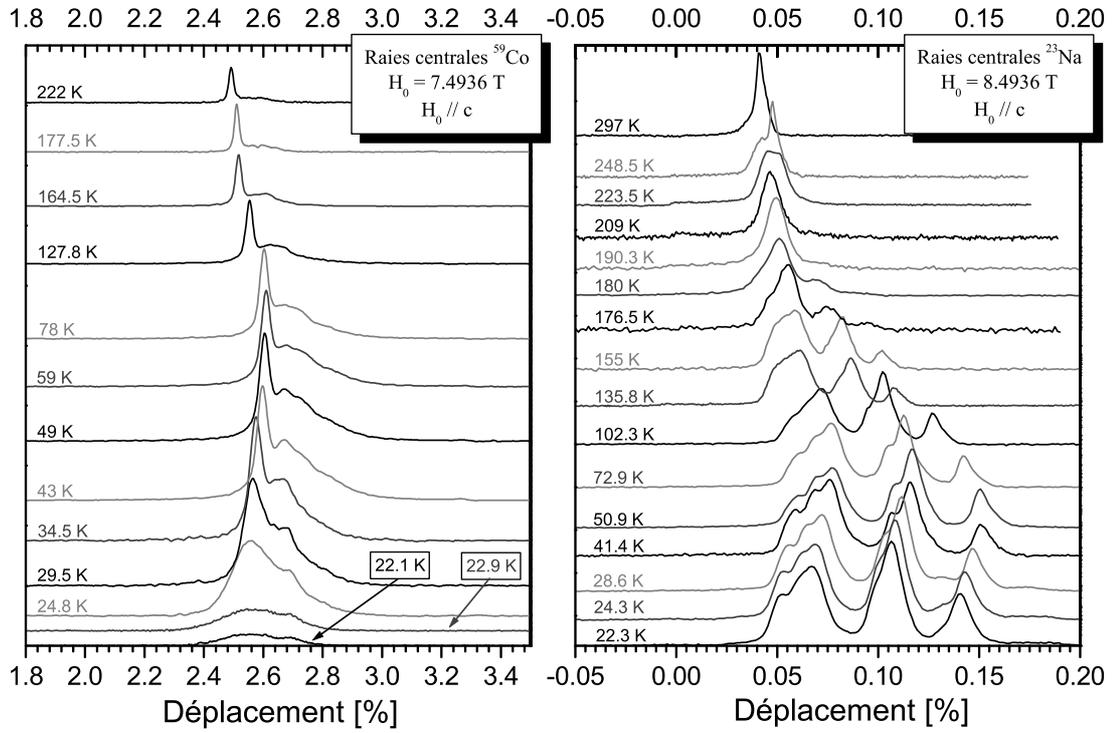


FIG. 6.6 – Raies centrales des noyaux ^{59}Co ($\tau = 10 \mu\text{s}$) et ^{23}Na ($\tau = 25 \mu\text{s}$) en fonction de la température. Note : pour une meilleure lisibilité nous n'avons sélectionné qu'une partie de nos mesures.

6.2.2 Comparaison qualitative des déplacements de ^{59}Co et ^{23}Na

Intéressons nous maintenant à la variation en température du déplacement de chacune des raies centrales. Cette variation, obtenue en réalisant l'ajustement des spectres à chaque température, est représentée sur la figure 6.8.

Pour les deux noyaux, elle semble respecter une loi de type Curie-Weiss, ce qui est compatible avec les mesures de susceptibilité. La première remarque que l'on peut faire sur les noyaux de sodium c'est que les valeurs de déplacements sont les mêmes dans les directions ab et c . Cette caractéristique n'est pas étonnante puisque, via le champ hyperfin transféré, la polarisation du noyau de sodium est de type s . Nous verrons dans la section suivante que ce n'est pas le cas des noyaux de cobalt dont les déplacements sont anisotropes. La deuxième remarque que l'on peut faire sur les ^{23}Na concerne l'éclatement des raies centrales, visible à une température proche de 180 K. En-dessous de cette température les spectres RMN sont constitués de six raies, puis d'une seule entre 220 K et 190 K et enfin de 2 raies, pratiquement confondues, entre 220 K et 300 K. Ce phénomène peut s'interpréter comme une disparition de

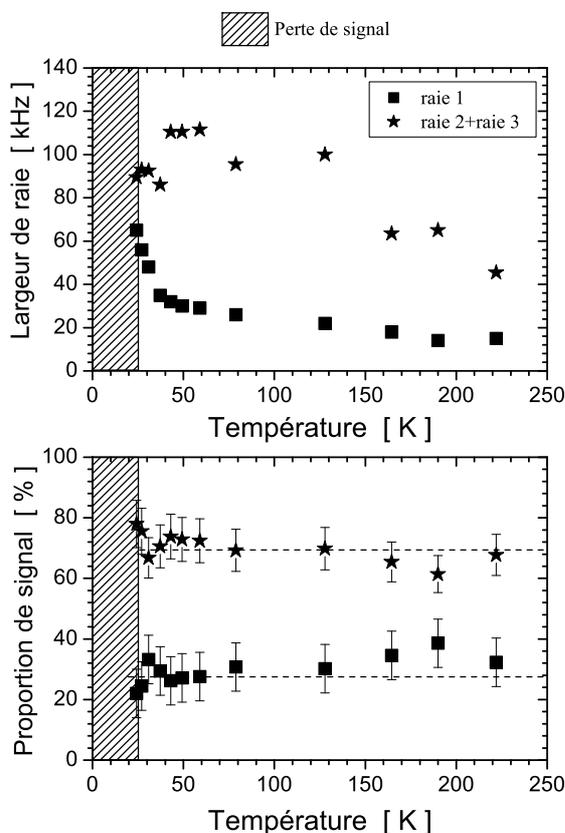


FIG. 6.7 – *Haut* : Evolution de la largeur de raie des sites ^{59}Co en fonction de la température pour la raie 1 (carrés) et pour la largeur moyenne des raies 2 et 3 (étoiles). *Bas* : Evolution de la proportion de signal RMN correspondant à la raie 1 et aux raies 2 et 3 en fonction de la température (les proportions des raies 2 et 3 ont été sommées). *Note* : Ces proportions ont été renormalisées pour tenir compte des effets de T_2 .

structure fine due au mouvement des Na : si un système possède deux fréquences de résonance situées en $w + \delta$ et $w - \delta$ et saute de l'une à l'autre dans un temps caractéristique moyen $\tau = 1/\Omega$, alors le spectre expérimental est constitué d'une raie unique centrée en w pour $\Omega^2 \gg \delta^2$ et de deux raies centrées en $w + \delta$ et $w - \delta$ pour $\Omega^2 \ll \delta^2$ [Abragam61]. Ainsi, au-dessus de 180 K, la fréquence de saut d'un ion sodium d'un site à un autre site de champ hyperfin différent est probablement très grande devant l'écart entre les fréquences de résonance correspondantes, ce qui a pour effet de moyenniser le signal ^{23}Na sur les différents environnements magnétiques : le nombre de raies se réduit alors à deux (probablement les deux sites Na1 et Na2, qui doivent avoir des couplages hyperfins différents). En-dessous de 180 K, tout ou partie des ^{23}Na ne voit plus qu'un seul environnement magnétique dans l'intervalle de temps τ , soit parce que le mouvement s'est ralenti (la fréquence de saut Ω devient très inférieure à l'écart

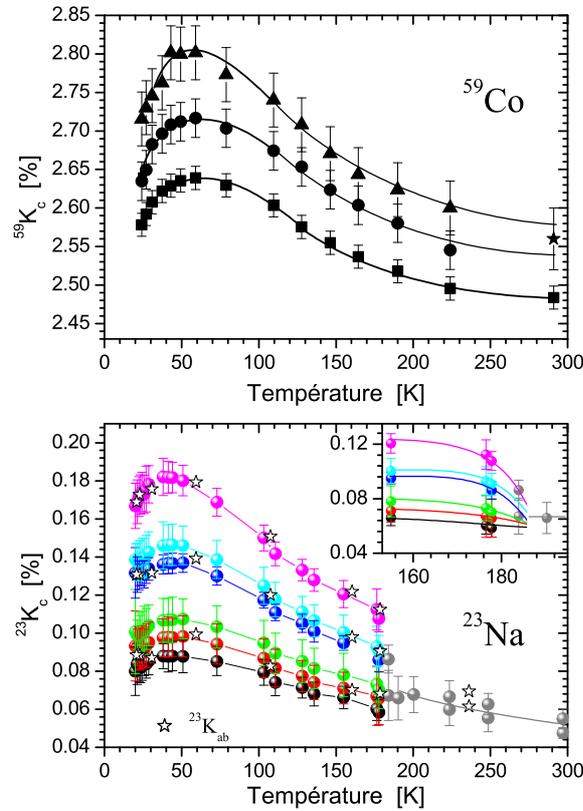


FIG. 6.8 – Déplacements hyperfins des raies de ^{59}Co et ^{23}Na pour $H||c$. Pour les noyaux de sodium, les déplacements hyperfins moyens dans la direction parallèle à (ab) des trois groupes de raies centrales ont été ajoutés (étoiles). Les courbes continues sont des guides à l'œil. Insert : Agrandissement de la zone correspondant à un éclatement des raies de sodium (voir texte).

δ), soit parce que le mouvement a changé de nature et que les Na^+ ne sautent plus qu'entre sites caractérisés par un champ hyperfin identique.

Cette hypothèse de "température de gel" du mouvement ionique a, en fait, déjà été avancée dans une étude RMN du ^7Li dans les composés Li_xCoO_2 . Une étude de diffusion des ions lithium rapportée par Nakamura et collaborateurs trouve qu'en-dessous d'une certaine température, appelée T_{MN} , il n'y a plus de mouvement des ions lithium, ce qui entraîne expérimentalement un élargissement des raies RMN [Nakamura06]. Les températures de gel observées sont les suivantes : 100 K dans le composé $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$, 300 K dans $\text{Li}_{0.8}\text{CoO}_2$ et 380 K dans LiCoO_2 . Il est donc raisonnable d'assimiler la température d'éclatement des raies RMN ($T \simeq 180\text{ K}$), que nous rapportons pour $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, à une température de gel du mouvement des ions sodium. Cette hypothèse nous permettra d'ailleurs d'interpréter en partie les mesures de taux de relaxation spin-réseau $^{23}\text{T}_1^{-1}$.

Enfin, il est important de noter que cette modification du spectre ^{23}Na , due vraisemblablement à un mécanisme de diffusion des sodium au sein des couches cationiques, ne s'accompagne d'aucune modification du signal ^{59}Co . Cette observation n'est pas anodine si l'on considère l'hypothèse suggérée par Marianetti et Kotliar selon laquelle les ions sodium seraient, à fort dopage, à l'origine du caractère "plus localisé" de la charge sur certains sites de cobalt [Marianetti06]. Une densité électronique non-uniforme, corrélée à la distribution des Na^+ , expliquerait, selon ces auteurs, les sites RMN des noyaux ^{59}Co observés dans $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. Ici, nous pouvons affirmer que ces différents sites ^{59}Co existent alors que les ions Na sont encore mobiles, ou en tous les cas une partie d'entre eux. Ceci implique que leur existence n'est pas reliée à la position des Na, ou que le mouvement de ceux-ci a suffisamment peu d'influence pour ne pas induire de moyenne temporelle du champ hyperfin et du gradient de champ électrique au site du cobalt.

6.2.3 Couplages hyperfins de ^{23}Na et susceptibilité de Van-Vleck

Dans le chapitre consacré à la RMN, nous avons introduit une relation de proportionnalité entre le déplacement hyperfin des raies et la susceptibilité de spin. Quand le champ magnétique extérieur est orienté suivant la direction $H_0||c$, cette relation s'écrit :

$$K_c(T) = \frac{A_c}{|g_c| \mu_B \mathcal{N}_A} \chi_c(T), \quad (6.1)$$

où K_c est le déplacement dans la direction c (sans dimension), $\mathcal{N}_A = 6.02217 \cdot 10^{23}$ mole $^{-1}$, $\mu_B = 9.2741 \cdot 10^{-21}$ erg.G $^{-1}$, g_c est supposé égal à deux et $\chi_c(T)$ est la susceptibilité dans la direction c en emu.mole $^{-1}$. Dans le cas présent, cette analyse n'est pas vraiment rigoureuse puisque nous savons que l'aimantation locale n'est pas homogène dans les plans CoO_2 . L'utilisation de l'aimantation macroscopique dans notre analyse aura donc pour effet d'intégrer les différences d'aimantation locale aux constantes de couplage hyperfin.

La figure 6.9 (haut) montre les déplacements hyperfins des raies de sodium en fonction de la susceptibilité magnétique, avec la température comme paramètre implicite. Ces représentations sont linéaires et leurs pentes permettent d'obtenir la valeur de la constante de couplage hyperfin pour chacun des sites ^{23}Na . Les résultats de l'ajustement linéaire de ces droites sont rassemblés dans le tableau 6.2. Les constantes de couplage hyperfin sont très distribuées ($\Delta^{23}A_c^{max} > 60\%$) et indiquent une modification conséquente de l'environnement magnétique des noyaux de sodium d'un site à l'autre. On peut aussi remarquer que les valeurs de $^{23}A_c$ que nous venons d'obtenir sont en majorité plus importantes que la valeur moyenne annoncée dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ ($7.45 \text{ kG} \cdot \mu_B^{-1}$) [Mukhamedshin04].

Une autre information importante que l'on peut tirer de ces ajustements linéaires concerne la partie indépendante de T de la susceptibilité. Si on trace les déplacements

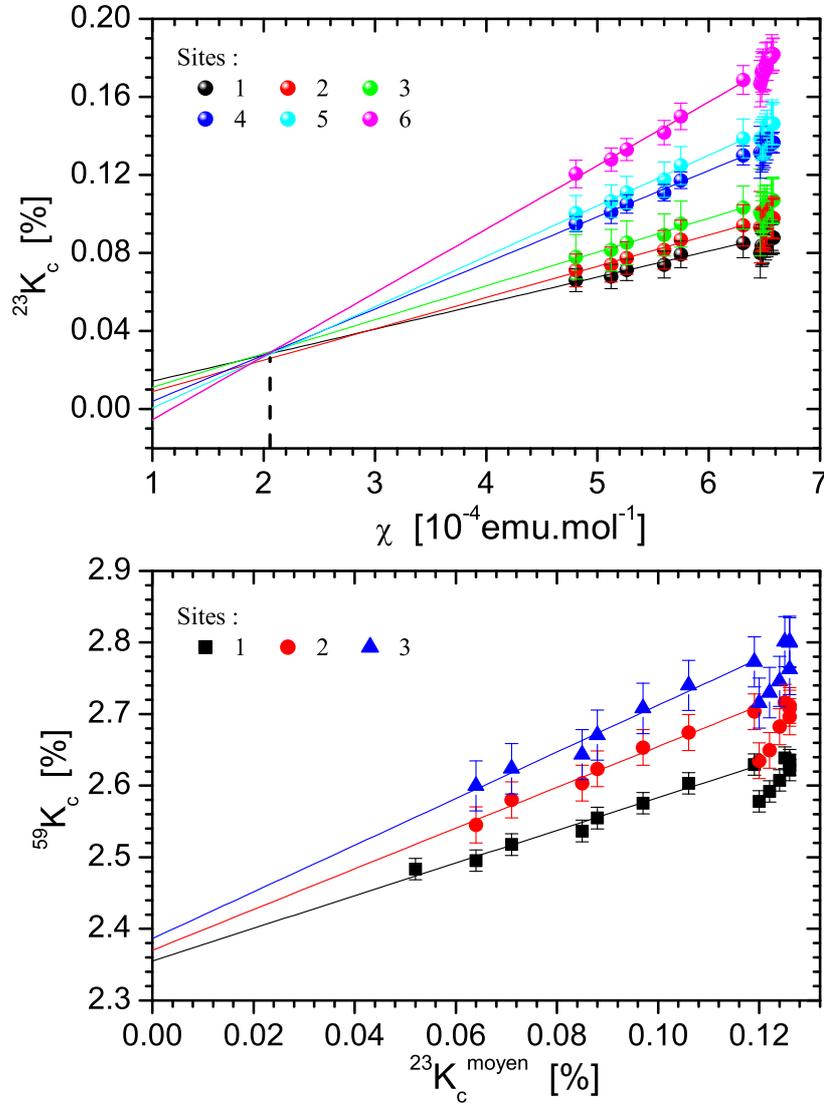


FIG. 6.9 – Déplacements hyperfins des raies de ^{59}Co et ^{23}Na dans la direction c en fonction de la susceptibilité magnétique et ajustements linéaires associés (traits continus).

des différents sites de sodium, chacun multiplié par une constante ajustée, il est possible de les superposer (figure non-représentée). Cette caractéristique indique que les différents déplacements des raies de sodium sont proportionnels. Autrement dit, quels que soient les sites i et j : $^{23}K_c^i = \alpha^{i,j} {}^{23}K_c^j$ avec $^{23}K_c^i = {}^{23}A_c^i \chi^{spin}$ et $^{23}K_c^j = {}^{23}A_c^j \chi^{spin}$. Puisque les constantes de couplage sont différentes, $^{23}K_c^i$ et $^{23}K_c^j$ ne sont égaux que dans le cas où χ^{spin} est nulle. Sur la figure 6.9, les droites représentées sont des ajustements linéaires de la forme : $^{23}K_c^i(T) = a_i \chi_c(T) + b_i$ où $\chi = \chi_c^{spin}(T) + \chi_c^0$. D'après la condition

Site ^{23}Na	$^{23}A_c$ [$\text{kG} \cdot \mu_B^{-1}$]
1	7.4 ± 0.6
2	9.0 ± 0.6
3	9.7 ± 0.6
4	13.2 ± 0.6
5	14.5 ± 0.7
6	18.2 ± 0.9
moyen	12.2 ± 0.4

TAB. 6.2 – Constantes de couplage hyperfin du ^{23}Na tirées des ajustements linéaires de la figure 6.9. Le site "moyen" est défini comme la moyenne des déplacements des différentes raies.

d'égalité des déplacements énoncée ci-dessus, les droites correspondant aux différents sites ^{23}Na se croisent en un point où $\chi_c = \chi_c^0$. Dans notre cas, le point d'intersection de ces différentes droites, correspondant à la partie indépendante de T de la susceptibilité, est : $\chi_c^0 \simeq 2 \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$. Il est possible d'appliquer la même procédure en traçant les déplacements des raies de sodium en fonction de la susceptibilité dans la direction ab . On obtient alors : $\chi_{ab}^0 \simeq 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$. La partie indépendante de T de la susceptibilité contient à priori deux termes : la réponse diamagnétique des électrons de cœur, χ^{dia} , qui est théoriquement estimée à $-0.31 \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$ dans le cas du cobalt métallique [Carter77] et expérimentalement à $-0.35 \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$ dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ [Mukhamedshin05] et la contribution orbitale, dite susceptibilité de Van Vleck, χ^{orb} . En retranchant à χ^0 la valeur de χ^{dia} obtenue dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$, on obtient finalement : $\chi_c^{orb} = 2.35 \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$ et $\chi_{ab}^{orb} = 3.05 \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$, en accord remarquable avec [Mukhamedshin05] (2.3 et $3.1 \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$).

Des informations sur la susceptibilité de Van-Vleck peuvent aussi être tirées de la mesure de la contribution orbitale au déplacement hyperfin du ^{59}Co , puisque les deux quantités sont liées par la relation :

$$K_i^{orb} = 2 \frac{\langle r^{-3} \rangle_i}{\mathcal{N}_A} \chi_i^{orb}, \quad (6.2)$$

où la moyenne de r^{-3} est prise sur une orbitale $3d$. Les valeurs de $\langle r^{-3} \rangle$ sont calculées dans l'approximation de Hartree-Fock pour un ion libre (6.7 u.a. pour Co^{3+} et 7.42 u.a. pour Co^{4+} , où u.a. désigne le système d'unité atomique) et doivent être corrigées d'un facteur de réduction compris entre 0.5 et 1 dans le cas des solides [Kamimura66]. Ce dernier est généralement fixé à 0.75 par l'expérimentateur. En conséquence, nous allons d'abord décrire la détermination de $^{59}K^{orb}$ à partir de nos mesures, avant de discuter les valeurs de χ^{orb} que nous venons d'extraire.

6.2.4 Couplages hyperfins et déplacement orbital de ^{59}Co

Orientation $H_0||c$

Puisque ^{23}K ne dépend que de χ^{spin} , en réalisant des ajustements linéaires des représentations $^{59}K = f(^{23}K)$, on a accès, pour chaque site i , à la constante de couplage hyperfin $^{59}A_c^i$ et à la partie indépendante de T du déplacement $^{59}K_c^{0,i}$.

Pour tracer les représentations $^{59}K = f(^{23}K)$ nous avons utilisé le déplacement moyen des raies de sodium comme indiqué sur la figure 6.9 (bas). Les valeurs des constantes de couplage et des déplacement orbitaux sont rassemblées dans le tableau 6.5. Ces valeurs sont difficiles à comparer avec celles présentes dans la littérature étant donné le manque d'études RMN pour la composition spécifique $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ et la disparité des valeurs annoncées pour d'autres concentrations (notamment pour les composés supraconducteurs, pour lesquels on notera aussi que les études les plus récentes ont détecté une anisotropie dans le plan ab [Michioka06, Kato06]). Les valeurs que nous avons déterminées sont cependant proches de celles obtenues dans $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (tableaux 6.4 et 6.3) et dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$, exception faite du signal possédant un faible déplacement orbital et une constante hyperfine très importante (site Co3). Nous reviendrons sur ce point dans la discussion, un peu plus loin.

Le lecteur aura sans doute noté sur la figure 6.9 un changement drastique de régime aux grandes valeurs de K_c , particulièrement visible pour ^{59}Co . La constante de proportionnalité entre ^{59}K et ^{23}K semble changer brutalement. Il est difficile d'émettre un avis sur ce phénomène car à l'approche de la transition magnétique nous perdons un certain nombre de noyaux de ^{59}Co (leur relaxation devient trop rapide). Il pourrait pourtant s'agir d'un changement de la structure électronique (plus probable qu'un déplacement d'atomes) à l'approche de la transition, par exemple une réorganisation des charges sous la forme d'une mise en ordre orbitale.

Orientation à l'angle magique

Déterminer l'anisotropie des constantes hyperfines et du déplacement orbital des noyaux ^{59}Co dans nos échantillons $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ s'est révélé assez difficile car comme nous l'avons déjà vu au début de ce chapitre, seuls les spectres $H||c$ sont bien résolus et facilement analysables.

L'étude du signal du ^{59}Co dans la direction ab a permis de mettre en évidence l'existence d'un signal possédant un temps de relaxation T_2 très court (figure 6.10a). Pour caractériser ce signal de façon optimale nous avons réalisé un spectre avec une séparation entre les impulsions $\frac{\pi}{2}$ et π de lecture $\tau = 9 \mu\text{s}$ et un spectre avec $\tau = 60 \mu\text{s}$ (figure 6.10a). L'utilisation d'un τ de $60 \mu\text{s}$ permet de favoriser le signal ayant un T_2 long. Pour déterminer le signal ayant un temps de relaxation plus court il suffit alors de retrancher le spectre obtenu avec $\tau = 60 \mu\text{s}$ à celui obtenu avec $\tau = 9 \mu\text{s}$ (figure 6.10b). Le profil complexe du spectre expérimental après soustraction reste difficile à interpréter, essentiellement à cause de la superposition d'au moins deux raies centrales et de satellites quadrupolaires vraisemblablement larges.

Nous avons donc décidé de travailler à l'angle magique ($\theta_{AM} = 54.7^\circ$) pour nous affranchir des satellites quadrupolaires et ainsi simplifier les spectres RMN. Pour déterminer le signal ayant un temps de relaxation plus court (figure 6.10d) nous avons gardé le même mode opératoire en retranchant les spectres de la figure 6.10c.

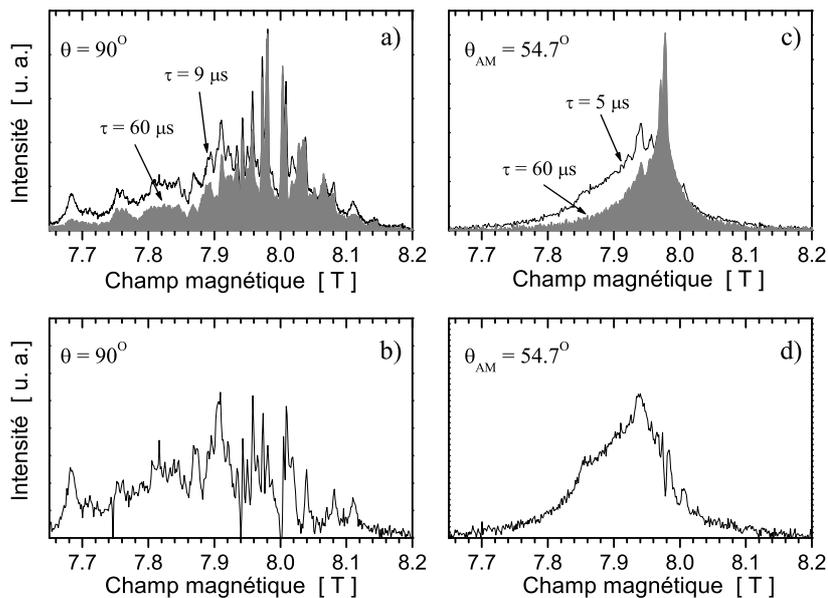


FIG. 6.10 – a) Spectres ^{59}Co réalisés à 82 MHz et 50 K dans la direction $H_0 \parallel ab$ avec $\tau = 9\mu\text{s}$ et $\tau = 60\mu\text{s}$. b) Soustraction des spectres du panneau a) $I_{9\mu\text{s}} - I_{60\mu\text{s}}$. c) Spectres ^{59}Co dans la direction $H_0 \parallel \theta_{AM}$ avec $\tau = 5\mu\text{s}$ et $\tau = 60\mu\text{s}$. d) Soustraction des spectres du panneau c) $I_{5\mu\text{s}} - I_{60\mu\text{s}}$.

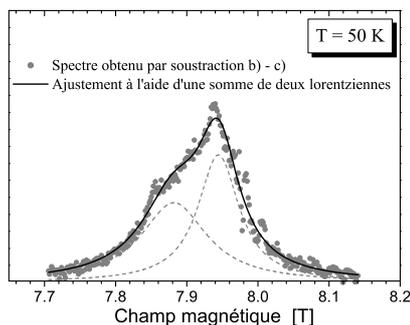


FIG. 6.11 – Spectre correspondant à la figure 6.10 d) et ajustement à l'aide d'une somme de deux raies lorentziennes.

Au total, nous avons mis en évidence quatre signaux RMN dans la direction θ_{AM} : deux signaux fins que nous appellerons site 1a et site 1b puisqu'ils correspondent,

comme nous l'avons expliqué dans la section 6.1.1, au signal du site 1 dans la direction c et deux signaux plus larges, que l'on attribue aux sites 2 et 3 mis en évidence pour $H||c$. Dans le cas des signaux ayant un temps de relaxation T_2 relativement long (sites 1a et 1b), la faible largeur de raie nous a permis de déterminer sans difficulté la variation du déplacement de chacune des deux raies en fonction de T (même si on peut observer un recouvrement de ces deux raies à haute température). Pour déterminer le déplacement dans le cas des sites 2 et 3, il a été nécessaire d'ajuster les spectres obtenus par soustraction à l'aide de deux raies lorentziennes comme indiqué sur la figure 6.11. Une fois la variation en température de ces quatre sites déterminée, nous avons pu estimer la valeur des constantes hyperfines dans cette direction, en ajustant à l'aide de droites les représentations $K = f(\chi)$ (figure 6.12). Les valeurs obtenues à l'aide de ces ajustements sont rassemblées dans le tableau 6.5. A partir de $^{59}K_c^{orb}$, $^{59}A_c$, $^{59}K_{iso}^{orb}$ et $^{59}A_{iso}$ nous avons aussi pu déterminer les valeurs $^{59}K_{ab}^{orb}$, $^{59}A_{ab}$, $^{59}K_{ax}^{orb}$ et $^{59}A_{ax}$ ($K_{ab}^{orb} = \frac{3K_{iso}^{orb} - K_c^{orb}}{2}$ et $K_{ax}^{orb} = K_c - K_{iso}$, idem pour A_{ab} et A_{ax}).

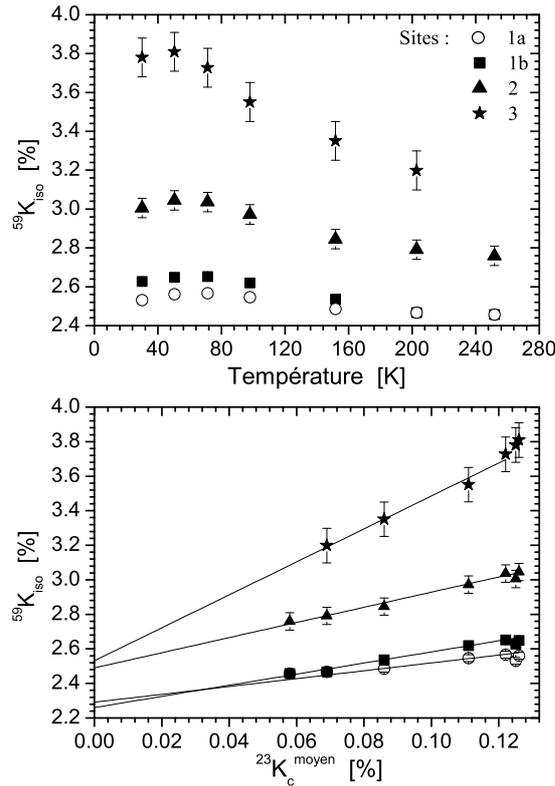


FIG. 6.12 – *Haut* : Variation des déplacements hyperfins des raies de ^{59}Co dans l'orientation à l'angle magique en fonction de la température (K_{iso} est la nomenclature associée à cette orientation). *Bas* : Ajustements linéaires des représentations $^{59}K_{iso} = f(^{23}K_c)$.

Référence	$^{59}A_c$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}A_{ab}$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}A_x$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}A_y$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]
[Ihara06]	12.1	34		
[Kobayashi06]	40	88		
[Michioka06]			37.2	5.2
[Kato06]			34	14.7

TAB. 6.3 – Constantes de couplage hyperfin dans $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \bullet 1.3\text{H}_2\text{O}$.

Site ^{59}Co	$^{59}A_c$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}K_c^{orb}$ [%]	$^{59}A_{iso}$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}K_{iso}^{orb}$ [%]
Co1	28	2.19	18	2.13
Co2	38	2.18	78	2.74
Co3	164	1.84	158	3.14

TAB. 6.4 – Valeurs des constantes de couplage hyperfin et déplacements orbitaux (corrigées du choix de la référence) dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ d'après [Mukhamedshin04, Mukhamedshin05].

6.2.5 Discussion sur les états électroniques du cobalt

De tous ces résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les différents sites de cobalt ont des constantes de couplage hyperfin très différentes, plus particulièrement dans la direction ab .
- Les déplacements orbitaux sont très différents d'un site à l'autre pour $H||ab$, alors qu'ils sont presque égaux pour $H||c$.
- L'anisotropie des couplages hyperfins et du déplacement orbital semble augmenter avec le caractère magnétique du site comme déjà remarqué par Mukhamedshin et collaborateurs [Mukhamedshin05].

La susceptibilité de Van Vleck, que nous considérons ici indépendante de la température comme dans la très grande majorité des cas, résulte du couplage entre le moment cinétique orbital et le champ magnétique au deuxième ordre en perturbation. Elle est donc reliée à la population et à l'orientation des orbitales $3d$. Ici, dans le cas d'un ion Co^{3+} , les niveaux t_{2g} sont pleins et de ce fait la couche ionique est de symétrie cubique [Mukhamedshin05]. Il n'existe alors aucune anisotropie de la susceptibilité orbitale. C'est d'ailleurs ce que l'on a constaté dans l'étude de Na_1CoO_2 où tous les ions cobalt sont dans l'état de valence $3+$ et où le terme attribué à la susceptibilité orbitale est quasiment isotrope ($1.10 \cdot 10^{-5} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $H||c$ et $1.05 \cdot 10^{-5} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $H||(ab)$) [deVaulx05, Lang05].

Dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, la susceptibilité orbitale est fortement anisotrope. D'après Mukhamedshin et collaborateurs [Mukhamedshin05] qui font la même observation dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$, les trous introduits par les lacunes en Na brisent la symétrie cubique de la couche ionique en dépeuplant préférentiellement l'une des trois orbitales t_{2g} , ce qui génère l'anisotropie de χ^{orb} (et donc de K^{orb} à chaque site i). Ces même auteurs ont

Site ^{59}Co	$^{59}A_c$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}K_c^{orb}$ [%]	$^{59}A_{iso}$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}K_{iso}^{orb}$ [%]
1a	28 ± 1.5	2.36 ± 0.01	28 ± 2	2.29 ± 0.02
1b	28 ± 1.5	2.36 ± 0.01	39 ± 2	2.26 ± 0.02
2	34.5 ± 2	2.37 ± 0.015	54 ± 3	2.49 ± 0.02
3	40 ± 3	2.39 ± 0.02	116 ± 11	2.53 ± 0.09
Site ^{59}Co	$^{59}A_{ab}$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}K_{ab}^{orb}$ [%]	$^{59}A_{ax}$ [$\text{kG}\cdot\mu_B^{-1}$]	$^{59}K_{ax}^{orb}$ [%]
1a	28 ± 4	2.26 ± 0.035	0 ± 3.5	0.07 ± 0.03
1b	44.5 ± 4	2.21 ± 0.04	-11 ± 3.5	0.10 ± 0.03
2	63.8 ± 5.5	2.55 ± 0.04	-19.5 ± 5	-0.12 ± 0.035
3	154 ± 18	2.60 ± 0.09	-76 ± 14	-0.14 ± 0.11

TAB. 6.5 – Valeurs des constantes de couplage hyperfin et déplacements orbitaux tirées des ajustements linéaires des figures 6.9 et 6.12.

par ailleurs avancé que cette anisotropie devait être une fonction linéaire de la concentration de trou x_i à chaque site i . Ainsi, ils peuvent estimer la valence des différents sites de cobalt. Les deux équations menant aux concentrations x_2 et x_3 de trous sur les sites Co2 et Co3 sont :

$$\frac{x_2}{x_3} = \frac{K_{ax}^{orb}(2)}{K_{ax}^{orb}(3)} \quad (6.3)$$

car $K_{ax}^{orb}(1) = 0$ (site Co3+) (rappelons que $K_{ax}^{orb} = K_c^{orb} - K_{iso}^{orb}$), et la condition de neutralité de charge :

$$n_2x_2 + n_3x_3 = 1 - x, \quad (6.4)$$

où n_i représente la proportion de sites i et x est la teneur en Na. Mukhamedshin *al.* attribuent ainsi des états d'oxydation $+3.3$ et $+3.7$ à leurs sites Co2 et Co3, respectivement. Malheureusement, nous ne sommes pas en mesure de répéter cette analyse ici car nous n'avons pu extraire les intensités relatives n_2 et n_3 . En effet, les déplacements étant moins importants dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, les raies Co2 et Co3 se chevauchent de façon importante. Il a donc été nécessaire de fixer le rapports des intensités $n_2/n_3 = 1$ afin d'obtenir un ajustement fiable.

Néanmoins, nos données de K_{ax}^{orb} sont clairement différentes de celles de Mukhamedshin. Une façon de le voir est simplement de remarquer que leurs données s'ajustent par la relation suivante :

$$3 + x_i = \frac{5.86 - K_{ax}^{orb}(i)}{1.94}, \quad (6.5)$$

Dans le cas de notre étude de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, nous avons déterminé des valeurs de K_{ax}^{orb} égales à 0.10 ± 0.03 %, 0.07 ± 0.03 %, -0.12 ± 0.035 % et -0.14 ± 0.1 % pour chacun des quatre sites de cobalt ce qui, d'après la relation ci-dessus, correspondrait à des états de valence respectifs : $+(2.97 \pm 0.02)$, $+(2.98 \pm 0.02)$, $+(3.08 \pm 0.02)$ et $+(3.09 \pm 0.05)$.

Quelles que soient les proportions respectives des ces différentes valences dans notre échantillon, il est impossible d'obtenir l'état de valence moyen $+3.25$ imposé par la condition de neutralité de la charge. Cette interprétation semble donc incompatible avec nos données expérimentales, même en tenant compte de l'importance des barres d'erreur. En partant de cette constatation, nous avons envisagé la possibilité qu'une partie du signal RMN correspondant aux noyaux ^{59}Co nous ait échappée. En effet, dans un cas de figure où T_2 est très court, il est possible de fortement réduire, ou même de perdre totalement, le signal RMN si, lors de la séquence de lecture, on utilise un délai (τ) trop long entre les deux impulsions de la séquence de lecture ($\frac{\pi}{2}$ et π). Cependant, nous avons réalisé plusieurs balayages de champ magnétique sur différents échantillons avec des valeurs de τ très faibles (entre $5 \mu\text{s}$ et $10 \mu\text{s}$) et sur des gammes de déplacements allant jusqu'à 14% , sans jamais parvenir à mettre en évidence la présence d'un tel site dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. De plus, il semble raisonnable de penser que le site 3 mis en évidence dans ce composé est bel et bien le signal correspondant aux noyaux ayant l'environnement le plus "magnétique". En effet, le site 3 possède une constante de couplage hyperfin, $^{59}A_{iso} = 116 \text{ kG} \cdot \mu_B^{-1}$, comprise entre celles des deux sites les plus déplacés dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$: $^{59}A_{iso} = 78 \text{ kG} \cdot \mu_B^{-1}$ (site Co2) et $^{59}A_{iso} = 158 \text{ kG} \cdot \mu_B^{-1}$ (site Co3). Puisque la constante hyperfine donne une indication directe de la "force" du magnétisme (en raison de la façon dont nous l'avons déterminée), on peut en déduire que l'environnement du site 3 est "plus magnétique" que celui du site Co2 et "moins magnétique" que celui de Co3 dans $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$. Ceci est cohérent si on considère que le site 3 est le site le plus magnétique dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, et que l'écart de concentration entre $x = 0.66$ et $x = 0.75$ impose que le magnétisme soit en moyenne moins important dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. L'existence hypothétique d'un site RMN supplémentaire, quoique pas totalement exclue, est donc improbable.

A la lumière de ces différents arguments, il nous est difficile de déterminer de manière exacte l'état de valence correspondant à chacun des sites ^{59}Co . Nous pouvons tout de même raisonnablement affirmer que, d'après la valeur de la fréquence quadrupolaire proche de celle dans Na_1CoO_2 , son faible déplacement hyperfin de spin et le caractère quasiment isotrope de son déplacement orbital, le site 1 correspond à un état de valence $+3$ des ions cobalt. Grâce à l'évaluation expérimentale de la proportion de signal Co^{3+} $I = 27 \pm 7\%$ et à la condition de neutralité de la charge, nous pouvons déduire que la valence moyenne des sites 2 et 3 (de concentration relative 73%) est proche de $+3.34$.

Finalement, si on se base uniquement sur une comparaison des constantes de couplage hyperfin dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ et $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$, nous pouvons supposer que l'état de valence de notre site 2 est compris entre $+3$ et $+3.3$ et celui de notre site 3 entre $+3.3$ et $+3.7$ (le "magnétisme" d'un site, reflété par sa constante de couplage hyperfin, a été considéré comme proportionnel à la charge). Mais il reste alors à comprendre pourquoi nous ne voyons pas une anisotropie de $^{59}K^{orb}$ aussi importante que celle vue par Mukhamedshin et collaborateurs. Ce problème nous renvoie par ailleurs à une autre difficulté : comment expliquer l'anisotropie de la susceptibilité de Van Vleck (déterminée à partir des mesures macroscopiques) si $^{59}K^{orb}$ n'est pratiquement pas anisotrope ? Cette question mérite réflexion. Nous nous contenterons ici de remarquer que les barres

d'erreurs réelles sur les différentes quantités en jeu sont tout de même assez grandes, ce qui doit inciter à la prudence.

Autre remarque importante pour conclure cette partie : au contraire du champ hyperfin qui peut comprendre une contribution transférée des premiers voisins, le déplacement orbital est une quantité locale, typique de l'ion considéré. L'existence de trois valeurs bien différentes de K^{orb} suggérée par les données de Mukhamedshin pour $H\parallel ab$ a donc été prise comme preuve de l'existence de trois type d'états électroniques différents du cobalt. Ici, la proximité des valeurs de K_{ab}^{orb} pour les sites 2 et 3 n'autorise pas une telle conclusion. Nous avons, dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, au moins deux types de cobalt différents, peut-être trois.

6.3 Relaxation nucléaire

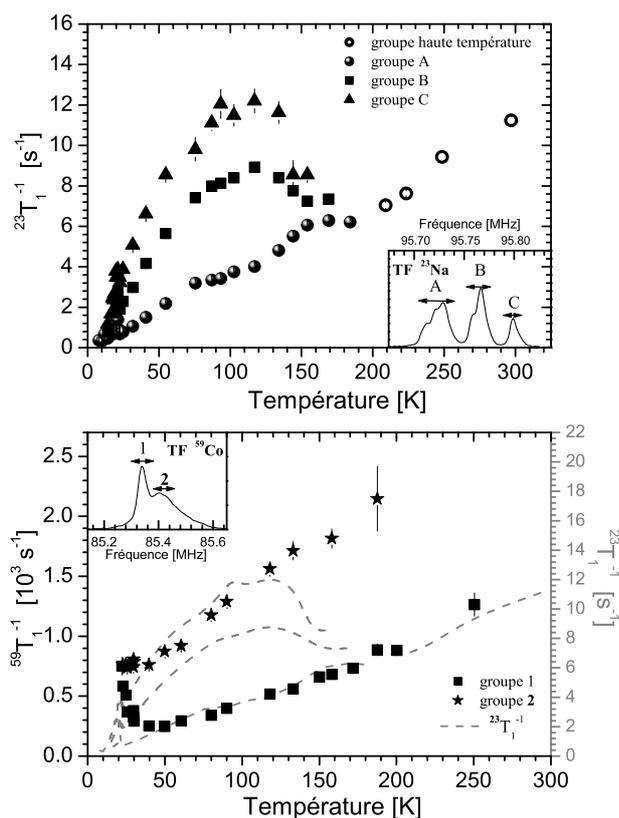


FIG. 6.13 – Taux de relaxation spin-réseau des noyaux ^{23}Na (haut) et ^{59}Co (bas) dans la direction $H_0\parallel c$ en fonction de la température. Inserts : Groupes de raies centrales ^{23}Na (haut) et ^{59}Co (bas) ayant fait l'objet de ces mesures.

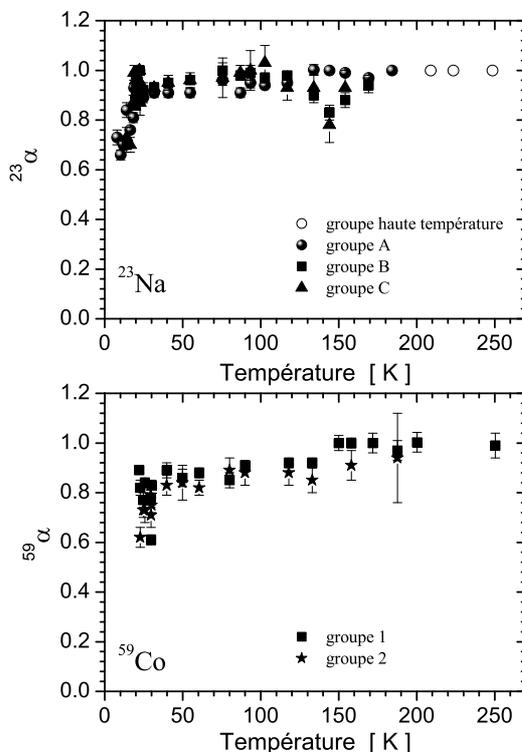


FIG. 6.14 – Evolution du paramètre α utilisé dans les formules d'ajustement des courbes de relaxation (voir texte).

Pour déterminer l'évolution des fluctuations de spin dans nos échantillons, nous avons effectué des mesures de taux de relaxation spin-réseau, T_1^{-1} , en fonction de la température. Les signaux concernés par ces expériences correspondent aux raies centrales des noyaux de cobalt et de sodium (figure 6.13). Malheureusement, en raison du large recouvrement de certaines raies, ces mesures ont été réalisées non pas individuellement sur chacune des raies mais sur des groupes contenant de une à trois raies. Ainsi pour les noyaux ^{23}Na , le groupe A contient les raies 1, 2 et 3 du spectre en fréquence, le groupe B, les raies 4 et 5 et le groupe C, la raie 6 (par souci de cohérence nous avons néanmoins gardé l'appellation de groupe). Enfin, à haute température, le spectre expérimental ne comprend plus qu'un seul groupe de deux raies (figure 6.6), ce qui explique le passage de trois à un seul jeu de valeurs de $^{23}T_1^{-1}$. Dans le cas des noyaux ^{59}Co , la mesure 1 concerne la raie 1 et la mesure 2 les raies 2 et 3. Nous précisons que les courbes de relaxation ont été ajustées à l'aide de formules d'ajustement contenant un coefficient d'étalement α qui reflète une distribution (relativement faible) des valeurs de T_1 (voir annexe 7.6). L'évolution de ce coefficient en fonction de la température dans le cas des noyaux de cobalt et de sodium est représentée sur la figure 6.14.

6.3.1 Taux de relaxation spin-réseau T_1^{-1} des noyaux de sodium

Les mesures de $^{23}T_1^{-1}$ des noyaux ^{23}Na révèlent un comportement très particulier, notamment pour $T < 180$ K, température en-dessous de laquelle on observe la structure fine constituée de six raies. Les mesures réalisées sur les deux groupes les plus déplacés en fréquence montrent une augmentation de $^{23}T_1^{-1}$ quand on diminue la température, un passage par un large maximum autour de 120 K avant une importante décroissance à basse température. Ce comportement contraste avec la variation du taux de relaxation du groupe A, qui semble varier de façon pratiquement linéaire avec la température. Le paramètre α , quant à lui, varie très peu jusqu'à 22 K (figure 6.14), avec des valeurs comprises entre 0.9 et 1. On note tout de même la présence d'un minimum local (~ 0.8) autour de 140 K pour les groupes B et C qui indique une plus grande distribution des valeurs de T_1 dans cette zone. Cette variation n'est cependant pas de nature à influencer significativement la dépendance en température de T_1 . En-dessous de 22 K, la diminution du paramètre α traduit aussi une augmentation de la distribution des valeurs de T_1 mais que nous attribuons cette fois à la phase magnétique.

La présence d'un large pic asymétrique sur les mesures de T_1 rappelle le comportement observé dans plusieurs composés où la diffusion des ions contribue fortement à la relaxation, comme par exemple les composés $\beta\text{-Ag}_3\text{SBr}$ [Huber88], LiNiO_2 [Nakamura99] et Li_xCoO_2 [Nakamura06]. Dans ces systèmes, les mesures sont interprétées à l'aide d'un modèle BPP (Bloembergen-Purcell-Pound [Bloembergen48]) modifié par l'introduction d'un exposant n relié aux corrélations induites par les interactions entre les ions diffusants [Huber88] :

$$(T_1)^{-1} = C \left[\frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^n} + \frac{4\tau}{1 + (2\omega\tau)^n} \right], \quad (6.6)$$

où C est une constante de couplage liée au type d'interaction responsable de la relaxation, ω est la fréquence de Larmor et τ est le temps de corrélation, qui est de l'ordre du temps de saut caractéristique des ions diffusant, supposé de la forme $\tau = \tau_0 e^{\frac{E_m}{k_B T}}$ où E_m est l'énergie d'activation. En principe, le deuxième terme (2ω) n'est justifié que dans le cas où le couplage hyperfin est de nature dipolaire, alors qu'il est ici essentiellement de contact. Néanmoins, nous conservons cette formule pour comparer les paramètres issus de l'ajustement des données à ceux obtenus dans Li_xCoO_2 , LiNiO_2 et $\beta\text{-LiGa}$.

Les valeurs de $^{23}T_1^{-1}$ des groupes B et C pourraient résulter de la superposition de deux effets comme c'est le cas par exemple pour le lithium métallique. Dans ce système, il existe une contribution des électrons de conduction, donnant un taux de relaxation proportionnel à la température (ce qui est grossièrement le cas pour le groupe A), et qui se superpose à une contribution présentant un maximum, caractéristique d'un temps de corrélation variant rapidement avec la température (pic BPP), dont la diffusion est responsable [Abragam61]. Pour obtenir le profil des taux de relaxation correspondant à la diffusion des Na nous avons donc soustrait la courbe de relaxation du groupe A à celle des groupes B et C. Une fois cette soustraction réalisée, les courbes ont été ajustées à l'aide de la relation 6.6 (figure 6.15). Pour tester la pertinence d'une telle

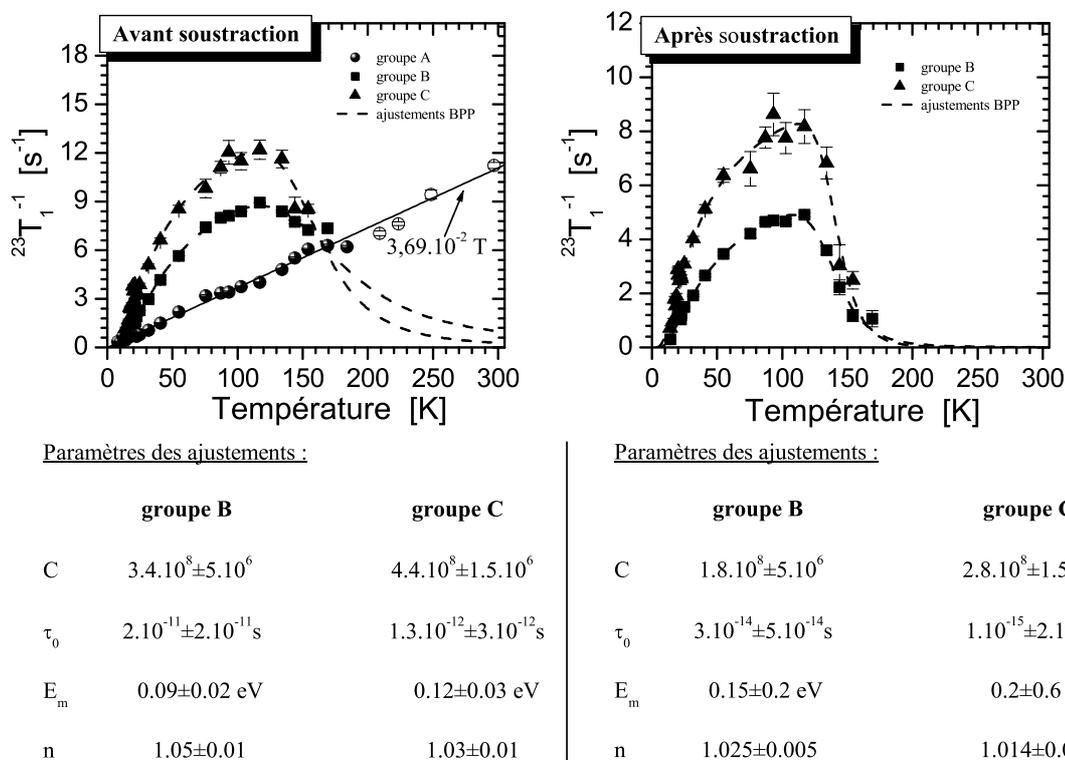


FIG. 6.15 – Gauche : Ajustements des courbes de relaxation brutes à l'aide de la relation 6.6. Droite : Même type d'ajustement dans le cas où le terme correspondant à la relaxation du groupe A a été soustrait aux données.

soustraction les données des groupes B et C non corrigées du terme linéaire ont aussi été ajustées.

La précision des données expérimentales rend les résultats de l'ajustement quelque peu approximatifs. De plus, il faut garder à l'esprit que cet ajustement concerne des données elles-mêmes issues d'un ajustement des courbes de retour à l'équilibre. Il est donc nécessaire de considérer les valeurs obtenues avec une certaine prudence. On peut néanmoins constater que les paramètres issus de l'ajustement des valeurs non-corrigées des taux de relaxation sont tout à fait comparables aux valeurs déterminées par la même méthode dans $\text{Li}_{0.8}\text{CoO}_2$, LiNiO_2 et $\beta\text{-LiGa}$ (tableau 6.6). Par contre, les valeurs obtenues par ajustement après soustraction de la relaxation correspondant au groupe A apparaissent moins crédibles. Le temps de corrélation τ_0 est, notamment, deux à trois ordres de grandeur inférieur aux valeurs typiques dans les conducteurs ioniques (10^{-12} s [Nakamura99]). Cette constatation laisse à penser que la correction réalisée est erronée et que la contribution des électrons de conduction au taux de relaxation des groupes B et C est bien plus faible que dans le cas du groupe A, ce qui est tout de

Paramètres	Li _{0.8} CoO ₂	LiNiO ₂	β -LiGa
C [s ⁻¹]	4,94.10 ⁸		
τ_0 [s]	6,2.10 ⁻¹⁰	5.10 ⁻¹⁰	
E_m [eV]	0.08	0.075	0.11
n	1.34		1.31

TAB. 6.6 – Paramètres obtenus à l'aide de la relation 6.6 dans différents type de conducteurs ioniques à base de Li.

même très étonnant. D'un autre côté, il faut aussi noter la possibilité qu'une partie de la relaxation du groupe A soit aussi due à la diffusion, mais avec un pic BPP d'amplitude plus faible.

Revenons maintenant à une discussion plus qualitative sur ces résultats : la température $T \simeq 120$ K, qui correspond au maximum de $^{23}T_1^{-1}$ des sites B et C, s'interprète comme une température de gel à l'échelle de temps de la RMN. En effet, T_1^{-1} est maximum quand la fréquence des fluctuations est égale à la fréquence RMN, d'après la formule BPP. De part et d'autre de ce maximum, la fréquence des fluctuations est supérieure pour $T > 120$ K et inférieure pour $T < 120$ K (la relaxation étant moins efficace, $^{23}T_1^{-1}$ diminue). Il y a là une apparente contradiction puisque, au travers des mesures de spectroscopie (apparition de la structure fine des spectres ^{23}Na) et de taux de relaxation spin-réseau (maximum de $^{23}T_1^{-1}$) nous obtenons deux valeurs de température de gel très différentes : respectivement 180 K et 120 K. Il est pourtant possible de concilier ces deux observations si on considère que, pour $T > 180$ K, chaque noyau occupe tous les sites magnétiquement différents dans la fenêtre de temps caractéristique de la mesure RMN, ce qui produit une seule raie RMN. Pour $120 \text{ K} < T < 180 \text{ K}$, le mouvement des Na^+ se limite à des sites équivalents du point de vue hyperfin, produisant ainsi de la relaxation mais pas de "moyennage" des spectres. Enfin, tout mouvement est gelé pour des températures inférieures. $T \simeq 120$ K apparaît alors comme la véritable température de gel du mouvement des ions Na^+ .

6.3.2 Taux de relaxation spin-réseau T_1^{-1} des noyaux de cobalt

Si on s'intéresse maintenant aux mesures de taux de relaxation réalisées sur les noyaux de cobalt au-dessus de 50 K, on peut constater que le groupe 1 présente la même variation en température que le groupe A des noyaux ^{23}Na . Comme l'indique la figure 6.16, le taux de relaxation du groupe 1 est globalement linéaire en T sur une large gamme de températures (50 K - 200 K). Ce comportement ($(T_1 T)^{-1} = cte$) rappelle celui d'un métal classique. Il faut cependant noter que la loi de Korringa, $K^2 T_1 T = cte$, n'est pas respectée ici, puisque $^{59}K^{spin}$ varie notablement avec T .

Les valeurs de taux de relaxation mesurées sur le groupe 2 sont quant à elles 2.5 à 3 fois plus importantes (figure 6.13) et ne présentent pas de linéarité en T (figure 6.16). Ces résultats peuvent suggérer que le taux de relaxation spin-réseau du groupe 2 est

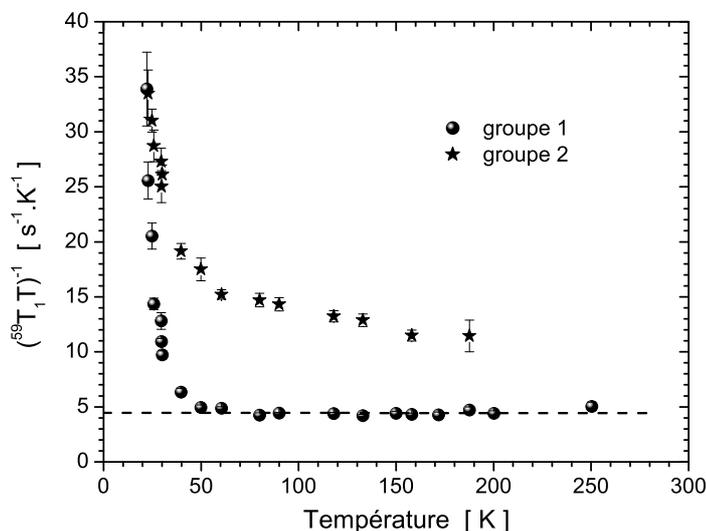


FIG. 6.16 – Taux de relaxation dans la direction $H_0||c$ des noyaux ^{59}Co divisé par T en fonction de la température.

dominé par des fluctuations magnétiques dans le système avec une variation de type Curie-Weiss ($\frac{1}{T_1 T} \propto \frac{1}{T+\theta} + \beta$). Il est cependant possible que, à l'instar des noyaux de sodium, la relaxation des raies les plus couplées au magnétisme (donc les plus déplacées) soit, pour une raison à définir, plus couplée à la diffusion des ions Na^+ . En d'autres termes nous ne pouvons pas exclure la possibilité que la déviation par rapport à une valeur constante de $\frac{1}{T_1 T}$ soit due à de la relaxation engendrée par le mouvement des Na.

Pour finir, le paramètre α des noyaux ^{59}Co varie continûment avec la température jusqu'à 30 K ($\alpha = 1$ à 250 K et 0.8 à 30 K), puis plus fortement en-dessous de cette température pour atteindre des valeurs comprises entre 0.6 et 0.8 (figure 6.14). Cette diminution de α s'accompagne d'une très nette augmentation de $\frac{1}{T_1 T}$, deux effets caractéristiques de l'approche d'une transition magnétique.

6.3.3 Taux de Relaxation spin-spin T_2^{-1} des noyaux de ^{59}Co

Pour déterminer les valeurs des temps de relaxation spin-spin, nous avons intégré l'écho de spin en fonction du temps séparant l'impulsion $\frac{\pi}{2}$ et l'acquisition du signal. Nous avons ensuite ajusté les courbes obtenues grâce à la formule : $I(\tau) = Ae^{-\left(\frac{\tau}{T_2}\right)^\beta}$ où $\beta = 1 \pm 0.1$. Sur la figure 6.17, on peut voir que $^{59}T_2^{-1}$ a essentiellement la même dépendance en température que $^{59}T_1^{-1}$. Cela indique que T_2^{-1} est dominé par le processus dit de Redfield (compatible avec $\beta = 1$). On note, par contre, une différence entre $^{59}T_1^{-1}$ et $^{59}T_2^{-1}$ pour le groupe 2 en dessous de 50 K. Cette déviation à l'approche de

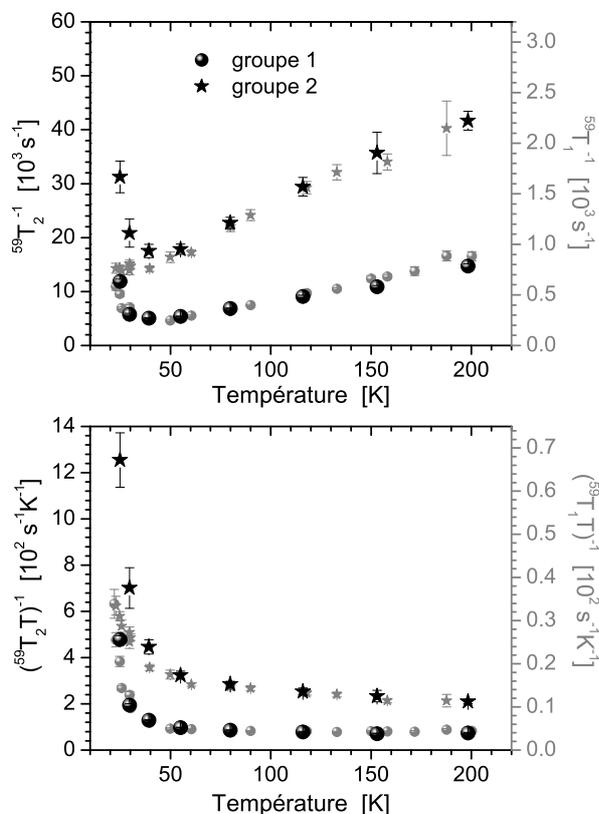


FIG. 6.17 – Haut : Taux de relaxation T_2^{-1} (symboles noirs) et T_1^{-1} (symboles gris) dans la direction $H||c$ des noyaux ^{59}Co en fonction de la température. Bas : $(T_2T)^{-1}$ et $(T_1T)^{-1}$.

la transition magnétique sera discutée dans le chapitre suivant.

6.4 Discussion sur la diffusion ionique et sur les sites cristallographiques de Na

Grâce aux mesures de taux de relaxation spin-réseau, nous avons démontré l'existence d'un gel du mouvement des Na^+ à environ 120 K, à l'échelle de temps de la RMN. Les mesures $^{23}\text{T}_1^{-1}$ suggèrent que cette diffusion concerne uniquement, ou plus fortement, certains sites de sodium. Il est intéressant de relier cette distinction à la différence de comportement des noyaux ^{59}Co . Puisque les données de relaxation du groupe A des noyaux de sodium et du groupe 1 des noyaux de cobalt sont similaires ($\frac{1}{T_1} \propto T$) et différentes de celle des autres groupes, il est tentant de faire l'hypothèse qu'ils correspondent, en fait, aux couples de noyaux ^{59}Co et ^{23}Na placés directement à la verticale l'un de l'autre (pour les noyaux de sodium, il s'agit uniquement du site Na1

puisque le site Na2 n'est pas directement en-dessous des sites de cobalt). Pour minimiser la répulsion coulombienne, on peut penser que l'occupation d'un site Na1 favorise l'existence d'un état de valence +3 pour l'ion cobalt situé directement au-dessus de ce site de sodium (idem pour celui en-dessous). L'état de valence expliquerait pourquoi la contribution des fluctuations magnétiques au T_1^{-1} est faible, voire inexistante, pour le groupe 1 de cobalt et le groupe A de sodium. Si on se réfère à l'étude de Huang et collaborateurs, l'occupation du site Na1 pour la concentration $x = 0.75$ est égale à 22.1 % [Huang04a]. Cette valeur est proche de la proportion de signal RMN correspondant au groupe 1 des noyaux ^{59}Co (auxquels nous avons attribué un état de valence +3), qui est égale à 27 ± 7 % dans la direction $H||c$. Par contre, la proportion de signal correspondant au groupe A des noyaux ^{23}Na , proche de 50 % du signal total, semble incompatible avec cette interprétation. Cependant, il faut garder à l'esprit la possibilité que le groupe A soit constitué d'une superposition de raies issues des sites Na1 et des sites Na2. Ceci pourrait peut-être aussi expliquer l'écart à la linéarité de $^{23}\text{T}_1^{-1}$ pour ce groupe de raies.

Une fois le signal du groupe A des noyaux de sodium attribué en partie aux sites Na1, et par conséquent les groupes C et D aux sites Na2, deux interprétations possibles de la diffusion des ions sodium apparaissent. En effet, si on se réfère au premier chapitre de ce manuscrit, nous savons que dans la gamme de dopage proche de $x = 0.75$ deux phases cristallographiques peuvent coexister : la phase H1 et la phase H2. Nous rappelons sur la figure 6.18 que dans la phase H2 le site Na2' est au centre du triangle formé par la projection du réseau de cobalt, alors que dans la phase H1 le site Na2 est légèrement déplacé par rapport à ce dernier. Le site Na1 est, quant à lui, le même

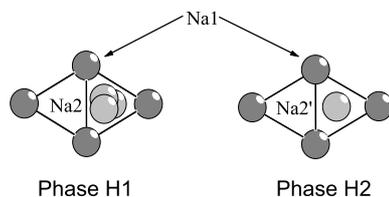


FIG. 6.18 – Sites de sodium Na1 et Na2 dans le cas des phases cristallographiques H1 et H2. Le site Na1 est situé à la verticale d'un site de cobalt.

dans les deux phases. Deux hypothèses s'offrent à nous pour interpréter le mouvement de certains ions sodium. Nous pouvons tout d'abord considérer que nos échantillons ont une structure cristallographique de type H1. Les contraintes d'agitation thermique et d'encombrement seraient telles qu'aucune diffusion entre sites de sodium n'est possible, ce qui est compatible avec l'absence probable de diffusion pour le site Na1. Il est alors tentant de postuler que la diffusion mise en évidence pour les groupes de raies de sodium B et C est en fait un mouvement de type cyclique sur les trois positions disponibles au sein des sites Na2. Le gel du mouvement des Na^+ consisterait alors en la localisation des ions sodium sur l'un de ces trois sites. Cette hypothèse justifie la différence de comportement des deux types de site de sodium mais ne s'accorde pas

avec l'apparition de la structure fine observée sur les TF ^{23}Na en-dessous de 180 K (figure 6.6). En effet, si les ions Na^+ bougeaient uniquement sur les trois positions d'un site Na2 ils seraient soumis au même type d'environnement magnétique au-dessus et en-dessous de cette température. Par conséquent, aucune structure fine n'apparaîtrait pour $T < 180$ K. De plus, même s'il est possible que la phase de certains échantillons $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ soit de type H1 à haute température (~ 350 K), il semble que la phase H2 soit privilégiée quand on diminue T [Huang04c]. L'hypothèse d'une phase H1 et d'un mouvement cyclique sur le site Na2 apparaît donc peu plausible.

La deuxième hypothèse possible consiste à considérer que la phase de nos échantillons est de type H2. Les ions Na^+ seraient capables de diffuser sur n'importe quel site Na2' à haute température et leur mouvement serait cantonné aux sites Na2' magnétiquement équivalents pour $120 \text{ K} < T < 180 \text{ K}$. Comme nous l'avons précisé, ces caractéristiques provoqueraient l'apparition de la structure fine et le profil BPP de la relaxation. Cependant, il reste à comprendre pourquoi aucune preuve de diffusion au site Na1 n'a pu être mise en évidence (même si nous ne l'avons pas totalement exclue). Puisque les contraintes d'agitation thermique et d'encombrement sont les mêmes pour les ions Na^+ occupant les sites Na1 et Na2', il n'y a, à priori, aucune raison de penser que la diffusion entre sites Na2' soit favorisée par rapport à celle entre sites Na1 ou même entre sites Na1 et Na2'. L'existence de couples $\text{Na}^+-\text{Co}^{3+}$, pour lesquels les ions cobalt et sodium sont placés directement à la verticale l'un de l'autre, apparaît alors comme un argument raisonnable : en minimisant la répulsion coulombienne, on peut supposer que ces couples "piègent" les ions Na^+ présents sur les sites Na1, empêchant ainsi toute diffusion (dans la gamme de température observée). Le site Na1 correspondrait alors au site de sodium de plus basse énergie. Bien que très spéculative, cette dernière hypothèse concilie à la fois la structure cristallographique H2, les mesures de $^{23}T_1$, celles de ^{23}K et enfin la proportion de signal ^{59}Co attribuée aux Co^{3+} ($\sim 27\%$ à comparer à 22.1% d'occupation du site Na1). Elle est donc clairement la plus plausible.

6.5 Simulations de champ hyperfin

Afin de tester les différentes possibilités de répartition des moments magnétiques dans les plans CoO_2 qui seraient compatibles avec nos mesures, nous avons entrepris des simulations de champ hyperfin. Nous allons voir dans cette partie que ces simulations vont nous permettre de tirer des conclusions importantes quant à la texture magnétique des plans de cobalt.

La configuration électronique des ions Na^+ est celle du néon ($1s^2 2s^2 p^6$), ce qui élimine toutes les possibilités de magnétisme provenant du sodium lui-même. Les ions Na^+ constituent donc des sondes de choix des propriétés magnétiques dans les plans CoO_2 , puisque le champ hyperfin magnétique qu'ils peuvent ressentir est forcément issu des plans CoO_2 . Nous avons donc basé nos simulations sur l'étude des déplacements des raies centrales ^{23}Na en considérant un couplage de type hyperfin transféré entre

les ions cobalt et les noyaux de sodium via l'oxygène. Un couplage dipolaire direct entre moments magnétiques sur sites de cobalt et ions sodium est une autre source de champ hyperfin. Nous avons évalué cette contribution dipolaire à environ 14 Gauss au site Na1 et 16 Gauss au site Na2 à 30 K, ce qui implique des déplacements hyperfins : $K_{\text{Na1}}^{\text{dip}} = 0.016 \%$ et $K_{\text{Na2}}^{\text{dip}} = 0.019 \%$. Ces valeurs sont donc bien trop faibles pour expliquer les déplacements observés, ce qui indique que le couplage hyperfin transféré est le mécanisme dominant de polarisation des ^{23}Na . Pour réaliser les simulations, nous avons construit deux plans de cobalt, consécutifs suivant l'axe c , chacun formé d'un réseau de 30×30 atomes. Différents types de répartition des moments magnétiques ont ensuite été utilisés afin d'obtenir un état de valence moyen égale à $+3.25$ pour les ions cobalt (figure 6.22). On rappelle la relation de proportionnalité entre le déplacement des raies et l'aimantation locale :

$$^{23}K = \sum_i \frac{A_i}{g\mu_B} \frac{M_{loc}^i}{H} \quad (6.7)$$

où M_{loc}^i est l'aimantation locale au site i . Nous précisons que les différences d'aimantation locale entre sites Co ne sont pas nécessairement corrélées de manière directe aux différences de densité de charge. Une telle corrélation reste toutefois très probable et nous commettons par la suite de nombreux abus de langage en désignant les états magnétiques par Co^{3+} , Co^{4+} ou encore $\text{Co}^{(3+\delta)+}$. Le calcul des champs hyperfins consiste donc à sélectionner un ion sodium, recenser les sites de cobalt voisins, multiplier l'aimantation locale de chacun d'eux par la constante de couplage correspondante puis sommer. Nous précisons que l'aimantation locale sur un site $\text{Co}^{(3+\delta)+}$ a été considérée comme égale à δ (u. a.), ce qui implique, en particulier, qu'elle vaut 0 pour un site Co^{3+} et 1 pour un site Co^{4+} . En calculant les différents déplacements ^{23}K , nous déterminons, en fait, la position des raies RMN ^{23}Na . Le spectre RMN étant l'histogramme des champs hyperfins (l'intensité des raies RMN est proportionnelle au nombre de noyaux), il est ensuite nécessaire de réaliser la simulation sur tous les sites de sodium disponibles dans le plan cationique (on considère pour le moment que tous les sites de sodium sont peuplés car, à ce stade, nous ne nous intéressons pas aux amplitudes relatives des raies).

Il est important de noter que les simulations que nous allons présenter sont essentiellement qualitatives car les couplages hyperfins ne sont pas bien connus. Il s'agit de comprendre quels sont les scénarios de remplissage et les mécanismes de couplage hyperfin les plus plausibles au vu de nos mesures.

6.5.1 Couplages hyperfins premiers et seconds voisins

Dans un premier temps, nous avons considéré que chacun des deux sites de sodium n'était couplé qu'à ses premiers voisins cobalt (au nombre de $2 \times 1 = 2$ pour le site Na1 et $2 \times 3 = 6$ pour Na2) par un mécanisme de champ hyperfin transféré via l'oxygène (figure 6.19). Le raisonnement que nous allons faire étant surtout qualitatif, nous avons utilisé des constantes de couplage arbitraires et différentes pour les deux sites. Ceci se justifie par le fait que les angles de liaisons Na-O-Co sont différents pour les deux

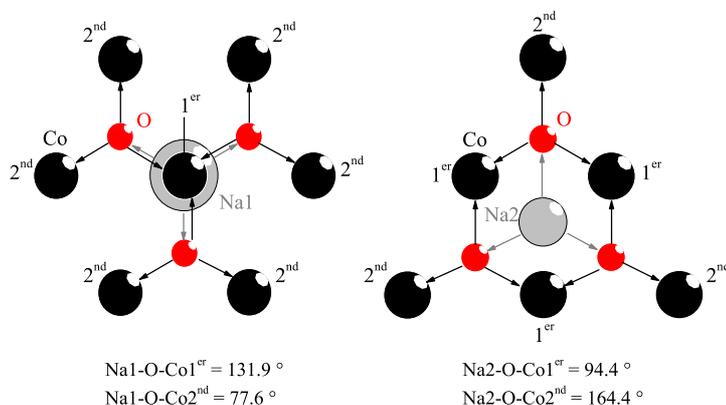


FIG. 6.19 – Chemins d'échanges possibles pour les sites Na1 et Na2 dans le cas d'un couplage hyperfin transféré via les ions oxygène. Seul le plan de cobalt situé au-dessus des deux sites de sodium dans la direction c est représenté.

sites, ce qui conduit à des recouvrements d'orbitales différents et par conséquent les constantes ne sont, à priori, pas identiques. Néanmoins, il est important de noter que le rapport entre ces deux couplages, qui affecte uniquement la position relative des raies, n'influencera pas les conclusions auxquelles nous allons parvenir. En effet, ces dernières porteront essentiellement sur le nombre de raies et non sur leurs positions relatives.

A l'image du couplage premiers voisins, nous avons ensuite introduit un couplage seconds voisins à l'aide de constantes de couplage une nouvelle fois arbitraires et différentes pour les sites Na1 et Na2. Dans ce cas, les simulations se basent donc sur l'utilisation de quatre constantes de couplage différentes : deux associées au site Na1 et deux associées au site Na2. Ce calcul est évidemment très rudimentaire et permet uniquement, nous le précisons à nouveau, **d'énumérer** les différents champs hyperfins et de quantifier le nombre de noyaux de sodium correspondant, pour les scénarios envisagés.

6.5.2 Deux scénarios à exclure : valence moyenne $\text{Co}^{3.25+}$ et répartition aléatoire $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$

La figure 6.20 illustre quelques-uns des scénarios de remplissage que nous avons testés et les champs hyperfins qu'ils génèrent aux sites de sodium dans le cas d'un couplage premiers voisins seul et dans le cas de couplages premiers et seconds voisins. Nous avons utilisé les mêmes valeurs de constantes de couplages pour toutes les simulations présentées ici (ces valeurs seront discutées avec la simulation de la figure 6.23).

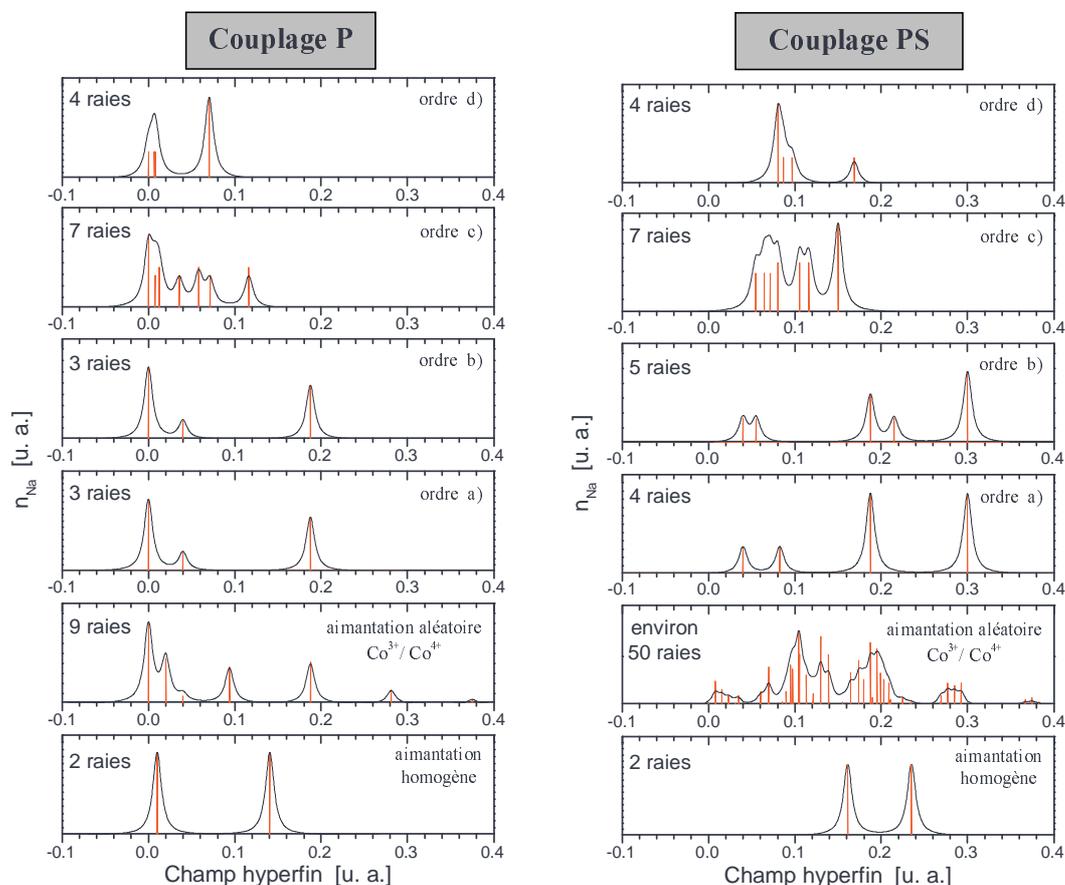


FIG. 6.20 – Gauche : Simulations de champ hyperfin aux sites ^{23}Na dans le cas d'un couplage premiers voisins entre sodium et cobalt (couplage P) et pour différentes répartition de la polarisation électronique dans les plans CoO_2 . Les traits rouges représentent l'histogramme des champs hyperfins dont les courbes noires sont des élargissements lorentziens. Droite : Même type de simulations dans le cas d'un couplage premiers et seconds voisins (couplage PS).

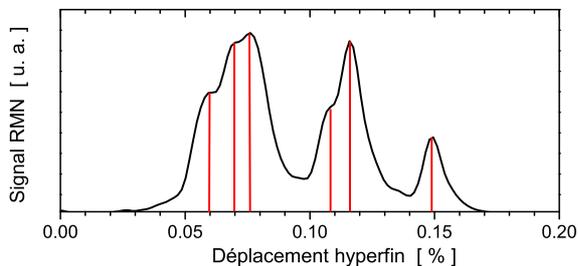


FIG. 6.21 – Spectre expérimental des raies centrales ^{23}Na réalisé à 30 K (courbe noire). Les traits rouges indiquent la position et l'amplitude des raies expérimentales.

Dans la suite, par souci de simplicité, nous utiliserons le terme "couplage P" dans le cas d'un couplage premiers voisins et "couplage PS" dans le cas de couplages premiers et seconds voisins.

La répartition magnétique la plus simple que nous puissions envisager est une répartition homogène, autrement dit nous considérons le cas où l'aimantation est répartie uniformément sur tous les ions cobalt. D'après les simulations, une telle répartition générerait deux valeurs de champ hyperfin pour les noyaux de sodium, que le couplage soit P ou PS (figure 6.20). Cette caractéristique est intuitive puisque la seule distinction qu'il existe entre les noyaux de sodium est de type cristallographique. Comme il existe deux sites cristallographiques de sodium, il existe, au plus, deux valeurs de champs hyperfins différentes. En se basant sur le fait que les spectres expérimentaux des raies centrales ^{23}Na possèdent au minimum six raies distinctes, nous pouvons exclure sans ambiguïté la possibilité d'une répartition homogène des moments magnétiques. Bien entendu, nous n'avons pas besoin des simulations pour arriver à cette conclusion, puisque, comme nous l'avons déjà signalé, l'existence-même de plusieurs raies RMN de ^{59}Co suffisait à prouver l'existence de différents états magnétiques du cobalt.

Si on considère maintenant une répartition aléatoire de Co^{4+} et Co^{3+} au sein des plans CoO_2 (respectant la proportion $n(\text{Co}^{4+})/n(\text{Co}^{3+}) = 1/3$), on observe que les couplages P et PS génèrent respectivement neuf⁵ et plus de cinquante valeurs de champs hyperfins. Le couplage PS génère un nombre de raies évidemment trop important. De plus, dans le cas du couplage P, la présence de la raie principale à un champ hyperfin nul est incompatible avec les spectres expérimentaux (toutes les raies expérimentales ont un déplacement supérieur à zéro, ce qui implique un champ hyperfin lui aussi supérieur à zéro). Bien entendu, il est possible d'obtenir des champs hyperfins non-nuls pour toutes les raies de sodium si on considère une répartition aléatoire, non pas $\text{Co}^{4+} / \text{Co}^{3+}$, mais une répartition de sites "fortement magnétiques" et de sites "peu magnétiques", comme par exemple $\text{Co}^{3.7+} / \text{Co}^{3.1+}$. La majorité des raies sera ainsi décalée vers des valeurs plus importantes de champ hyperfin, en particulier la raie principale qui quittera le zéro. Cependant la présence d'ions non-magnétiques Co^{3+} dans les plans de conduction ne fait aucun doute au vu des spectres ^{59}Co (voir précédemment). Nous pouvons donc en conclure que le scénario d'une distribution aléatoire de la densité de spin est aussi à exclure.

Malgré la simplicité du modèle que nous avons utilisé pour simuler les champs hyperfins aux sites de sodium, les conclusions auxquelles nous sommes arrivés sont relativement importantes. Puisque les scénarios de répartition homogène et de répartition aléatoire sont incapables de rendre compte des spectres RMN des noyaux ^{23}Na , il doit exister un ordre spatial de l'aimantation locale dans les plans CoO_2 . Nous précisons que ces conclusions sont indépendantes de l'organisation des ions sodium dans les couches cationiques (ce qui ne veut pas dire que l'ordre des ions sodium n'influe pas sur les spectres RMN de ^{23}Na , comme nous le montrerons par la suite).

⁵Certaines raies ont une intensité très faible qui les rend difficilement observables sur la figure.

6.5.3 Autres scénarios de textures électroniques

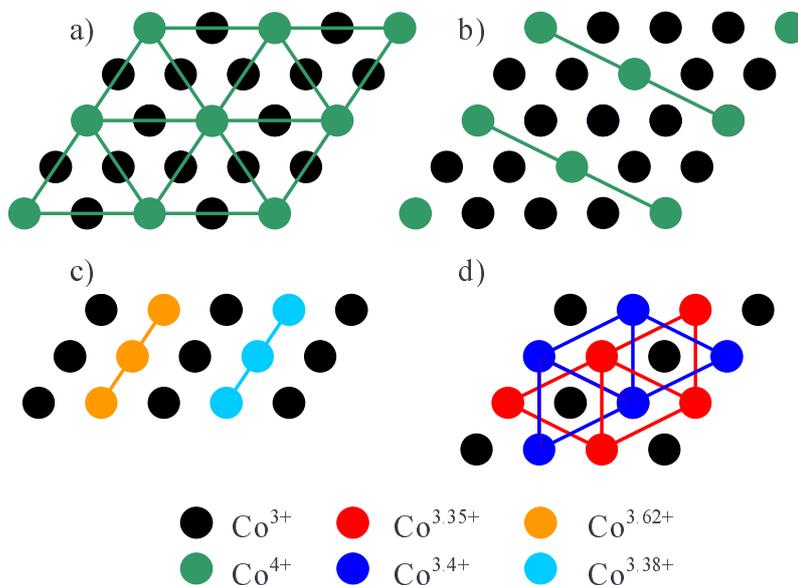


FIG. 6.22 – Exemples de répartitions des ions magnétiques dans les plans CoO_2 utilisés pour les simulations de champs hyperfins.

Pour étudier l'ordre spatial des états électroniques du cobalt, il est nécessaire de prendre en compte deux aspects distincts de l'organisation. Le premier concerne la répartition spatiale des différents sites, le second concerne l'existence possible d'états de charge intermédiaires, comme discuté au cours de ce chapitre. En complément de couplages premiers et seconds voisins nous avons donc testé différents scénarios d'ordre, prenant en compte des valences "classiques" Co^{4+} et Co^{3+} (figure 6.22 ordre a et b), ou des valences intermédiaires (ordres c et d). Dans chacun des cas présentés ici, la valence moyenne des ions cobalt est, bien sûr, égale à $+3.25$, ce qui permet de respecter la condition de neutralité dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$: $0.75 * 1 + 1 * 3.25 + 2 * (-2) = 0$. Nous précisons une fois encore que nos conclusions porteront essentiellement sur le nombre de raies. A l'image du rapport des constantes de couplage P et PS, la valeur absolue des états de charge intermédiaires affecte uniquement la position relative des raies et n'influencera pas nos conclusions (seul le nombre d'états de charge différent est important). Les états spécifiés dans le cas des ordres c et d de la figure 6.22 sont donc uniquement fournis à titre d'exemple.

Dans le cas d'un couplage P, quelque soit l'ordre envisagé, une proportion importante des noyaux de sodium se situe à champ hyperfin nul (figure 6.20), en désaccord avec les spectres expérimentaux. Il semble donc raisonnable d'exclure la possibilité que le couplage concerne uniquement les premiers voisins cobalt. Dans la suite, nous considérons donc un couplage de type PS.

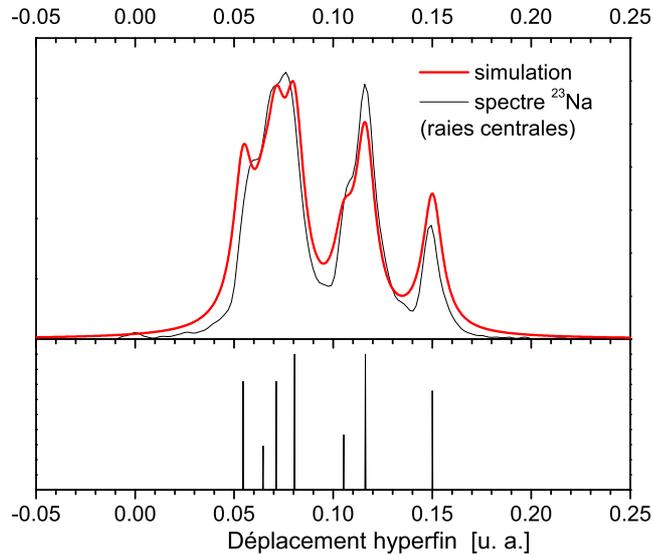


FIG. 6.23 – *Spectre expérimental des raies centrales ^{23}Na et simulation de champ hyperfin dans le cas de l'ordre c* (figure 6.22) avec des valeurs ad hoc de couplages hyperfins premiers et seconds voisins.

De tous les ordres envisagés, le scénario c de la figure 6.22, qui correspond à une alternance de bandes de cobalt Co^{3+} , $\text{Co}^{3.38+}$ et $\text{Co}^{3.62+}$ semble produire le profil de champ hyperfin le plus susceptible d'expliquer les spectres expérimentaux des noyaux ^{23}Na , comme le montre la figure 6.20. Le nombre de champs hyperfins différents (7) est compatible avec le nombre de raies RMN (au minimum 6) et l'absence de raie à champ hyperfin nul sont deux indications de la capacité du modèle à reproduire les résultats expérimentaux. Par contre, les ordres a, où on considère des Co^{4+} répartis de façon homogène et entourés de Co^{3+} , b, qui correspond à des bandes de Co^{4+} et d, où des valences Co^{3+} , $\text{Co}^{3.35+}$ et $\text{Co}^{3.4+}$ sont réparties "uniformément", ne peuvent reproduire les données expérimentales. Ils génèrent en effet un nombre de raies insuffisant (respectivement 4, 5 et 4 raies contre, au minimum, 6 raies expérimentales). On pourrait objecter que certains défauts dans la structure ordonnée puissent générer des raies expérimentales supplémentaires, mais cela est en contradiction avec la reproductibilité des spectres ^{23}Na dans plusieurs échantillons différents.

Puisque le modèle d'ordre c semble le plus apte à reproduire les résultats expérimentaux, nous avons décidé de le sélectionner pour tenter de reproduire plus fidèlement le profil du spectre des raies centrales ^{23}Na . Pour cet "essai", nous nous sommes intéressés non-seulement au nombre de raies mais aussi à leurs positions relatives. Contrairement aux sections précédentes, le rapport des constantes de couplage et la valeur absolue des états de charge jouent maintenant un rôle. Pour simuler le spectre expérimental, nous avons testé différents jeux de constantes de couplage et fixé les différents états de

charge aux valeurs indiquées sur la figure 6.22 représentant l'ordre c . Nous avons aussi tenu compte du fait que le taux d'occupation du site Na1 (0.221) est plus faible que celui du site Na2 (0.544) dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ [Huang04a], ce qui impose la renormalisation de l'intensité respective des deux sites. La reproduction la plus fidèle des données expérimentales est représentée sur la figure 6.23 et correspond à un jeu de constantes de couplage dont les valeurs sont $a1 = 1$; $\frac{b1}{a1} = 3.75$; $\frac{a2}{a1} = 4.7$; $\frac{b2}{a1} = 0.69$ où $a1$ et $b1$ sont respectivement les constantes de couplages P et PS du site Na1 et $a2$ et $b2$ les constantes de couplages P et PS du site Na2. Cette simulation est en bon accord avec l'expérience et même si la démarche est très spéculative, nous pouvons faire quelques commentaires sur ces valeurs de constantes de couplage. D'après la figure 6.19, le site Na1 est couplé à un premier voisin cobalt dans le plan inférieur par l'intermédiaire de trois sites d'oxygène et, de la même façon, à un cobalt dans le plan supérieur. Si on note α le champ hyperfin élémentaire généré au site de sodium par le Co, via un oxygène particulier, alors le champ hyperfin effectif total est la somme des champs hyperfins élémentaires sur tous les chemins possibles (tableau 6.7). Dans le cas du site Na1 et

Site	Constante P / Champ hyperfin	Constante PS / Champ hyperfin
Na1	$a1 = 1 / H_{eff} = 6\alpha$	$b1 = 3.75 / H_{eff} = 12\alpha''$
Na2	$a2 = 4.7 / H_{eff} = 12\alpha'$	$b2 = 0.69 / H_{eff} = 6\alpha'''$

TAB. 6.7 – Constantes de couplage P et PS des site Na1 et Na2 et champs hyperfins effectifs associés (voir texte).

du couplage P, cela implique un champ hyperfin total égal à 6α . Le site Na2 "subit" un couplage $12\alpha'$ avec $\alpha' \neq \alpha$ a priori. Si α n'est malgré tout pas trop différent de α' , on peut comprendre que la constante de couplage $a2$ soit supérieure à $a1$. De même, il est intuitif que la constante de couplage avec les seconds voisins $b1$ soit supérieure à $b2$ puisque le site Na1 subit un couplage $12\alpha''$ contre $6\alpha'''$ pour le site Na2. Finalement, même si les constantes de couplage utilisées sont arbitraires, leur hiérarchie posséderait donc, a priori, un sens physique. Il faut cependant garder à l'esprit la possibilité que d'autres jeux de constantes de couplage, ou même d'autres types d'ordres, puissent fournir des résultats compatibles avec nos données RMN.

6.5.4 Influence de l'ordre des ions sodium sur les spectres RMN

Il est maintenant nécessaire de prendre en considération un possible ordre spatial dans la répartition des ions et des lacunes de sodium dans les plans cationiques puisque certaines situations peuvent fortement influencer les résultats présentés ici. Si on se réfère à la littérature, trois types d'ordres différents ont été proposés pour $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$.

Le premier fut suggéré par Zandbergen et collaborateurs (figure 6.24 a) à partir d'une étude par diffraction d'électrons [Zandbergen04]. Il a ensuite été affirmé par des calculs théoriques utilisant une approche DFT que cet ordre correspondait à un minimum d'énergie [Zhang05]. Cependant, une autre étude par diffraction de rayons X

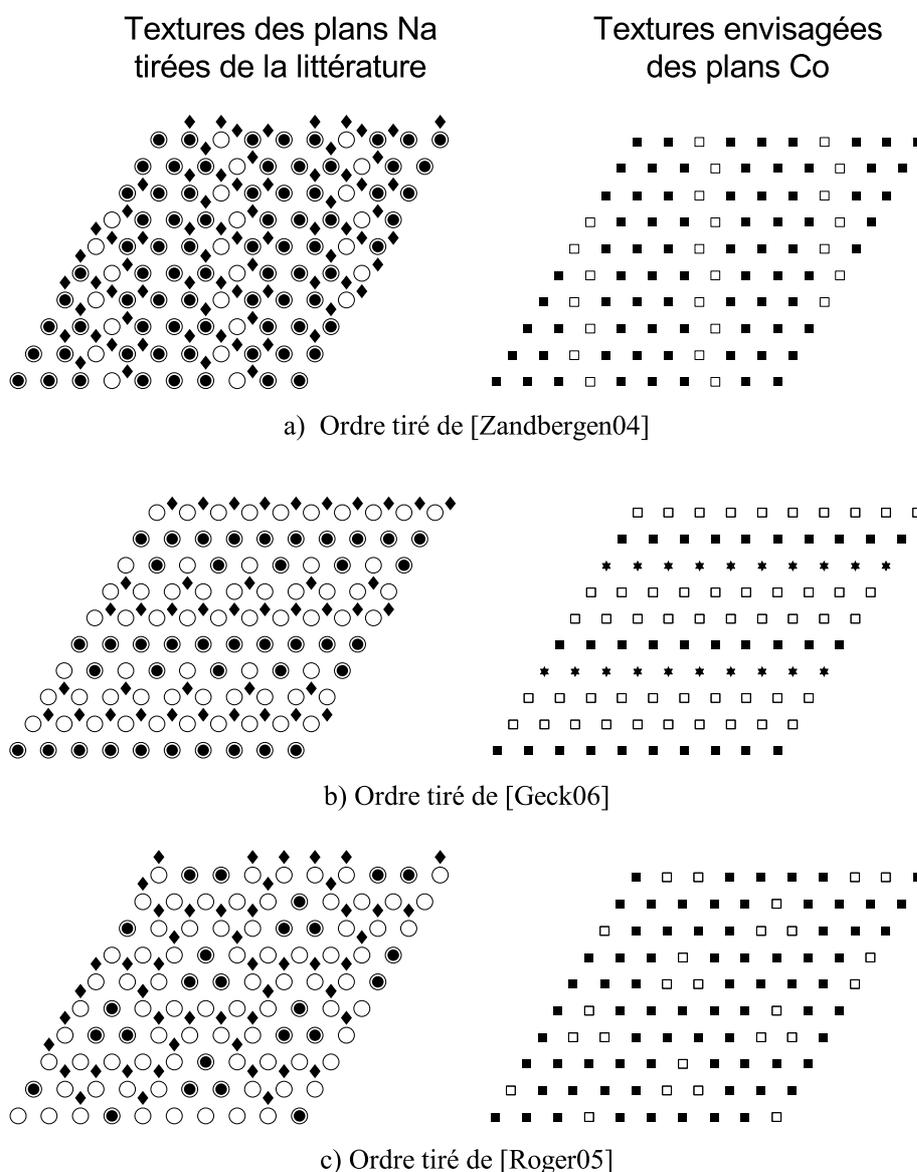


FIG. 6.24 – *Gauche* : Ordres dans les plans de sodium proposés dans la littérature pour $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. \circ = projections des sites Co, \bullet = sites Na1, \blacklozenge = sites Na2. Note : Dans le cas de l'ordre des ions sodium proposé par Zandbergen, la densité de Na est plus importante car il s'agit de la superposition de deux plans de sodium consécutifs (translation d'un plan à l'autre). *Droite* : Textures de charge dans les plans CoO_2 envisageables à partir de l'ordre du sodium. Les différents symboles correspondent à différents états de valence du cobalt : \square = Co^{3+} , \star = $\text{Co}^{(3+\delta)+}$, \blacksquare = $\text{Co}^{(3+\delta') +}$.

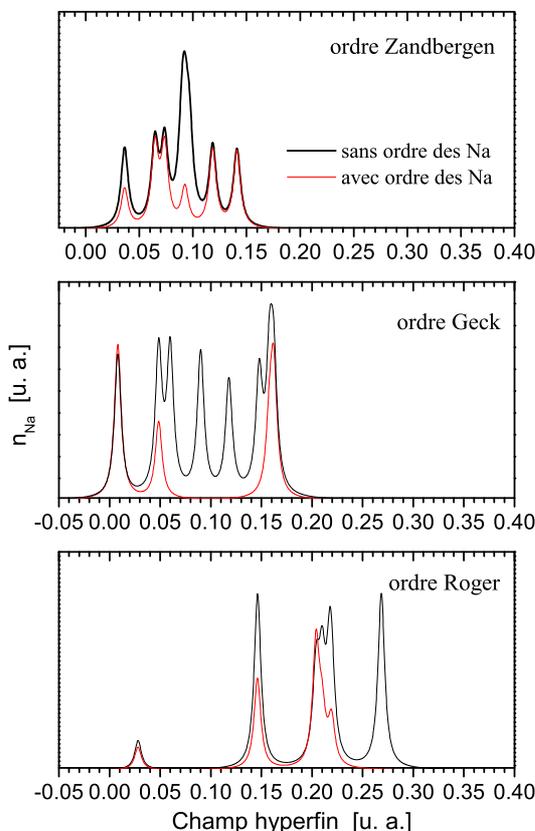


FIG. 6.25 – Simulations de champs hyperfins aux sites ^{23}Na dans le cas des ordres de la figure 6.24. Les spectres noirs correspondent au cas où seul un ordre dans les plans de cobalt a été considéré et les spectres rouges correspondent au cas où un ordre des ions cobalt corrélé à un ordre des ions sodium a été pris en compte.

de Geck et collaborateurs contredit les résultats précédents et suggère une organisation en bandes des ions et des lacunes de sodium (figure 6.24 b). Cet ordre serait étroitement lié à l'existence de bandes de charges dans les plans CoO_2 [Geck06]. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que les simulations de champs hyperfins qui ont fourni les résultats les plus proches de l'expérience ont été réalisées à l'aide de l'ordre c (figure 6.22), pour lequel les charges sont justement organisées en bandes. Le troisième et dernier ordre des ions sodium a été proposé par Roger et collaborateurs (figure 6.24 c) à partir de mesures de diffraction de neutrons et de simulations Monte-Carlo [Roger05a, Roger05b].

A partir d'hypothèses simples basées sur la densité de sodium occupant les sites Na1 (les plus susceptibles d'influencer la charge des ions cobalt) et sur la répulsion coulombienne, nous avons associé à tous ces ordres dans les plans de sodium une texture de charge hypothétique dans les plans de cobalt : puisque la répulsion coulombienne entre ions Co^{4+} et Na^+ doit être plus importante que celle entre ions Co^{3+} et Na^+ ,

nous avons considéré que l'occupation d'un site Na1 impliquait une valence +3 pour ses premiers voisins Co situés directement au-dessus et en-dessous de lui. Cette association est quelque peu discutable puisqu'en réalité le potentiel électrostatique dans les plans de cobalt est non-trivial. Il dépend en fait à la fois de l'ordre des états de charge du cobalt et de l'ordre des ions sodium [Roger05a, Roger05b]. Ceci étant, le choix précis de l'ordre de charges dans les plans de cobalt n'influencera pas qualitativement la discussion à venir.

Pour bien appréhender l'effet de l'ordre des ions sodium sur les champs hyperfins aux sites ^{23}Na , nous avons comparé les résultats de nos simulations dans le cas où seules les textures des plans de cobalt de la figure 6.24 sont prises en compte, à celles pour lesquelles les textures des plans de cobalt et celles de sodium associées sont considérées. D'après la figure 6.25, il est clair que l'ordre des ions Na a une influence très importante sur nos simulations. Dans un cas simple, cet ordre peut, en modifiant le nombre d'ions sodium correspondant à un site cristallographique, faire varier les intensités relatives des raies ^{23}Na tout en conservant leur nombre. C'est le cas par exemple de l'ordre de sodium proposé par Zandbergen et l'ordre de cobalt que nous lui avons associé. Dans les cas plus complexes des ordres proposés par Geck et Roger, la répartition des ions sodium peut aussi impliquer la non-occupation de certains site Na et conduire à la disparition des valeurs de champ hyperfin associées. Dans ce cas, la variation de l'intensité relative des raies ^{23}Na s'ajoute à la disparition de certaines d'entre elles. L'ordre des ions sodium est donc un ingrédient essentiel à prendre en considération puisque son association avec l'ordre dans les plans de cobalt peut conduire à une modification significative des spectres RMN.

6.5.5 Résumé sur les modélisations de textures

Grâce aux simulations de champ hyperfin aux sites de sodium que nous venons de présenter, nous avons pu exclure une répartition aléatoire des différents sites de cobalt (l'invalidation d'un site unique étant déjà acquise). Pour valider un modèle d'ordre particulier, il aurait été nécessaire de réaliser des simulations similaires sur les noyaux ^{59}Co . La présence de seulement trois sites RMN sur les spectres RMN du cobalt devrait à priori imposer, elle aussi, de fortes contraintes sur le type d'organisation des charges. Malheureusement la situation pour les noyaux ^{59}Co est plus complexe. En effet, il faut à priori tenir compte de deux types de couplage hyperfin dans le cas du cobalt : un couplage sur site, qui a pour origine la polarisation de cœur et le couplage dipolaire, ainsi qu'un couplage hyperfin transféré qui, via l'oxygène et l'interaction de contact, couple un noyau de cobalt avec les moments magnétiques électroniques de ses plus proches voisins Co (voir chapitre 2). Si ce couplage transféré existe bel et bien (comme nous l'avons proposé pour justifier le champ hyperfin faible mais non-nul aux sites Co^{3+}), alors nous nous retrouvons avec beaucoup de paramètres ajustables...

En conclusion, nous avons tenté d'illustrer par des exemples l'influence des différents paramètres sur les spectres RMN mais nous sommes encore loin d'avoir déterminé l'ordre spatial exact des états électroniques dans les plans de cobalt ! Cependant, la

RMN des noyaux ^{23}Na s'est révélée être très contraignante pour les ordres de charges dans les plans CoO_2 et les ordres d'ions Na^+ dans les plans cationiques. Associée aux simulations de champs hyperfins, elle constitue donc un outil très efficace pour valider ou non les scénarios d'ordres envisageables. Elle connaît néanmoins une limitation importante : la connaissance précise des couplages hyperfins. De plus, si l'ordre des Na a pour l'instant été révélé par des expériences de diffraction, il n'en n'est pas de même pour l'organisation spatiale des charges dans les plans de cobalt, beaucoup plus difficile à mettre en évidence. Pour le moment, cette texture électronique peut seulement être "postulée" à partir de l'ordre des sodium, en considérant que les variations du potentiel électrostatique créé dans les plans CoO_2 par les ions Na^+ imposent (ou dominent) la répartition spatiale des charges.

6.6 Conclusion

L'étude RMN de la phase paramagnétique du composé $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ nous a permis de parvenir à d'importantes conclusions. Les spectres des noyaux ^{59}Co montrent clairement trois sites RMN bien distincts, qui n'avaient été jusqu'alors observés que par Mukhamedshin et collaborateurs. Un des sites correspond à des noyaux de cobalt non, ou très peu, magnétiques (Co^{3+}), d'abondance relative proche de 27 %. On est donc très loin des 75 % d'ions Co^{3+} attendus dans l'image classique $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Les deux autres sites correspondent à un, voire probablement deux états de valence intermédiaire du cobalt : $\text{Co}^{(3+\delta)+}$ et $\text{Co}^{(3.3+\delta') +}$. Même si nous n'avons pu déterminer les différences entre ces deux derniers sites électroniques, l'existence d'environ 75 % de sites de cobalt magnétiques est, en soit, un résultats très important : elle permet en effet d'éliminer le paradoxe de l'existence d'une phase magnétique dans cette zone de dopage puisque nous sommes finalement très loin de l'image de moments magnétiques dilués. Les simulations de champ hyperfin aux sites de sodium nous ont, de plus, permis de montrer que ces trois états électroniques du cobalt doivent être spatialement ordonnés. L'ordre exact n'a pu être déduit, mais les résultats placent un certain nombre de contraintes fortes. Enfin, les mesures $^{23}T_1^{-1}$ nous ont apporté des preuves du mouvement de certains ions sodium dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ jusqu'à basse température, sans que cela n'influe apparemment sur les états électroniques du cobalt.

Cette image nouvelle du magnétisme devra être prise en compte pour comprendre les propriétés thermoélectriques de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, qui sont les plus spectaculaires dans la zone $x \simeq 0.75 - 0.85$, et qui sont liées au magnétisme [Wang03, Lee06].

Chapitre 7

La phase magnétique ordonnée dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$

Motivation

Hormis la découverte de supraconductivité dans un composé Na_xCoO_2 intercalé en eau [Takada03], l'élément qui a réellement suscité notre intérêt pour les cobaltates à base de sodium est la mise en évidence en 2003 d'un ordre magnétique statique à basse température dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ [Motohashi03, Sugiyama03]. La découverte d'une phase magnétique, dans une région du diagramme de phase où le nombre $(1 - x)$ de moments magnétiques dans les plans CoO_2 devait théoriquement être faible, était très surprenante. Même si, au vu de nos résultats, ce paradoxe est aujourd'hui résolu, cette constatation fût à l'origine de notre décision d'étudier les propriétés magnétiques de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. Dans un premier temps, notre but principal visait à caractériser la phase magnétique grâce à l'étude RMN des noyaux ^{59}Co et ^{23}Na . Cependant, les propriétés complexes de ce composé nous ont contraints à consacrer une large part de cette thèse à l'étude de la phase paramagnétique ($T > 22$ K). De plus, durant cette période d'investigation, des progrès significatifs ont été réalisés sur la compréhension de la phase magnétique, notamment grâce à des études de diffusion de neutrons. Dès lors, l'étude RMN de cette phase apparaissait nettement moins cruciale. Elle nous permettra néanmoins de confirmer certains résultats obtenus par le biais d'autres techniques, comme le moment magnétique par site de cobalt ou l'existence d'une transition métamagnétique vers $H_0 = 8$ T. Nous présenterons aussi brièvement des propriétés très particulières d'oscillation des courbes d'écho de spin et d'une modification radicale des spectres sous l'effet des impulsions RMN.

7.1 Résultats connus

Des mesures de résonance de spin de muons [Sugiyama03], de résistivité, de chaleur spécifique et d'aimantation [Motohashi03], ont permis de mettre en évidence une transition magnétique dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ à $T \simeq 22$ K. Sugiyama et collaborateurs ont

suggéré que cette phase ordonnée était de type ferrimagnétique ou de type onde de densité de spin (ODS) commensurable (la modulation de la densité de spin est un multiple du pas de réseau) et ont évalué le moment magnétique au site de cobalt à environ $0.18 \mu_B$ [Sugiyama03]. Cette valeur est relativement faible en comparaison du moment magnétique d'un ion Co^{4+} dans son état bas spin ($S = \frac{1}{2}$) qui est théoriquement égal à $1 \mu_B$. Il était cependant nécessaire de considérer ces résultats avec prudence puisque, pour ces deux études, la transition magnétique ne concernait qu'une faible fraction du volume total de l'échantillon (respectivement $\sim 21\%$ [Sugiyama03] et $\sim 1\%$ [Motohashi03]). On pouvait alors se demander si la transition magnétique était réellement intrinsèque à $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$.

En 2004, des mesures de diffusion inélastique de neutrons, réalisées sur un monocristal de même composition, ont mis en évidence l'existence de corrélations ferromagnétiques fortes dans les plans CoO_2 [Boothroyd04]. Dans le même temps, des mesures de transport, de chaleur spécifique, de magnétorésistance et d'aimantation ont renforcé l'hypothèse d'une phase ODS pour $T < 22$ K [Sales04] et suggéré une orientation des moments magnétiques parallèle à l'axe c . Une étude de Luo et collaborateurs dans $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ ($T_{mag} \simeq 20$ K) a, de plus, mis en évidence une transition métamagnétique pour un champ proche de 8 T [Luo04].

Courant 2005, Mendels et collaborateurs ont confirmé, par l'intermédiaire de mesures de relaxation de muons, que la phase magnétique observée précédemment est bien intrinsèque à $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ (la transition concerne 100 % du volume total de leur échantillon). Ils ont aussi rapporté l'existence d'une transition magnétique à $T = 27$ K pour la composition $x = 0.85$. La phase magnétique correspondant à ces deux compositions est assimilée à une ODS commensurable [Mendels05]. Finalement, des études par diffusion de neutrons dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ [Helme05] et dans $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ [Bayrakci05] ont permis d'importantes avancées : elles établissent un ordre de type ferromagnétique dans les plans CoO_2 et antiferromagnétique entre les plans (structure antiferromagnétique de type A), comme indiqué sur la figure 7.1, avec une orientation des moments magnétiques parallèle à l'axe c . Il est important de noter que la structure décrite consiste en une répartition homogène de l'aimantation sur tous les sites de cobalt ($0.13 \mu_B/\text{Co}$ dans $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ [Bayrakci05]). Ceci est très surprenant si on considère les résultats de notre étude RMN de la phase paramagnétique de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ où l'existence d'une texture électronique non-homogène a clairement été mise en évidence (voir chapitre 6). Une autre caractéristique déroutante de ces études réside dans la similarité des constantes d'échange magnétique intra-plan ($J_{ab} \simeq -6$ meV dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ et -9 meV dans $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$) et inter-plan ($J_c \simeq 12.2$ meV dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ et 6 meV dans $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$) [Helme05, Bayrakci05]. Le caractère 3D des corrélations magnétiques contraste donc avec le caractère bidimensionnel de la structure cristallographique et du transport électronique.

Enfin, durant l'année 2006, Helme et collaborateurs ont pu confirmer l'existence d'une transition métamagnétique ($H_0 \simeq 8$ T) dans $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ grâce à des mesures de diffraction de neutrons [Helme06]. Ils ont réussi à interpréter cette transition comme une transition spin-flop dans la structure AF de type A et rapportent qu'elle s'étalerait

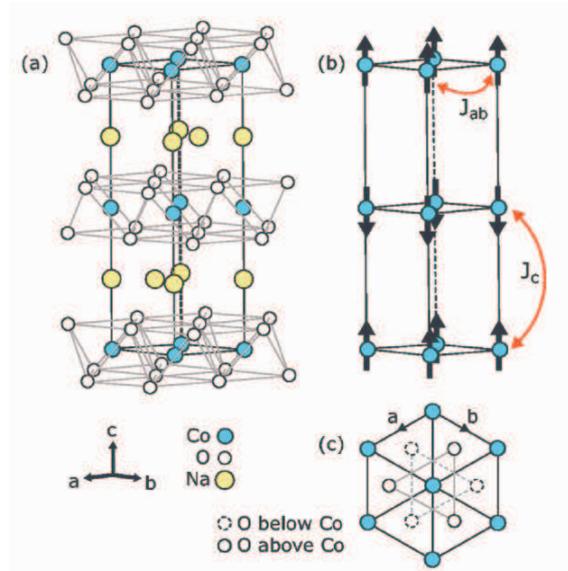


FIG. 7.1 – a) Structure cristallographique de Na_xCoO_2 . b) Structure antiferromagnétique de type A avec J_{ab} et J_c les constantes d'échange. c) Plan ab montrant l'orientation de l'octaèdre d'oxygène autour d'un ion Co (figure tirée de [Helme06]).

sur 3 T. Il ont aussi évalué le moment magnétique par site de cobalt à $0.11 \mu_B$, ce qui est compatible avec les résultats précédents. Simultanément, ils ont mis en évidence dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ l'existence de deux termes d'anisotropie de spin. Le premier est un terme d'anisotropie axiale qui reflète le fait que les spins sont orientés le long de l'axe c . Le deuxième est un terme d'anisotropie dans le plan qui a pour conséquence d'abaisser la symétrie d'ordre 3 autour de l'axe c de l'environnement du cobalt (si on considère seulement le premier voisin O). Un ordre des ions sodium ou un ordre de charge sur le cobalt pourrait permettre d'expliquer, selon les auteurs, cet abaissement de symétrie [Helme06].

7.2 Disparition du signal ^{59}Co

D'après les mesures d'aimantation présentées dans le chapitre 4, nous savons que $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ subit une transition magnétique à $T_{mag} = 22$ K. Du point de vue de la RMN, il est aussi possible de mettre en évidence cette transition magnétique. Comme on peut le voir sur la figure 7.2, la RMN des noyaux de cobalt indique que l'augmentation globale de $(^{59}T_1T)^{-1}$ et $(^{59}T_2T)^{-1}$ commence dès 50 K, puis devient de plus en plus importante à mesure qu'on se rapproche de $T = 22$ K. Cette caractéristique peut s'interpréter comme un ralentissement de la fréquence des fluctuations magnétiques qui se rapproche de la fréquence RMN et rend la relaxation plus efficace. On peut par contre remarquer que ces mesures semblent indiquer une augmentation de $(^{59}T_1T)^{-1}$ moins si-

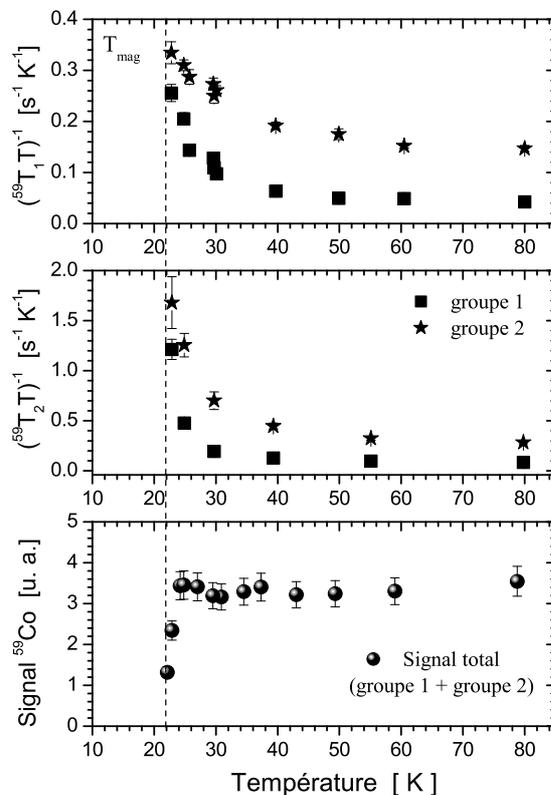


FIG. 7.2 – $(^{59}T_1T)^{-1}$, $(^{59}T_2T)^{-1}$ et signal RMN des raies centrales des noyaux ^{59}Co à l'approche de la transition magnétique ($T_{\text{mag}} = 22 \text{ K}$).

gnificative dans le cas du groupe 2. Cette différence de comportement est probablement liée à l'existence, dans le cas du groupe 2, d'une contribution constante en fonction de la température plus importante que dans le cas du groupe 1. Ceci est d'ailleurs corroboré par les mesures de $(^{59}T_2T)^{-1}$, qui correspondent à la contribution Redfield due à la relaxation longitudinale, et dont le comportement à l'approche de la transition est semblable pour les deux groupes. Enfin, il est important de noter qu'en-dessous de 25 K, le signal de cobalt (corrigé des effets de température et de T_2) diminue fortement comme indiqué sur la figure 7.2 (bas). Il disparaît ensuite presque en totalité en-dessous de 22 K, vraisemblablement à cause d'un raccourcissement très important de T_2 : si T_2 devient plus court que le temps de récupération du spectromètre RMN, le signal ne peut plus être enregistré. Ce phénomène ("wipeout") est bien connu, par exemple, à l'approche du gel magnétique dans les supraconducteurs à haute température critique comme $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [Julien01]. Cette disparition du signal ^{59}Co pourrait aussi résulter d'une très importante augmentation du déplacement ou/et de la largeur de raie en raison de la présence sur site d'un moment magnétique.

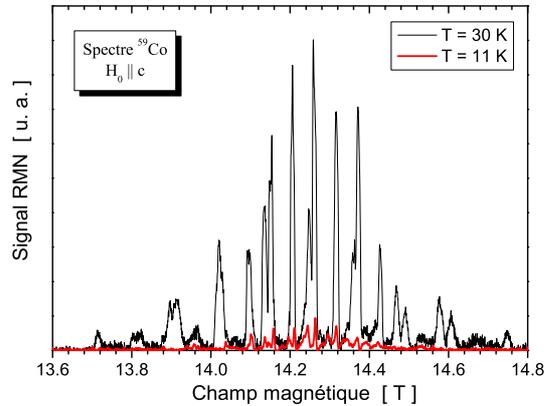


FIG. 7.3 – Comparaison des spectres ^{59}Co à $T = 30\text{ K}$ et $T = 11\text{ K}$.

La comparaison de l'intégration des spectres réalisés à 30 K et à 11 K (figure 7.3) nous indique une perte de signal d'environ 96 % entre ces deux températures. Nous pouvons donc considérer que la phase magnétique concerne la totalité du volume de l'échantillon.

7.3 Spectres et déplacements ^{23}Na

Contrairement aux noyaux de cobalt, la RMN du sodium ne semble pas indiquer de perte de signal au passage de la transition magnétique même si nous devons reconnaître ne pas avoir fait de mesure précise de l'intensité du signal. Comme on peut le voir sur la figure 7.4, les spectres sont fortement modifiés en-dessous de $T = 22\text{ K}$ avec globalement un fort élargissement des raies et d'importantes modifications de la forme. A cause du nombre élevé de raies et de leur largeur importante, il n'est pas vraiment possible d'établir une correspondance entre les raies au-dessus et en-dessous de la transition magnétique. Nous n'avons donc pas pu déterminer si les différentes raies sont affectées de manière similaire par cette transition. Cependant nous avons ajusté les signaux ^{23}Na en associant une raie à chaque singularité visible sur les spectres. Pour cela nous avons utilisé sept raies dont nous avons déterminé le déplacement et la largeur en fonction de la température comme indiqué sur les figures 7.4 (la "largeur moyenne" est égale à la moyenne des largeurs de ces raies) et 7.5.

Il est cependant nécessaire de ne pas faire de conclusions hâtives sur la position des différentes raies sur la figure 7.5 puisque les effets de champ démagnétisant peuvent être très importants comme nous le verrons ultérieurement.

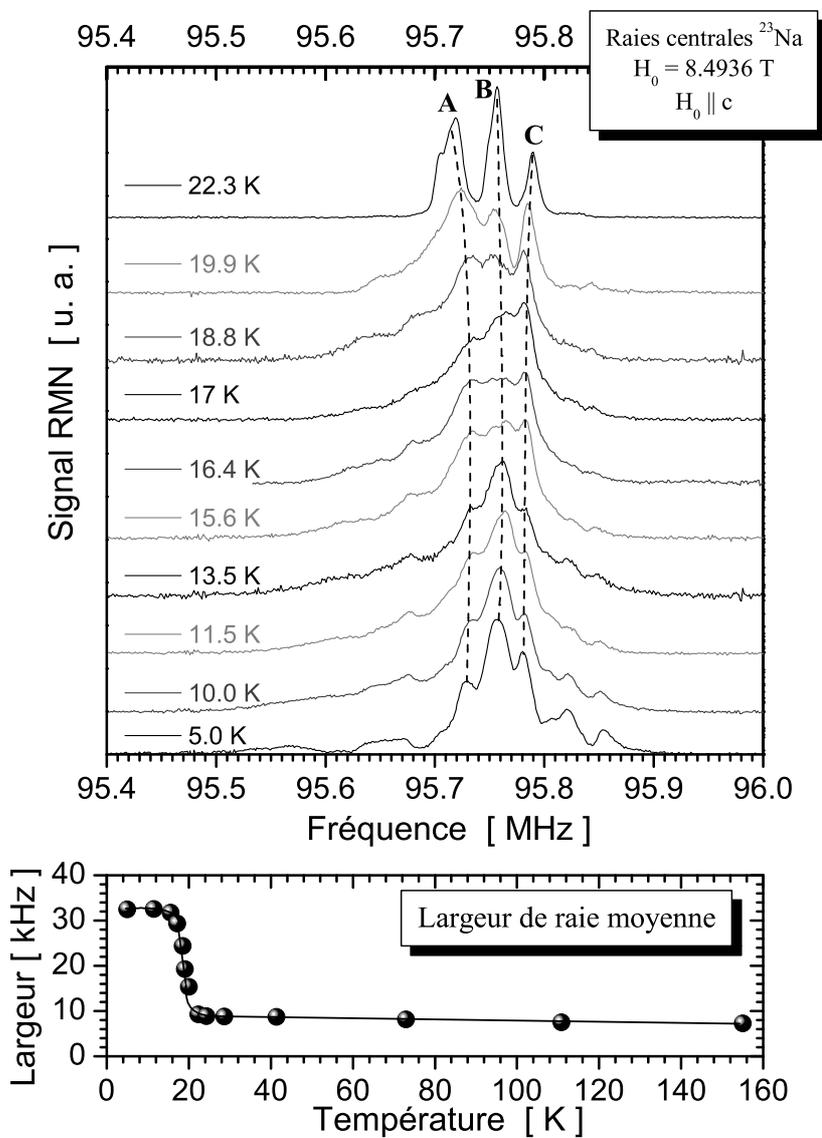


FIG. 7.4 – Raies centrales des noyaux ^{23}Na (haut) et valeur moyenne des largeurs de raie en fonction de la température (bas). Les traits pointillés correspondent aux positions que nous avons choisies pour réaliser les mesures de relaxation (traitées ultérieurement).

7.4 La transition métamagnétique vue par RMN du ^{23}Na :

D'après [Luo04] et [Helme06], il existe une transition métamagnétique dans $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ pour un champ magnétique appliqué $H_M \simeq 8 \text{ T}$. Cette transition est décrite comme

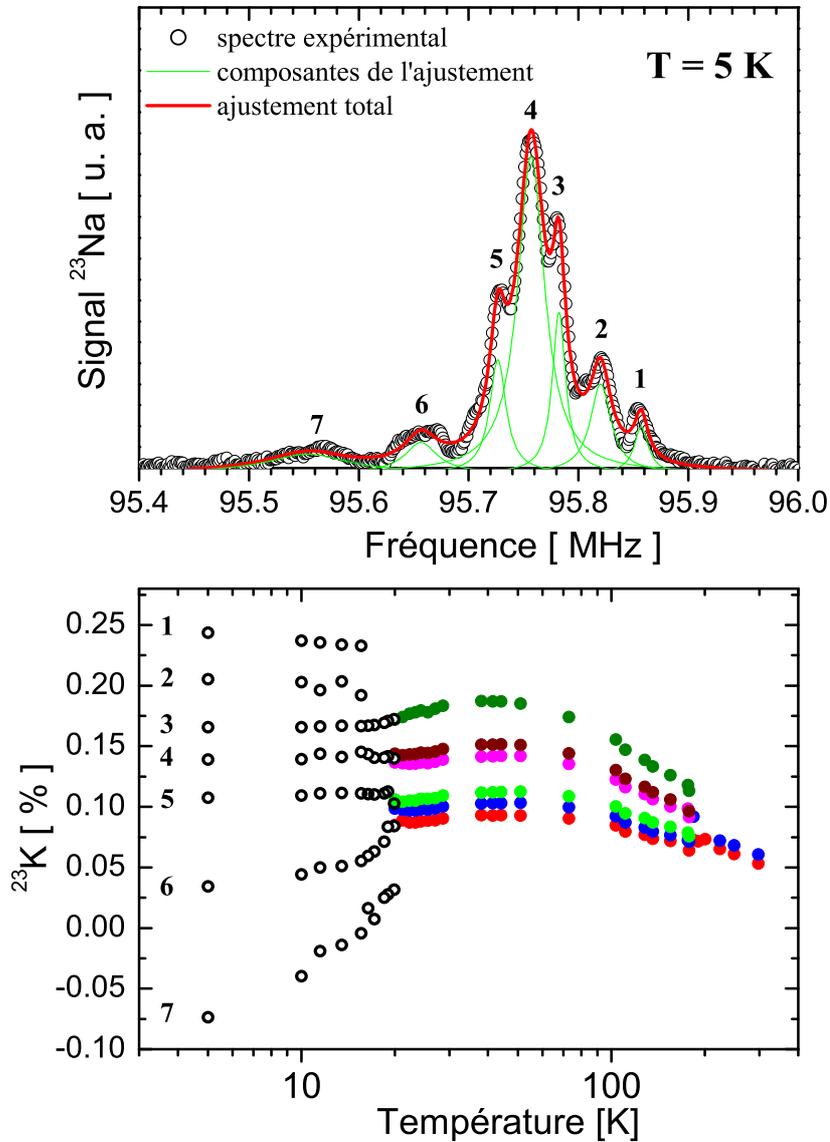


FIG. 7.5 – Haut : Raies centrales des noyaux ^{23}Na à 5 K (symboles noirs) et ajustement correspondant (courbe rouge). Bas : déplacement des raies ^{23}Na obtenu à l'aide de l'ajustement décrit ci-dessus. Les déplacements pour $T > T_{\text{mag}}$ sont fournis à titre de comparaison.

une transition dite "spin-flop" dans la structure AF de type A. Ce type de transition ne peut avoir lieu que dans le cas où le champ magnétique extérieur est appliqué suivant la direction de facile aimantation, qui correspond à l'orientation des moments magnétiques en champ nul. On peut décrire schématiquement ce phénomène à partir du Hamiltonien classique du système formé par deux spins (traités comme des vecteurs

de longueur constante), \vec{S}_1 et \vec{S}_2 , situés à la verticale l'un de l'autre et couplés antiferromagnétiquement. Dans l'orientation $H_0 \parallel c$, qui correspond à la direction de facile aimantation, \mathcal{H} s'écrit :

$$\mathcal{H} = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - D(S_{z,1}^2 + S_{z,2}^2) + |g|\mu_B \vec{H}_0 (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \quad (7.1)$$

où J est la constante de couplage d'échange antiferromagnétique ($J > 0$) et D est le terme d'anisotropie magnéto-cristalline uniaxial ($D > 0$ pour un axe de facile aimantation). Le dernier terme de 7.1 correspond, quant à lui, à l'énergie Zeeman. Comme

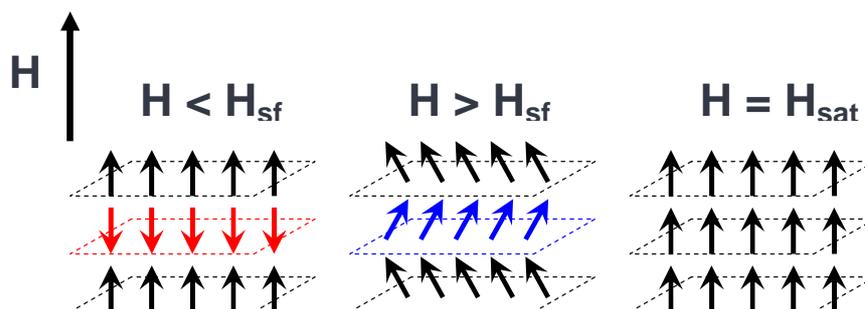


FIG. 7.6 – Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques de part et d'autre d'une transition spin-flop (le champ magnétique extérieur est appliqué dans la direction de facile aimantation).

nous l'avons déjà précisé, quand le champ magnétique extérieur est nul, l'orientation des moments magnétiques est équivalente à celle représentée sur la figure 7.1 (si on considère uniquement le couplage J_c) car l'énergie d'anisotropie impose une direction des spins suivant l'axe c (axe de facile aimantation).

En appliquant un champ magnétique, la configuration en champ nul reste stable. Pour gagner de l'énergie Zeeman, il faut que les spins basculent dans la direction perpendiculaire à H_0 et que les deux sous-réseaux se replient suivant z ("canting"). Ceci coûte l'énergie d'anisotropie, et une partie de l'énergie d'échange à cause du canting. La transition spin-flop ne se produira que pour une valeur de champ suffisamment élevée pour que le gain d'énergie Zeeman l'emporte sur les deux autres termes. Ensuite, en augmentant H_0 , on va augmenter le canting jusqu'à atteindre la saturation pour laquelle tous les spins sont antiparallèles au champ H_0 (le moment magnétique associé au spin étant défini par $\vec{M}_i = -|g|\mu_B \vec{S}_i$, il est parallèle à H_0 à saturation). D'un point de vue macroscopique, cela se traduit à température nulle par une aimantation suivant l'axe c quasiment nulle pour des valeurs de H_0 inférieures au champ de spin-flop. Au-dessus de H_{SF} , la composante ferromagnétique due au canting est proportionnelle au champ magnétique et augmente en fonction de H_0 jusqu'à la valeur de champ pour laquelle on atteint la saturation (H_{sat}). Pour $H_{SF} < H_0 < H_{sat}$, l'aimantation suivant c aura donc un type comportement un peu analogue à celui d'une phase paramagnétique, bien qu'avec une valeur bien plus grande.

Cette transition spin-flop est très intéressante du point de vue de la RMN, vis à vis notamment des noyaux de sodium. Le sodium, occupant un site Na1 ou Na2, appartient au plan de symétrie, perpendiculaire à c , de deux plans de cobalt consécutifs. En-dessous de la transition spin-flop, les moments magnétiques dans les plans CoO_2 sont orientés antiferromagnétiquement suivant l'axe c . Si l'aimantation était identique sur tous les sites d'un plan, on aurait une compensation parfaite du champ hyperfin transféré au site de sodium, en raison de sa position de symétrie. Cependant nous savons, d'après le chapitre 6, qu'il existe une texture magnétique dans les plans de cobalt. Des défauts dans cette texture, ou des textures différentes d'un plan de cobalt à l'autre, ou encore des textures identiques mais décalées d'un plan à l'autre, peuvent conduire à une non-compensation du champ hyperfin transféré au site de sodium, et engendrer un profil complexe du spectre ^{23}Na . Il est alors plus judicieux d'essayer de travailler au-dessus de la transition spin-flop, où la composante alternée de l'aimantation locale est dans le plan (ab) . Son influence sur les déplacements de raie sera alors un effet du deuxième ordre.

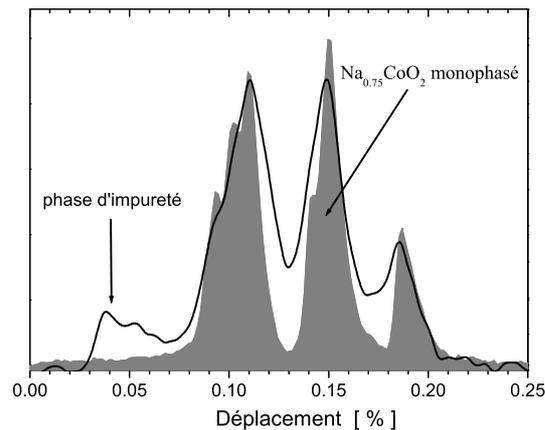


FIG. 7.7 – Raies centrales ^{23}Na à 30 K et 14.25 T ($H||c$) dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ et dans l'échantillon utilisé pour l'étude du spin-flop.

Pour mettre en évidence la transition spin-flop, nous avons réalisé l'étude des raies centrales ^{23}Na en fonction du champ magnétique. Cette étude a été réalisée sur un échantillon qui s'est ultérieurement révélé être séparé en une phase majoritaire $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ et une phase minoritaire $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ (contrairement aux mesures de la figure 7.4 réalisées sur un échantillon monophasé $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$). Le bon accord entre les spectres de sodium réalisés à 30 K et 14.25 T, dans cet échantillon et dans l'échantillon $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ monophasé, nous assure que la phase majoritaire correspond bien à $x = 0.75$ (figure 7.7). Nous précisons que le déplacement de la raie à gauche du spectre noir (échantillon biphasé) ne varie pas en fonction de la température. Par conséquent elle ne suit pas la susceptibilité magnétique, contrairement aux trois autres raies visibles sur le spectre, et a donc été logiquement attribuée à une phase d'impureté.

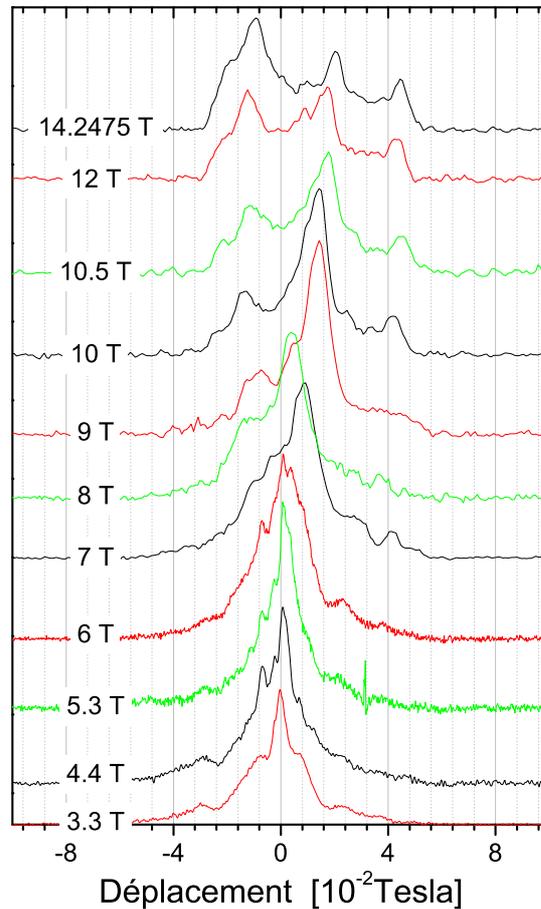


FIG. 7.8 – Raies centrales ^{23}Na à 1.6 K en fonction du champ magnétique ($H||c$). Ici, les positions n'ont pas été corrigées du champ démagnétisant.

Les spectres en fonction du champ magnétique sont représentés sur la figure 7.8. On constate une importante modification du profil général en fonction du champ magnétique appliqué. En particulier, l'intensité de la raie au centre du spectre semble diminuer continûment en fonction de H_0 . On note aussi l'émergence de deux raies réparties de façon pratiquement symétrique de part et d'autre de la raie centrale. Sur la figure 7.9 sont comparés les profils des spectres à haut champ (14.2475 T) obtenus au-dessus et en-dessous de T_{mag} . Comme on peut le constater en dilatant l'échelle dans le cas du spectre obtenu à 20.7 K, il est possible de faire approximativement coïncider les deux spectres. Cette constatation n'est pas vraiment surprenante si on considère que l'on est au-dessus de la transition spin flop avant saturation de l'aimantation : dans cette configuration des moments magnétiques, le canting imposé par le champ extérieur (suivant c) induit une aimantation ferromagnétique parallèle et proportionnelle à H_0 . Le profil du spectre dans la phase magnétique doit donc être identique à celui dans la

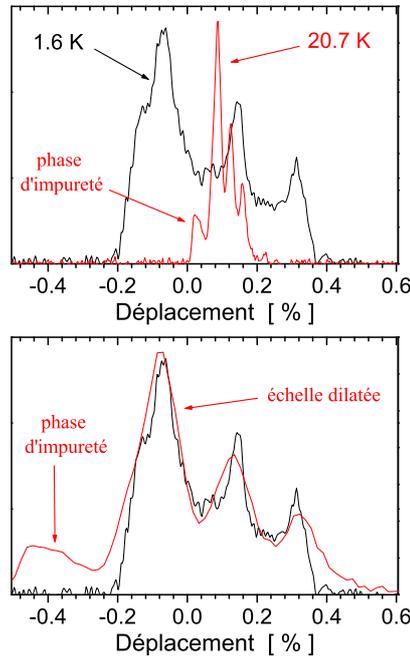


FIG. 7.9 – Haut : Raies centrales des noyaux ^{23}Na à 1.6 K (courbe noire) et 20.7 K (courbe rouge) pour $H_0||c = 14.2475\text{ T}$ (l'effet du champ démagnétisant n'a pas été pris en compte). Bas : L'échelle du spectre obtenu à 20.7 K a été arbitrairement dilatée pour comparer son profil avec celui du spectre à 1.6 K.

phase paramagnétique.

7.4.1 Correction de champ démagnétisant

La correction de champ démagnétisant dans la phase magnétique va avoir une influence importante sur la position des spectres. Seule la composante ferromagnétique de l'aimantation va engendrer un champ démagnétisant. D'après la valeur de la susceptibilité, nous connaissons la correction de champ démagnétisant à appliquer au spectre à 20.7 K : $K_{demag}(20.7\text{ K}) \simeq 0.036\%$. Puisque l'écart entre les raies du spectre de sodium est d'origine magnétique, il varie proportionnellement à la composante d'aimantation sur site dans la direction du champ appliqué, autrement dit, il est proportionnel à la composante ferromagnétique (on note $\Delta K_c(20.7\text{ K})$ l'écart de déplacement entre la raie la moins déplacée et la raie la plus déplacée). Puisque le champ démagnétisant est aussi proportionnel à cette composante, pour déterminer $K_{demag}(1.6\text{ K})$, il suffit de multiplier $K_{demag}(20.7\text{ K})$ par le rapport $\frac{\Delta K_c(1.6\text{ K})}{\Delta K_c(20.7\text{ K})} \simeq 5.4$.

De cette façon on obtient une correction de champ démagnétisant : $K_{demag}(1.6\text{ K}) \simeq 0.18\%$. L'effet est très important, comme on peut le voir sur la figure 7.10, puisqu'après correction le déplacement devient positif pour toutes les raies. Cette caractéristique

était d'ailleurs attendue d'après la description du spin-flop donnée auparavant.

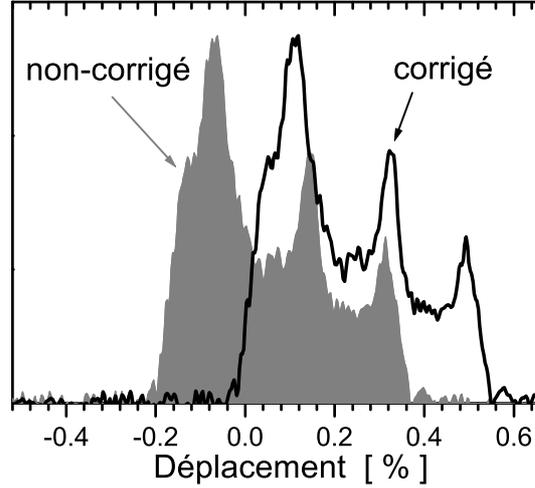


FIG. 7.10 – Raies centrales ^{23}Na dans la direction $H_0 \parallel c$ ($H_0 = 14.2475 \text{ T}$), à environ 1.6 K , avant correction des effets de champ démagnétisant (remplissage gris) et après (courbe noire).

7.4.2 Evaluation du moment magnétique au site de cobalt

A partir de la mesure du déplacement des raies de sodium dans la phase magnétique, corrigé des effets de champ démagnétisant, et de sa comparaison avec le déplacement dans la phase paramagnétique, il est possible de déterminer l'aimantation locale au site de cobalt "vu" par les noyaux de sodium pour $T < T_{mag}$. Dans le cas idéal d'une aimantation homogène dans les plans CoO_2 (quelle que soit T), la valeur de l'aimantation locale vu par un site de sodium pourrait être déduite de la relation :

$$K_c^{spin} = \frac{A_c}{g\mu_B} \chi_c^{spin} \quad (7.2)$$

avec $M_c^{loc} = \chi_c^{spin} H_0$ l'aimantation locale. En effet, si la direction des moments magnétiques pour $T < T_{mag}$ est parallèle à c , alors :

$$M_c^{loc}(T < T_{mag}) = \frac{g\mu_B K_c(T < T_{mag})}{A_c} H_0 \quad (7.3)$$

La connaissance précise de A_c et $K_c(1.6 \text{ K})$ nous permet ensuite de déduire la valeur de l'aimantation locale au site de cobalt. Dans la réalité la situation est plus complexe. En effet, dans le chapitre consacré à la phase paramagnétique de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ nous avons établi l'existence d'une texture magnétique non-homogène dans les plans CoO_2 . Ceci

implique que l'aimantation locale n'est pas équivalente pour tous les sites Co. On peut donc penser que l'estimation des constantes de couplage aux sites de sodium à haute température est en partie faussée. Cependant, chaque site Na est vraisemblablement couplé à un nombre important de noyaux de cobalt (par l'intermédiaire des couplages premiers et seconds voisins) dont environ 75 % sont magnétiques. On peut donc considérer en première approximation que les noyaux de sodium voient "globalement" une aimantation homogène et que l'estimation des constantes de couplage hyperfin n'est "pas trop" éloignée de la réalité.

Les constantes de couplage hyperfin n'ont pas été déterminées dans cet échantillon. Cependant, les positions de raie étant identiques à celles déterminées dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ (figure 7.7), nous allons utiliser les constantes A_c déterminées dans le chapitre 6, qui sont rappelées dans le tableau 7.1. Puisque les structures fines au sein de chaque groupe

Site ^{23}Na	$^{23}A_c$ [$\text{kG} \cdot \mu_B^{-1}$]
1	7.4 ± 0.6
2	9.0 ± 0.6
3	9.7 ± 0.6
4	13.2 ± 0.6
5	14.5 ± 0.7
6	18.2 ± 0.9
moyen	12.2 ± 0.4

TAB. 7.1 – Constantes de couplage hyperfin du ^{23}Na dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ pour $H_0 \parallel c$.

de raies ne sont pas résolues dans l'échantillon qui fait l'objet de cet étude en fonction du champ magnétique, nous allons utiliser la valeur moyenne des constantes de couplage correspondant aux différents groupes de raies. Plus explicitement, la moyenne des trois premières constantes de couplage hyperfin de ce tableau sera associée à la raie la moins déplacée du spectre ($^{23}A_c^1 = 8.7 \text{ kG} \cdot \mu_B^{-1}$), la moyenne des deux suivantes à la deuxième raie ($^{23}A_c^2 = 13.9 \text{ kG} \cdot \mu_B^{-1}$) et enfin la sixième constante à la troisième raie ($^{23}A_c^3 = 18.2 \text{ kG} \cdot \mu_B^{-1}$). A l'aide des valeurs de déplacement des trois raies principales tirées de la figure 7.10 et de la relation 7.3, on obtient les valeurs d'aimantation locale : $M_c^{loc,1} = 0.036 \mu_B$, $M_c^{loc,2} = 0.066 \mu_B$ et $M_c^{loc,3} = 0.077 \mu_B$. A partir de ces différentes valeurs, il serait tentant de conclure que le moment magnétique suivant l'axe c "vu" par le sodium est inhomogène. Cependant, pour déterminer les constantes de couplage hyperfin présentées dans le tableau 7.1, nous avons utilisé la susceptibilité macroscopique qui est une moyenne des susceptibilités locales. En d'autres termes, nous avons sous-estimé ou sur-estimé l'aimantation locale suivant les sites de sodium. Il est alors plus judicieux de déterminer la valeur de l'aimantation locale à partir des noyaux de sodium dont le déplacement correspond au premier moment du spectre de la figure 7.10 ($^{23}K = 0.228 \%$). C'est effet le site pour lequel la susceptibilité locale doit être la plus proche de la susceptibilité macroscopique. En utilisant la constante de couplage moyenne du tableau 7.1 ($12.2 \text{ kG} \cdot \mu_B^{-1}$), on peut déduire que l'aimantation

locale vue par le sodium est proche de $0.053 \mu_B$. Ce résultat est comparable aux valeurs de moment magnétique annoncées dans la littérature (typiquement de l'ordre de $0.1 \mu_B$ [Sugiyama03, Bayrakci05, Helme06]) à un facteur proche de 2 près. Ce facteur s'explique par le fait que la RMN ne nous permet de sonder que la composante de l'aimantation suivant H_0 (parallèle à l'axe c) qui est la projection du moment magnétique total. Puisque nous sommes au-dessus de la transition spin flop mais en-dessous de la saturation des moments magnétiques, il est compréhensible que notre valeur soit inférieure au moment magnétique total déterminé à partir des autres techniques. Une confirmation expérimentale de notre analyse serait de trouver un champ de saturation proche de $14 * 2 = 28$ T.

7.4.3 Mise en évidence de la transition métamagnétique

Grâce aux profils similaires des spectres dans la phase paramagnétique et dans la phase magnétique, il a été possible de déterminer la correction de champ démagnétisant à 14.2475 T. Malheureusement, les spectres à bas champ n'ont pas cette caractéristique, ce qui ne nous permet pas de déterminer la correction de champ démagnétisant correspondante. Dans un premier temps nous avons donc fait l'hypothèse que cette correction était proportionnelle à H_0 (cela semblait raisonnable puisque même pour $H_0 < H_{SF}$, l'aimantation macroscopique à 5 K varie linéairement avec le champ [Luo04]). Cependant, à température nulle et pour $H_0 < H_{SF}$, l'aimantation macroscopique d'une phase antiferromagnétique est théoriquement très faible et la correction de champ démagnétisant doit être négligeable. Nous avons donc essayé dans un deuxième temps de ne pas appliquer de correction de champ démagnétisant pour $H_0 < 8$ T.

Le déplacement de la raie au centre du spectre recalé, dans l'hypothèse d'une correction proportionnelle au champ magnétique, est représenté par les symboles noirs sur la figure 7.11. Comme on peut le constater, le déplacement de la raie centrale (en unité de champ magnétique) semble proportionnel au champ magnétique appliqué pour $H_0 < 8$ T et $H_0 > 10$ T, avec, pour ces deux gammes de champ, des constantes de proportionnalité différentes. Entre 8 T et 10 T, on note une augmentation brutale du déplacement, qui passe d'une valeur de $1.7 \cdot 10^{-2}$ T à $3.2 \cdot 10^{-2}$ T. Toutes ces constatations sont compatibles avec la présence d'une transition métamagnétique similaire à celle observée par Luo et collaborateurs à environ 7.9 T ($T = 2$ K) [Luo04] quand le champ est orienté parallèlement à l'axe c . Même si l'échantillon qu'ils ont étudié correspond à une concentration $x = 0.85$, nos résultats suggèrent le même type de phénomène dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. En considérant H_{SF} comme la valeur pour laquelle la variation du déplacement est la plus importante, on obtient une valeur $H_{SF} = 8.6$ T. Quoique supérieure, cette valeur est compatible avec le champ de spin-flop rapporté par Luo et collaborateurs. Cependant, on peut constater sur la figure 7.11 que la mesure à 7 T semble erronée. Il pourrait s'agir d'un effet d'hystérésis du champ magnétique de la bobine supraconductrice ou d'un effet d'hystérésis dans l'échantillon. Ce point a, en effet, été mesuré après une variation importante de H_0 (12 T \rightarrow 7 T) contrairement aux autres mesures.

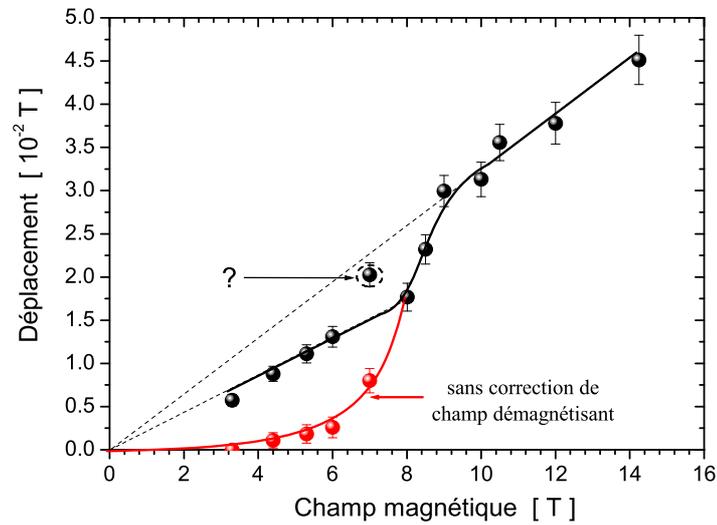


FIG. 7.11 – Symboles noirs : Déplacements de la raie centrale ^{23}Na (en unité de champ magnétique), corrigés des effets de champ démagnétisant, en fonction du champ magnétique $H_0 \parallel c$ à environ 1.6 K. Les droites et les courbes noires sont des guides à l'œil. La valeur du point entouré n'est pas expliquée (voir texte). Symboles rouges : Déplacements non-corrigés des effets de champ démagnétisant (voir texte).

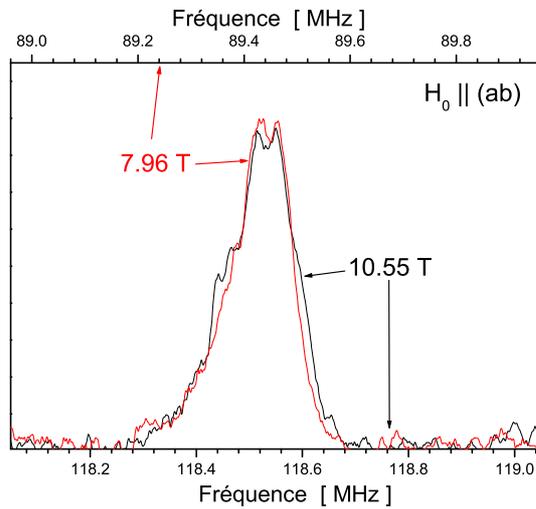


FIG. 7.12 – Raies centrales ^{23}Na dans la direction $H_0 \parallel (ab)$ réalisés à 7.96 T (courbe rouge) et 10.55 T (courbe noire) pour $T \simeq 1.6$ K.

Le résultat de la correction du déplacement dans l'hypothèse de l'existence d'un champ démagnétisant seulement pour $H_0 > 7$ T est représenté par les symboles rouges. Ce résultat est très encourageant puisque d'une part, le point à 7 T remis en question précédemment est maintenant en parfaite cohérence avec les autres mesures et d'autre part, la nouvelle courbe de spin-flop ainsi définie nous permet de déterminer une valeur $H_{SF} = 8$ T encore plus proche de celle rapportée par Luo et collaborateurs dans $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$. La réalité se situe probablement entre les deux scénarios de corrections envisagés ici mais semble quand même plus proche de la limite où aucune correction n'est apportée à bas champ. Néanmoins, ce travail établit sans ambiguïté l'existence d'une transition métamagnétique dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ pour la direction $H_0||c$.

Pour terminer cette étude en fonction du champ magnétique, nous avons voulu vérifier qu'une telle transition n'existait pas dans la direction $H_0||(ab)$, qui ne correspond pas à la direction de facile aimantation. On peut voir sur la figure 7.12 que le profil des spectres dans cette orientation ne change pas entre 7.96 T et 10.55 T (contrairement aux spectres obtenus pour $H_0||c$). Cette caractéristique achève de nous convaincre qu'il s'agit bien d'une transition métamagnétique avec un axe de facile aimantation parallèle à c compatible avec une transition spin-flop de la structure AF de type A.

7.5 Propriétés "exotiques" de la phase magnétique

Ce chapitre sur la phase magnétique ordonnée dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ aurait pu s'achever par la mise en évidence de la transition métamagnétique. Cependant, nous voudrions introduire brièvement certains de nos résultats que l'on pourrait qualifier "d'exotiques"... Il s'agit de phénomènes spectaculaires, pas totalement compris, mais qui, selon nous, méritent d'être exposés. Malgré le temps important consacré à l'étude de ces phénomènes, les analyses présentées dans cette partie sont préliminaires et nécessitent un approfondissement.

7.5.1 Oscillations des courbes d'écho de spin

Les courbes d'intégration de l'écho de spin obtenues en fonction de τ à différentes températures sont représentées sur la figure 7.13. Ces mesures ont été réalisées sur les positions des raies centrales ^{23}Na indiquées par les courbes pointillés sur la figure 7.4. La nomenclature groupe A, B et C a été conservée bien que la correspondance avec les raies de la phase paramagnétique ne soit pas clairement établie.

Pour chacun des groupes, on note une importante modification des courbes au passage de la transition magnétique. Cette modification se caractérise d'abord par un raccourcissement drastique du temps de relaxation spin-spin puis, à plus basse température, par des oscillations des courbes, plus ou moins claires suivant les groupes de raies. Ces oscillations influent fortement sur le profil des spectres, comme on peut le voir sur la figure 7.14 où sont représentées les raies centrales ^{23}Na en fonction de τ .

Les oscillations mises en évidence ici apparaissent dès que la température devient

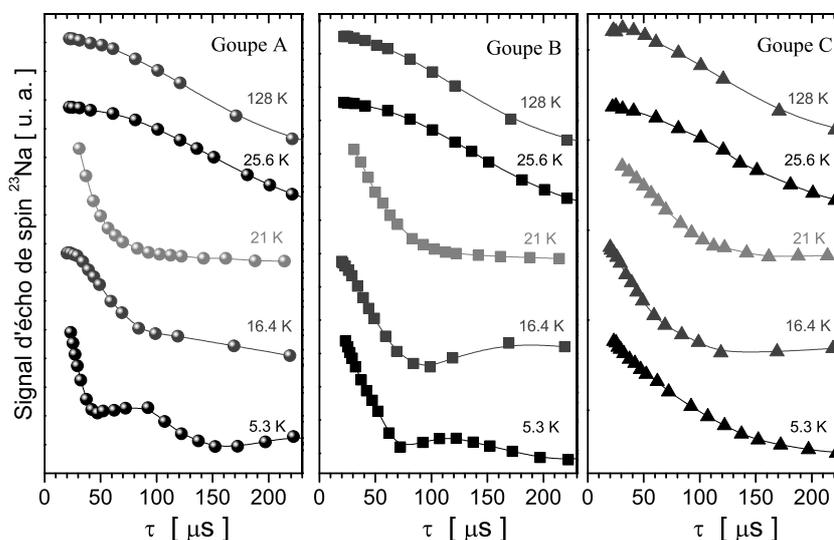


FIG. 7.13 – Intégration de l'écho de spin en fonction de τ enregistrée à différentes températures sur les groupes de raies de sodium A, B et C.

inférieure à T_{mag} , mais ne sont pas liées directement à l'existence de la phase magnétique ordonnée. En effet, ces oscillations existent aussi dans $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ qui ne présente pas de transition magnétique. Dans cet échantillon le signal des noyaux de cobalt ne disparaît pas, ce qui nous a permis de mettre en évidence le même type d'oscillations sur les courbes d'intégration de l'écho de spin correspondant au noyaux ^{59}Co (figure 7.15). D'après nos premiers résultats, la fréquence des oscillations dépend de la position sur le spectre et augmente très nettement quand on diminue la température. Nous avons aussi démontré que cette fréquence augmente avec la puissance des impulsions radiofréquences (impulsions RF). Il ne s'agit pas d'un artefact expérimental puisque des mesures réalisées dans des conditions similaires sur l'échantillon $\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_2$ montrent des oscillations pour la phase $x = 0.81$ mais pas pour la phase $x = 1$.

7.5.2 Modification du profil des spectres par les impulsions RF

Les résultats présentés dans la section précédente nous ont suggéré que les oscillations dépendaient de la puissance des impulsions RF. Plus cette puissance est élevée et plus elle perturbe le signal RMN. Pour sonder plus en détail l'effet de cette perturbation, nous avons donc décidé d'utiliser deux types d'impulsion RF. Le premier, RF1, correspond à des impulsions faible puissance (typiquement quelques μs) que nous avons utilisées pour mesurer le signal. Cela nous permet de ne "pas trop perturber" le système lors de la séquence de lecture. Le deuxième, RF2, correspond à une impulsion hors résonance ($\Delta F = 1 \text{ MHz}$) que l'on applique avant la séquence de lecture ($15 \mu\text{s}$ entre RF2 et RF1) pour perturber le système. Puisque la puissance RF est proportion-

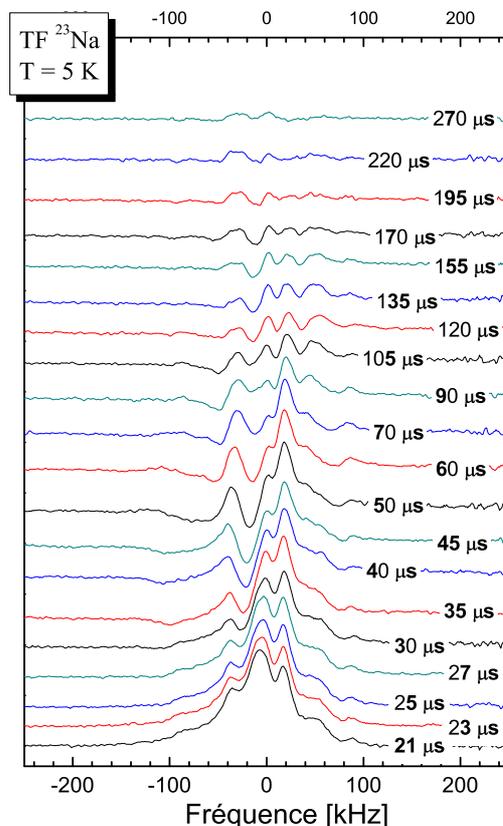


FIG. 7.14 – Raies centrales ^{23}Na à environ 5 K en fonction du temps τ séparant l'impulsion $\frac{\pi}{2}$ de lecture du maximum de l'écho de spin.

nelle à la durée de l'impulsion, nous avons fixé l'amplitude des impulsions RF2 et fait varier leur durée (t_{RF2}).

Tous les résultats que nous présentons dans cette partie ont été obtenus sur un échantillon monophasé $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. Comme on peut le voir sur la figure 7.16, le profil des raies centrales ^{23}Na varie de façon importante avec t_{RF2} . Pour une faible valeur de t_{RF2} ($1 \mu\text{s}$), le signal correspond au spectre de la phase magnétique mis en évidence précédemment. En augmentant t_{RF2} , on va modifier le profil du spectre ($50 \mu\text{s}$) jusqu'à une valeur seuil au-dessus de laquelle on retrouve le profil correspondant à la phase paramagnétique ($100 \mu\text{s}$). Cela fait donc penser à une forme de destruction ou de "décrochage" de la phase magnétique ordonnée. Nous avons pu établir que cette valeur seuil correspond approximativement à la valeur de t_{RF2} pour laquelle on a dépassé le minimum de la courbe d'intégration du signal. Dans le cas de la figure 7.16 cela correspond à $t_{RF2} = 70 \mu\text{s}$.

Ces résultats sembleraient indiquer que l'impulsion RF2 est un simple effet de chauffage (violent mais simple) qui permet à la température au sein de l'échantillon d'être

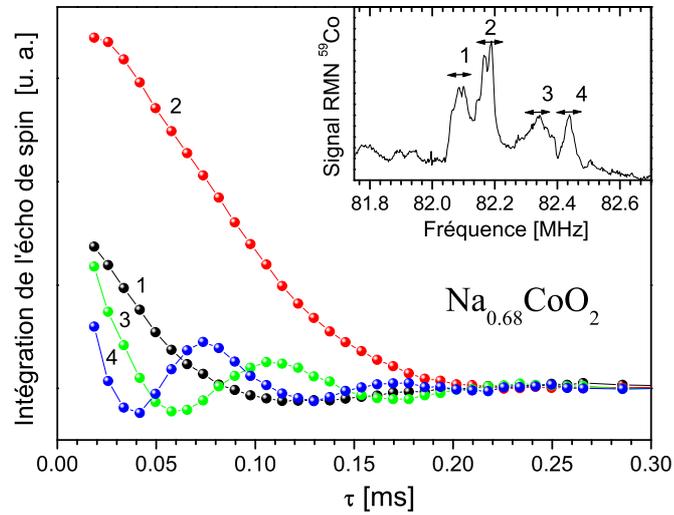


FIG. 7.15 – Courbe d'intégration de l'écho de spin correspondant aux noyaux ^{59}Co à 7.7 K et 7.988 T dans $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$. Les mesures ont été réalisées aux positions indiquées sur les raies centrales du spectre (insert).

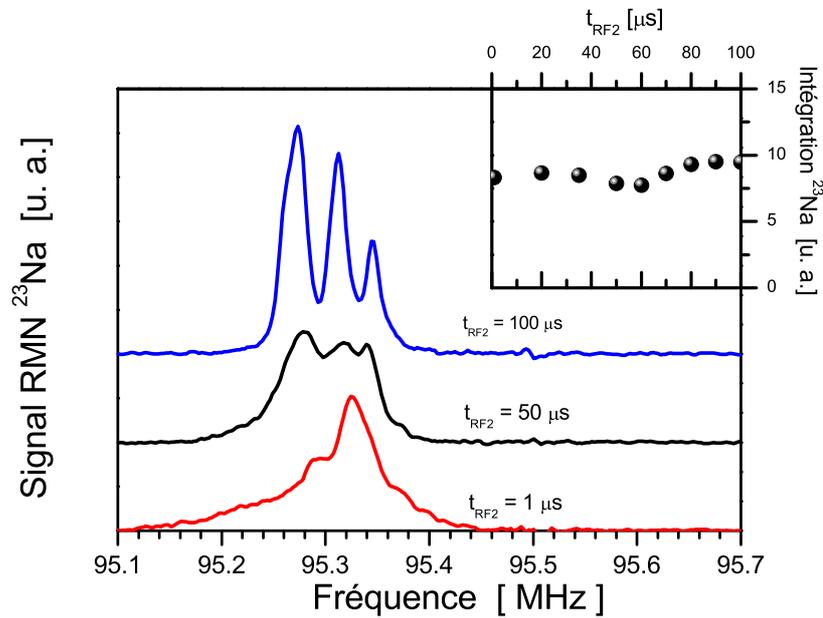


FIG. 7.16 – Modification du signal ^{23}Na en fonction de la durée t_{RF2} d'application de l'impulsion RF2. Insert : intégration du signal RMN en fonction de t_{RF2} .

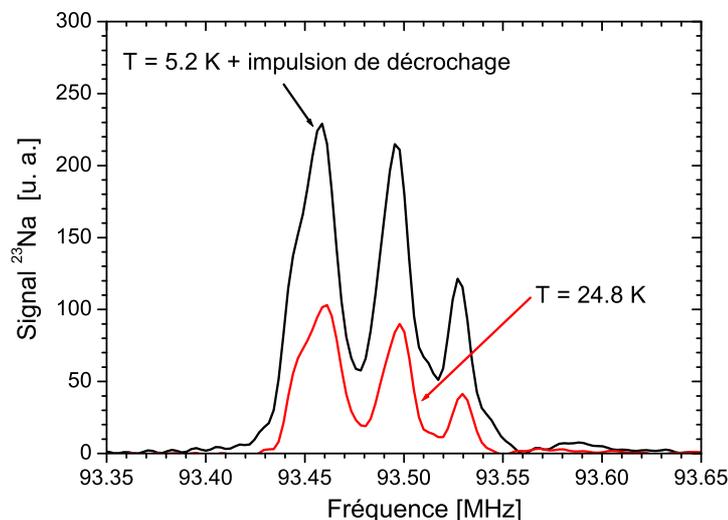


FIG. 7.17 – Courbe noire : Signal ^{23}Na mesuré à 5.2 K après application d'une impulsion RF2 supérieure au seuil de décrochage (courbe noire). Courbe rouge : Signal ^{23}Na mesuré à 24.8 K sans application de l'impulsion RF2 mais dans les mêmes conditions de mesure.

supérieure à T_{mag} . Pour tester cette possibilité nous avons réalisé l'intégration du signal à 5.4 K après application d'une perturbation RF2 supérieure au seuil de décrochage pour la comparer à l'intensité intégrée d'un spectre réalisé à 24.8 K (dans les mêmes conditions de mesure mais sans impulsion RF2) comme indiqué sur la figure 7.17. L'intégration du signal du spectre à 5.2 K est 2.7 fois supérieure à celle du signal obtenu à 24.8 K. Si l'impulsion RF2 avait pour effet d'augmenter la température de l'échantillon au-dessus de T_{mag} , alors les deux intégrations aurait été très proches. Le facteur 2.7 K indique que, lors de la réalisation du spectre noir, les noyaux "ressentaient" une température au maximum égale à 10 K (le signal est proportionnel à $\frac{1}{T}$). En fait, il est même fort probable que la température réelle n'ait en fait pas été modifiée et que la déviation par rapport au rapport théorique des intégrations ($\frac{24.7}{5.2} \simeq 4.6$) soit due au rallongement des temps de relaxation établi à basse température dans le cas du sodium. Ce phénomène de modification des spectres n'est donc pas un simple chauffage par l'impulsion RF2.

Enfin, nous précisons que plus la température est faible et plus il est difficile d'obtenir le profil du spectre dans la phase paramagnétique comme indiqué sur la figure 7.18. La phase magnétique semble donc plus "accrochée" à basse température.

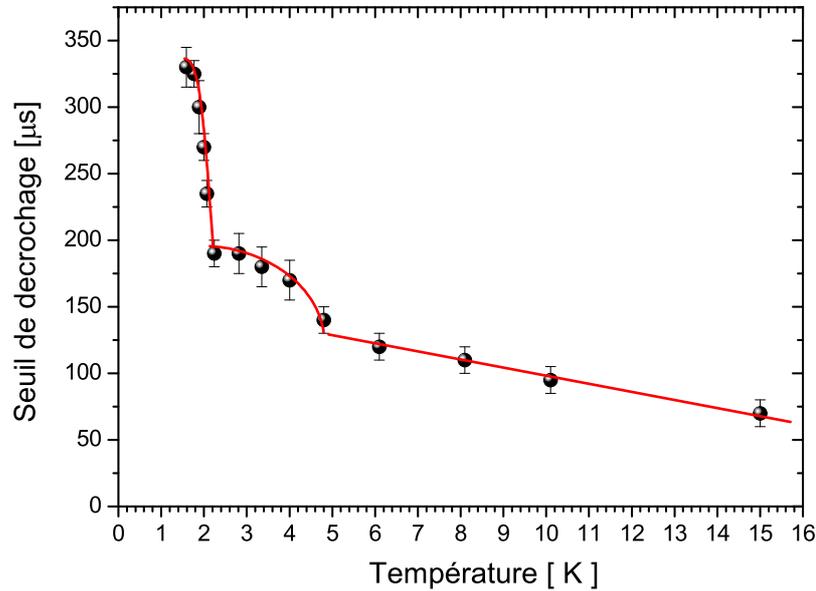


FIG. 7.18 – *seuil de décrochage en fonction de T . Les courbes rouges sont des guides à l'œil.*

7.6 Conclusion

Au moment de la conclusion de cette partie, l'analyse des résultats n'est pas encore complète. On peut cependant penser à deux phénomènes principaux pour expliquer les phénomènes d'oscillation des courbes d'écho de spin et de modification des spectres RMN par les impulsions RF : 1. un décrochage d'une possible onde de densité électronique (de spin et/ou de charge) par les impulsions RMN, 2. une transition spin-flop induite par les impulsions RMN.

Quoiqu'il en soit, l'étude RMN des noyaux de sodium nous aura au moins permis de confirmer d'une part, l'existence d'une phase magnétique intrinsèque et d'autre part, la présence d'une transition spin-flop dans la structure AF de type A.

Conclusion

Pour conclure ce mémoire, essayons de donner une image physique des oxydes de cobalt Na_xCoO_2 , principalement à l'aide des résultats obtenus grâce aux mesures RMN de cette thèse. Certaines des nombreuses questions qui restent en suspens seront aussi mentionnées.

Dans Na_1CoO_2 , tous les sites sont occupés par des ions Co^{3+} , dont les niveaux t_{2g} remplis par six électrons donnent lieu à une absence totale de magnétisme de spin et à un comportement isolant (de bande).

Lorsque quelques pour cent de lacunes de sodium sont introduits dans ce système, celui-ci se sépare en deux phases, l'une isolante et de concentration $x \simeq 1$, et l'autre, métallique et magnétique, de concentration $x \sim 0.81$.

Quand la concentration x est réduite en dessous de $x \simeq 0.81$, différentes phases se succèdent, correspondant à des valeurs bien définies de x . Nos études RMN, associées aux mesures de susceptibilité magnétique et de rayons X, suggèrent donc un diagramme de phase discontinu, mais nous n'avons pas étudié systématiquement assez de matériaux par ces différentes techniques pour prétendre avoir un ensemble statistique représentatif. Néanmoins, les phases identifiées dans ce travail sont en accord avec un certain nombre d'autres études détaillées. Rappelons aussi que la séquence des phases accessibles peut dépendre de la méthode de synthèse et des conditions utilisées pour une méthode de synthèse donnée. Il reste donc encore beaucoup à faire pour identifier et caractériser finement les différentes phases.

Les concentrations moyennes intermédiaires donnent lieu à une séparation de phases entre ces concentrations "stables", dont on peut penser qu'elles correspondent à des fractions simples comme $2/3$, $5/7$, $3/4$, $13/16$, etc... En effet, même si pour le moment aucun consensus n'existe sur l'organisation précise, différents ordres des ions Na^+ et de leurs lacunes ont été recensés par différentes techniques.

Cette mise en ordre des Na^+ influe sur les propriétés électroniques de Na_xCoO_2 . Ceci est particulièrement flagrant pour $x = 0.5$ mais les concentrations $x \sim 0.6 - 0.8$ sont aussi concernées, bien que métalliques. Dans $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, que nous avons étudié en détails, il semblerait que les ions Co^{3+} (27 % des sites) soient localisés en regard du site cristallographique Na1, qui apparaît alors comme le site de sodium de plus basse énergie. Nous ne détectons pas de mouvement clair des ions Na^+ occupant ces sites de basse énergie alors que, dans le même temps, ceux qui occupent les sites Na2 restent mobiles jusqu'à des températures relativement basses (~ 120 K).

Le reste des sites de cobalt, c'est-à-dire la grande majorité d'entre eux, se partage

le trou restitué par chaque lacune de Na^+ , mais la densité électronique n'est pas forcément uniforme sur tous ces sites "magnétiques" (probablement deux sites différents). Le nombre fini de raies RMN de ^{23}Na démontre que ces différents sites de cobalt, magnétiques et non-magnétiques, forment un réseau ordonné, reflétant très probablement celui des Na^+ . La description souvent admise, à savoir x ions Co^{3+} et $(1-x)$ Co^{4+} , est donc invalidée. La RMN du cobalt et du sodium fournit des informations fiables, riches et originales sur ce système, mais leur potentiel ne peut encore être exploité complètement en raison d'inconnues comme celles sur les mécanismes de couplages hyperfins.

Plusieurs phases, notamment $x = 0.75$ que nous avons étudiée, présentent un ordre magnétique à basse température, avec un faible moment sur site d'environ $0.1 \mu_B$, caractéristique des systèmes d'électrons itinérants. La structure antiferromagnétique de type A (c'est-à-dire ferromagnétique dans chaque plan) subit une transition de type "spin-flop", observée par RMN de ^{23}Na . Les impulsions RMN se couplent fortement au magnétisme dans cette phase, selon un mécanisme qui n'est pas encore éclairci.

La littérature nous apprend que pour $x \simeq 0.3$, un seul site de cobalt existe (avec, donc, une valence moyenne $+3.7$) et que le composé $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ est un métal peu corrélé avec, du point de vue RMN, les caractéristiques d'un liquide de Fermi pour des températures inférieures à 80 K.

A l'extrémité du diagramme de phase ($x = 0$), le composé CoO_2 est également un métal, mais les corrélations entre électrons y apparaissent bien plus clairement que dans $x = 0.3$. Des fluctuations de type antiferromagnétique, se développent en effet quand la température diminue, avant d'être écrantées à basse température seulement ($T^* \simeq 7$ K), où s'établit un régime de type liquide de Fermi. Bien que le dopage réel des échantillons ne corresponde peut-être pas exactement à un trou par site de cobalt, nous pouvons tout de même avancer sur la base de nos mesures que la vraie limite $x = 0$ doit être proche de la transition (métal-isolant) de Mott, et donc que la physique des corrélations électroniques au voisinage d'une telle transition est le bon point de départ pour comprendre les cobaltates.

Quelques remerciements

Comme chacun le sait une thèse est un travail individuel mais aussi, et dans mon cas je dirais même "surtout", un travail d'équipe. Aussi bien au travers des échanges quotidiens au sein de l'équipe RMNS que par l'intermédiaire des différentes collaborations établies avec d'autres laboratoires, ce manuscrit est le résultat d'une mise en commun de connaissances et de savoir-faire. Je voudrais donc prendre le temps de remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué, "de quelque manière que ce soit", à l'avancement de ces travaux de recherche, en espérant sincèrement n'en oublier aucune...

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à Claude Berthier, directeur du groupe RMNS, qui fut mon directeur de thèse "officiel". Il a rendu cette aventure possible en acceptant de m'intégrer dans le groupe RMNS et a su m'orienter tout au long de ces trois années grâce à son expérience et à son immense culture scientifique. Par des remarques et des conseils pertinents, il a aussi fortement contribué à clarifier ce manuscrit et les diverses présentations de mes travaux.

Je voudrais également prendre le temps de remercier Marc-Henri Julien, mon directeur de thèse "officieux". Mais que dire de Marco, ou plutôt par quoi commencer ? Plus qu'un directeur de thèse il a été pour moi un véritable partenaire de recherche. Il m'a transmis ce qu'étaient la rigueur scientifique, la ténacité, l'honnêteté intellectuelle et la prudence, qui sont des qualités indispensables à tout chercheur. Il s'est profondément investi dans ce travail de thèse, que ce soit lors des campagnes expérimentales ou lors de cette période mémorable de rédaction du manuscrit. Il a toujours été là pour m'épauler, pour dialoguer et me conseiller...je lui dois beaucoup. Mais Marco c'est aussi un partenaire de cafet de choix, l'envoyé spécial de l'équipe dans le monde du ballon rond, toujours près à discuter tactique de jeu, à répandre les dernières rumeurs de transfert mais aussi (et surtout !) à rapporter les commentaires décalés et décapants des maintenant légendaires cahiers du foot. Et que dire de cette fabuleuse épopée au sein de l'équipe de foot SPECTRO-Team engagée dans le "championnat du monde des laboratoires du campus de St Martin d'Hères" ? Nous formions alors tous les deux le célèbre duo de choc, autoproclamé Lions Indomptables de RMNS, craint et respecté de tous...de biens beaux souvenirs !

Mes remerciements vont ensuite tout particulièrement à Hadrien Mayaffre, qui a

toujours répondu à mes questions avec gentillesse et patience. Par ses conseils, ses explications toujours accessibles et sa disponibilité, il a largement contribué à la création des différents programmes de simulations numériques que j'ai développés durant cette thèse. Je ne le remercierai jamais assez d'avoir aussi "updaté" le fameux programme de dépouillement de données MACRO, me permettant ainsi un gain de temps et d'énergie considérable. Enfin, je lui suis très reconnaissant de s'être investi avec entrain dans des études qui frôlaient parfois le mysticisme, je pense notamment aux oscillations de T_2 , et d'avoir toujours été là pour m'épauler dans les moments difficiles où le matériel "n'en faisait qu'à sa tête".

Je tiens aussi à remercier les membres du jury : Olivier Isnard, qui en a assuré la présidence, les rapporteurs Claude Delmas et Julien Bobroff, ainsi qu'Antoine Maignan ; mais aussi toutes les personnes qui ont réalisé la synthèse de nos échantillons, sans lesquelles rien n'aurait été possible : Pascal Lejay, avec qui nous avons commencé l'aventure et qui a énormément contribué à la caractérisation des cobaltates, Chengtian Lin, Jenny Wooldrige et enfin Pierre Strobel, qui nous a permis d'entamer des études préliminaires très intéressantes sur des composés proches des Na_xCoO_2 .

Merci enfin à tout ceux que j'ai côtoyés avec grand plaisir : Virginie Simonet, avec qui j'ai réalisé les mesures de SQUID, Pierre Bordet, qui s'est chargé courageusement de la caractérisation RX de nos cristaux ; l'autre moitié du groupe RMNS localisée au LCMI : notamment Mladen Horvatic, à qui je dois mes premiers pas dans le monde de la RMN du solide, Steffen Krämer qui m'a suggéré la diffusion des ions sodium, sans oublier Vesna Mitrovic, maintenant délocalisée aux Etats Unis mais qu'on a le grand plaisir de revoir régulièrement ; les autres membres de l'équipe : Michaël Betton, qui s'est toujours montré compréhensif avec moi à propos de la cryogénie (privilège de membre du groupe sans doute !), Vladimir Gorecki, Elie Belorizky et les jeunes retraités Yves Berthier et Pierre Ségransan, que l'on revoit toujours avec autant de plaisir ; enfin toutes les personnes du laboratoire qui ont rendu cette thèse agréable, je pense plus particulièrement aux thésards de Spectro avec qui j'ai partagé de très bons moments, que ce soit en-dehors du laboratoire, à la cafet ou même sur les terrains de foot ; mais je pense aussi à toutes les personnes du service administratif qui font leur possible tous les jours pour nous simplifier la vie (mention spéciale pour Jessie Sitbon qui s'est occupée avec gentillesse des complications engendrées par les quelques mois de prolongement de ma thèse).

Annexes

Loi de retour à l'équilibre de l'aimantation dans le cas d'une relaxation magnétique

Ecart de population entre deux niveaux d'énergie consécutifs :

La probabilité de transition par unité de temps entre deux niveaux d'énergie, m et m' , d'un noyau est de la forme :

$$W_{m,m'} = W[|\langle m' | I^+ | m \rangle|^2 + |\langle m' | I^- | m \rangle|^2], \quad (7.4)$$

où I^\pm sont les opérateurs d'échelle du spin nucléaire I , W est une constante et m, m' des valeurs propres de I_z .

Considérons un système constitué d'un grand nombre de noyaux. On note $N_m(t)$ la population du niveau défini par la valeur propre m à l'instant t et N_m^∞ cette même population à l'équilibre thermique. On définit aussi $n_m(t)$ la déviation relative de la population par rapport à l'équilibre :

$$n_m(t) = \frac{N_m(t) - N_m^\infty}{N}, \quad (7.5)$$

où $N = \sum_m N_m^\infty$. Intéressons-nous maintenant à l'évolution temporelle de cet écart de population. La variation de population, $dn(t)$, d'un niveau pendant le temps dt est :

$$\frac{dn_m(t)}{dt} = \sum_{m'} (W_{m',m} n_{m'}(t) - W_{m,m'}) n_m(t) \quad (7.6)$$

L'aimantation de notre système est proportionnelle à l'écart de population entre les niveaux entrant en jeu dans les transitions, on note $\Delta n_m(t)$ cet écart :

$$\Delta n_m(t) = n_{m-1}(t) - n_m(t) \quad (7.7)$$

D'après (7.4), (7.6) et (7.7), et en se rappelant les expressions des opérateurs d'échelle :

$$I^+ | m \rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} | m+1 \rangle$$

$$I^- | m \rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} | m-1 \rangle,$$

il vient¹ :

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta n_m(t)}{dt} &= 2W[I(I+1) - m(m-1)]\Delta n_m(t) \\ &\quad - W[I(I+1) - m(m-1)(m-2)]\Delta n_{m-1}(t) \\ &\quad - W[I(I+1) - m(m+1)]\Delta n_{m+1}(t) \end{aligned} \quad (7.8)$$

¹Les transitions permises dans le cadre d'une relaxation purement magnétique obéissent à la règle de sélection : $\Delta_{mm'} = m' - m = \pm 1$

La relaxation de l'aimantation est alors gouvernée par $2I$ équations différentielles couplées que l'on peut mettre sous la forme :

$$\frac{d\Delta n_m(t)}{dt} = \sum_{m'} W A_{m,m'} \Delta n_{m'}(t), \quad (7.9)$$

où les seuls non nuls de la matrice A sont :

$$\begin{aligned} A_{m,m+1} &= -[I(I+1) - m(m+1)] \\ A_{m,m} &= 2 [I(I+1) - m(m-1)] \\ A_{m,m-1} &= -[I(I+1) - (m-1)(m-2)] \end{aligned}$$

Les solutions de (7.9) peuvent être écrites :

$$\Delta n_m(t) = \sum_{j,k} C_{m,j} e^{-\lambda_j W t} C_{j,k}^{-1} \Delta n_k(0), \quad (7.10)$$

où C est la matrice construite à l'aide des vecteurs propres de la matrice A, λ_j est une valeur propre de A et où $\Delta n_k(0)$ est défini par les conditions initiales. Dans cette expression on peut introduire *letauxderelaxationspin - rseau* défini de la manière suivante :

$$\frac{1}{T_1} = W_{\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}} + W_{-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}} = 2W \quad (7.11)$$

Détermination de $\Delta n_k(0)$ à partir des conditions initiales

On considère que l'on excite seulement la transition $m-1 \leftrightarrow m$ de notre système. D'après (7.6) on a la relation : $\Delta n_k(0) = n_{k-1}(0) - n_k(0)$. Or, comme les seuls niveaux dont les populations à l'instant initial diffèrent de celles à l'instant final sont m et $m-1$, on a d'après (7.5) : $n_{k'}(0) = 0 \quad \forall k' \neq \{m, m-1\}$, d'où :

$$\Delta n_k(0) = \frac{1}{N} [(N_m^\infty - N_{m-1}^\infty) \delta_{k,m} + (N_{m-1}^\infty - N_{m-1}(0)) \delta_{k,m-1} + (N_m(0) - N_m^\infty) \delta_{k,m+1}] \quad (7.12)$$

En considérant maintenant que l'état final est régi par la statistique de Boltzmann, $N_m^\infty = N e^{\frac{m\hbar\gamma_n H_0}{k_B T}}$, et que les niveaux m et $m-1$ ont la même population à l'instant $t=0$ (condition de saturation) on obtient :

$$\Delta n_k(0) = \frac{e^{\frac{m\hbar\gamma_n H_0}{k_B T}} - e^{\frac{(m-1)\hbar\gamma_n H_0}{k_B T}}}{2} [2\delta_{k,m} - (\delta_{k,m-1} + \delta_{k,m+1})], \quad (7.13)$$

où δ est le symbol de Kronecker.

Dans le cadre de notre étude on ne s'intéresse qu'à la relaxation de la raie centrale de notre spectre qui correspond à la transition $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$. La relaxation de l'aimantation de notre système est donc gouvernée par l'évolution temporelle de $\Delta n_{\frac{1}{2}}(t)$:

$$\frac{M_0 - M_z(t)}{M_0} \propto \Delta n_{\frac{1}{2}}(t) = \sinh\left(\frac{\hbar\gamma_n H_0}{2k_B T}\right) \sum_j C_{\frac{1}{2},j} e^{-\frac{\lambda_j t}{2T_1}} [2C_{j,\frac{1}{2}}^{-1} - (C_{j,-\frac{1}{2}}^{-1} + C_{j,\frac{3}{2}}^{-1})] \quad (7.14)$$

En faisant appel à un logiciel de calcul numérique il est maintenant aisé de déterminer l'évolution de la composante suivant z de l'aimantation. Les deux relations suivantes correspondent aux résultats obtenus pour les noyaux ^{59}Co et ^{23}Na respectivement :

$$\frac{{}^{59}M_0 - {}^{59}M_z(t)}{{}^{59}M_0} = 0.714e^{-\frac{28t}{{}^{59}T_1}} + 0.206e^{-\frac{15t}{{}^{59}T_1}} + 0.068e^{-\frac{6t}{{}^{59}T_1}} + 0.012e^{-\frac{t}{{}^{59}T_1}} \quad (7.15)$$

et

$$\frac{{}^{23}M_0 - {}^{23}M_z(t)}{{}^{23}M_0} = 0.1e^{-\frac{t}{{}^{23}T_1}} + 0.9e^{-\frac{6t}{{}^{23}T_1}} \quad (7.16)$$

La plupart du temps, pour tenir compte d'une certaine distribution des valeurs de T_1 , il est nécessaire d'introduire dans les formules de recouvrement un coefficient d'étalement α , inférieur à un ($\alpha = 1$ s'il n'y a aucune distribution de T_1), de sorte que les relations précédentes deviennent :

$$\frac{{}^{59}M_0 - {}^{59}M_z(t)}{{}^{59}M_0} = 0.714e^{-\left(\frac{28t}{{}^{59}T_1}\right)^\alpha} + 0.206e^{-\left(\frac{15t}{{}^{59}T_1}\right)^\alpha} + 0.068e^{-\left(\frac{6t}{{}^{59}T_1}\right)^\alpha} + 0.012e^{-\left(\frac{t}{{}^{59}T_1}\right)^\alpha} \quad (7.17)$$

et

$$\frac{{}^{23}M_0 - {}^{23}M_z(t)}{{}^{23}M_0} = 0.1e^{-\left(\frac{t}{{}^{23}T_1}\right)^\alpha} + 0.9e^{-\left(\frac{6t}{{}^{23}T_1}\right)^\alpha} \quad (7.18)$$

Bibliographie

- [Abragam61] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press (1961).
- [Bayrakci04] S. Bayrakci *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 100410 (2004).
- [Bayrakci05] S.P. Bayrakci *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 157205 (2005).
- [Bernhard04] C. Bernhard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 167003 (2004).
- [Bloembergen48] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [Boothroyd04] A. T. Boothroyd *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 197201 (2004).
- [Carretta04] P. Carretta *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 024409 (2004).
- [Carter77] G. C. Carter, L. H. Bennett, D. J. Kahan, *Metallic Shifts in NMR, Part I*, Pergamon Press (1977).
- [Chen02] Z. Chen, Z. Lu, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. **149**, A1604 (2002).
- [Chen04] D.P. Chen *et al.*, Phys. Rev. B **70** 024506 (2004).
- [Chou04] F. C. Chou, J. H. Cho, Y. S. Lee, Phys. Rev. B **70**, 144526 (2004).
- [Clark95] W. G. Clark, M. E. F. Lefloch, P. Ségransan, Rev. Sci. Inst., **66**, 2453 (1995).
- [Delmas81] C. Delmas *et al.*, Solid State Ionics **3-4**, 165 (1981).
- [Dorero56] M. Dorero, J. Deportes, C. R. Acad. Sci. **273**, 1358 (1956).
- [Doumerc06] J.-P. Doumerc, *Les oxydes de métaux de transition*, Ecole d'été GDR NEEM, Aussois (2006).
- [Foo04] M. L. Foo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 247001 (2004).
- [Fouassier73] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. **6**, 532 (1973).
- [Freeman65] A. J. Freeman, R. E. Watson, , *Magnetism*, Vol II, Eds. G. T. Rado, H. Suhl, New York (1965).
- [Gavilano06] J. L. Gavilano *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 064410 (2006).
- [Geck06] J. Geck *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 106403 (2005). 024101 (2004).
- [Georges04] A. Georges, A. I. P. Conf. Proc. **715**, 3-74 (2004).

- [Hasan04] M. Z. Hasan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 246402 (2004).
- [Helme05] L.H. Helme *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 157206 (2005).
- [Helme06] L.H. Helme *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 054405 (2006).
- [Herpin68] A. Herpin, *Théorie du magnétisme*, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, Presses Universitaires de France (1968).
- [Huang04a] Q. Huang *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 184110 (2004).
- [Huang04b] Q. Huang *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter **16**, 5803 (2004).
- [Huang04c] Q. Huang *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 134115 (2004).
- [Huang05] Q. Huang *et al.*, J.Phys. Condens.Matter **17**, 183 (2005).
- [Huber88] H. Huber, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, Phys. Rev. B **37**, 1441 (1988).
- [Ihara06] Y. Ihara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 124714 (2006).
- [Ishida05] H. Ishida, M. D. Johannes, A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. **94**, 196401 (2005).
- [Itoh95] M. Itoh, I. Natori, J. Mag. Mag. Mat **140-144**, 2145 (1995).
- [Jin03] R. Jin, B. C. Sales, P. Khalifah, D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **91**, 217001 (2003).
- [Julien00] M.-H. Julien *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 3422 (2000).
- [Julien01] M.-H. Julien *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 144508 (2001).
- [Kamimura66] H. Kamimura J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 484 (1966).
- [Kanoda06] K. Kanoda, J. Phys. Soc. Jpn **75**, 051007 (2006)
- [Kaarpinen05] M. Kaarpinen *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 092105 (2005).
- [Kikkawa86] S. Kikkawa, S. Miyazaki, M. Koizumi, J. Solid State Chem. **62**, 35 (1986).
- [Korringa50] J. Korringa, Physica **16**, 601 (1950).
- [Koshibae03] W. Koshibae, S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **91**, 257003 (2003).
- [Krockenberger05] Y. Krockenberger *et al.*, Appl. Phys. Let. **86**, 191913 (2005).
- [Kyung06] B. Kyung, cond-mat/0608202.
- [Lacroix96] C. Lacroix, A. Solontsov, R. Ballou, Phys. Rev. B **54**, 15178 (1996).
- [Landron06] S. Landron, M.-B. Lepetit, Cond-mat/06055454 (2006).
- [Lang05] G. Lang *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 094404 (2005).
- [Lee05] K.-W. Lee, W. E. Pickett, Phys. Rev. B **72**, 115110 (2005).
- [Lee06] M. Lee *et al.*, Nature Mat. **5**, 537 (2006).
- [Lin06] C. T. Lin, D. P. Chen, A. Maljuk, P. Lemmens, J. Crystal Growth **292**, 422 (2006).

- [Luo04] J.L. Luo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 187203 (2004).
- [Marianetti04] C.A. Marianetti, G. Kotliar, G. Ceder, Nature Materials **3**, 627 (2004).
- [Marianetti06] C.A. Marianetti, G. Kotliar, Cond-mat/0605177 (2006).
- [Mendels05] P. Mendels *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 136403 (2005).
- [Menetrier99] M. Ménétrier *et al.*, J. Mater. Chem. **9**, 1135 (1999), et références citées.
- [Meng05] Y. S. Meng, A. Van der Ven, M. K. Y. Chan, G. Ceder, Phys. Rev. B **72**, 172103 (2005).
- [Merino06] J. Merino, B. J. Powell, R. H. McKenzie, Phys. Rev. B **73**, 235107 (2006).
- [Mikami03] M. Mikami *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 7383 (2003).
- [Mila89] F. Mila, T. M. Rice, Physica C **157**, 561 (1989).
- [Molenda83] J. Molenda, C. Delmas, P. Hagenmuller, Solid State Ionics **9-10**, 431 (1983).
- [Moriya63] T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpsj. **18**, 516 (1963).
- [Moriya85] T. Moriya, *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism*, Springer-Verlag (1985).
- [Moriya90] T. Moriya, Y. Takahashi, K. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2905 (1990).
- [Motohashi03] T. Motohashi *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 064406 (2003).
- [Morcrette02] M. Morcrette *et al.*, Electrochem. Acta **47**, 3137 (2002).
- [Mukhamedshin04] I.R. Mukamedshin, H. Alloul, G. Collin, N. Blanchard, Phys. Rev. Lett. **93**, 167601 (2004).
- [Mukhamedshin05] I.R. Mukamedshin, H. Alloul, G. Collin, N. Blanchard, Phys. Rev. Lett. **94**, 247602 (2005).
- [Nakamura99] K. Nakamura *et al.*, Solid State Ionics **121**, 301 (2006).
- [Nakamura02] K. Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1409 (2002).
- [Nakamura06] K. Nakamura *et al.*, Solid State Ionics **177**, 821 (2006).
- [Narath68] A. Narath, H. T. Weaver, Phys. Rev. **175**, 373 (1968).
- [Ning04] F.L. Ning *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 237201 (2004).
- [Ning05] F.L. Ning, T. Imai, Phys. Rev. Lett. **94**, 227004 (2005).
- [Obata63] Y. Obata, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 1020 (1963).
- [Ohashi06] T. Ohashi, N. Kawakami, H. Tsunetsugu, Phys. Rev. Lett. **97**, 066401 (2006).
- [Ohta05] H. Ohta *et al.*, Crystal Growth & Design **5**, 25 (2005).

- [Ono02] Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii, T. Kajitani, *J. Solid State Chem.*, **166**, 177 (2002).
- [Prabhakaran04] D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. Coldea, N. R. Charnley, *J. Crystal Growth* **271**, 74 (2004).
- [Qian06] D. Qian *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 216405 (2006).
- [Ray99] R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray, S. Nakamura, *Phys. Rev. B* **59**, 9454 (1999). Note : la concentration annoncée est $x = 0.5$ mais le profil général de la susceptibilité (absence de transition magnétique et profil de type Curie-Weiss) suggère une concentration plus proche de $x = 0.7$.
- [Redfield55] A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98**, 1787 (1955).
- [Roger05a] M. Roger *et al.*, *Cond-mat/0507040* (2005).
- [Roger05b] M. Roger *et al.*, *Cond-mat/0510468* (2005).
- [Sakurai04] H. Sakurai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2081 (2004).
- [Sales04] B.C. Sales *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 174419 (2004).
- [Schaak03] R. E. Shaak, T. Klimczuk, M. L. Foo, R. J. Cava, *Nature* **424**, 527 (2003).
- [Ségransan78] P. Ségransan, thèse de Doctorat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1978).
- [Shiga00] M. Shiga, H. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **69**, 147 (2000).
- [Siegel03] R. Siegel *et al.*, *Solid State Nucl. Magn. Res.* **23**, 243 (2003).
- [Singh00] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **61**, 13397 (2000).
- [Singh06] D. J. Singh, D. Kasinathan, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016404 (2006).
- [Sugiyama03] J. Sugiyama *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 214420 (2003).
- [Sugiyama04] J. Sugiyama *et al.* *Phys. Rev. B* **69**, 214423 (2004).
- [Takada03] K. Takada *et al.*, *Nature* **422**, 53 (2003).
- [Takahashi03] Y. Takahashi, Y. Gotoh, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **172**, 22 (2003).
- [Tarascon99] J. M. Tarascon *et al.*, *J. Solid State Chem.* **147**, 410 (1999).
- [Terasaki97] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, 12685 (1997).
- [Terasaki05] I. Terasaki, *Thermoelectric materials in layered transition-metal oxides*, <http://www.f.waseda.jp/terra/ppt/050623.ppt>.
- [Tukamoto97] H. Tukamoto, A.R. West, *J. Electrochem. Soc.* **44**, 3164 (1997)
- [deVaulx05] C. de Vaulx *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 186405 (2005).
- [Ven98] A. van der Ven *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 2975 (1998).

- [Venkatraman02] S. Venkatraman, A. Manthiram, *Chem. Mater.* **14**, 0907 (2002).
- [Viciu06] L. Viciu *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 174104 (2006).
- [Wang03] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, N. P. Ong, *Nature* **423**, 425 (2003).
- [Whangbo06] M.-H. Whangbo, D. Dai, *Inorg. Chem.*, **45**, 5989 (2006).
- [White70] R. M. White, *Quantum theory of magnetism*, Mc Graw-Hill (1970).
- [Williams06] A. J. Williams *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 134401 (2006).
- [Wooldridge05] J. Wooldridge *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 707 (2005).
- [Wooldridge06] J. Wooldridge *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 4731 (2006).
- [Wu05] W. B. Wu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 146402 (2005).
- [Wu06] D. Wu, J. L. Luo, N. L. Wang, *Phys. Rev. B* **73**, 014523 (2006).
- [Yafet64] Y. Yafet, V. Jaccarino, *Phys. Rev.* **133A**, 1630 (1964).
- [Yang00] X. Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, *Electrochem. Commun.* **2**, 100 (2000).
- [Yang04] H.-B. Yang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246403 (2004).
- [Yang05] H.-B. Yang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146401 (2005).
- [Yoshimura99] K. Yoshimura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4397 (1999).
- [Zaanen85] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [Zandbergen04] H. W. Zandbergen *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 024101 (2004).
- [Zhang04] P. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 085108 (2004).
- [Zhang05] P. Zhang, R. B. Capaz, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **71**, 153102 (2005).
- [Zheng06] G.-q. Zheng, K. Matano, P.P. Chen, C.T. Lin, *Phys. Rev. B* **73**, 180503(R) (2006).
- [Zhou05] S. Zhou, M. Gao, H. Ding, P. A. Lee, Z. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 206401 (2005).
- [Zou04] L.-J. Zou, Z. Zeng, *Phys. Rev. B* **69**, 132505 (2004).

Etude par RMN de Cobaltates Na_xCoO_2

Ce mémoire de thèse porte sur l'étude par résonance magnétique nucléaire des oxydes de cobalt Na_xCoO_2 , dont les propriétés de supraconductivité et de fort pouvoir thermoélectrique suscitent un grand intérêt. Les compositions extrêmes $x=0$ et $x=1$ ont été étudiées. Na_1CoO_2 est un isolant de bande non magnétique : tous les sites Co ont un état d'oxydation +3 et un état bas spin $S=0$. Par contre, le composé CoO_2 , où la valence formelle du Co est +4, se révèle être très proche de la transition (isolant-métal) de Mott, ce qui montre que les corrélations électroniques sont fortes dans ce système. Dans la zone $0.65 < x < 1$, nos études conjointes de RMN, de diffraction de rayons X et d'aimantation macroscopique sur les mêmes échantillons suggèrent un diagramme de phase discontinu, avec des phases bien définies pour certaines valeurs de x seulement. En particulier, une large gamme de séparation de phases est proposée pour $0.82 < x < 1$. Une des phases identifiées sans ambiguïté correspond à $x=0.75$ et possède une transition magnétique ($T_M=22\text{K}$). Cet ordre à longue portée se caractérise par un moment faible, compatible avec un état d'onde de densité de spin, et par une transition métamagnétique vers $H=8\text{T}$. Cette phase peut être fortement perturbée par les impulsions RMN. Nos mesures démontrent que la densité de spin s'étale, non pas sur 25% de Co^{4+} , mais sur 75% de sites d'état de charge moyen égal à +3.33. Nous montrons également que les sites magnétiques (très probablement au nombre de deux) et le site non-magnétique Co^{3+} doivent former un réseau spatialement ordonné, vraisemblablement lié à la répartition des ions Na^+ . Au moins une partie de ces derniers reste mobile jusqu'à 120 K.

NMR Study of Na_xCoO_2 Cobaltates

This thesis manuscript describes a nuclear magnetic resonance study of Na_xCoO_2 cobalt oxides, whose thermoelectric and superconducting properties arouse great interest. We studied the two extreme concentrations $x=0$ and $x=1$. Na_1CoO_2 is a non-magnetic band insulator : all Co sites have a +3 oxidization state and low spin state $S=0$. In contrast, the CoO_2 compound, where the formal Co valence state is +4, appears to be close to the (metal-insulator) Mott transition. This shows the strength of electronic correlations in this system. In the doping range $0.65 < x < 1$, our joint NMR, X-ray diffraction and bulk magnetization studies on the same set of samples suggest a discontinuous phase diagram, with well-defined phases for specific values of x only. In particular, a wide range of phase separation is proposed for $0.82 < x < 1$. One of the unambiguously identified phases corresponds to $x=0.75$ and undergoes a magnetic transition ($T_M=22\text{K}$). This long range ordered state possesses a weak moment, which is compatible with a spin density wave state, as well as a metamagnetic transition about $H=8\text{T}$. This phase can be strongly perturbed by NMR pulses. Our measurements demonstrate that the spin density spreads over 75% of Co sites with a mean charge state equal to +3.33 and not over 25% of Co^{4+} sites. In addition, we show that magnetic sites (which can probably be divided into two different sub-kinds) and the non-magnetic one must form a spatially ordered lattice, which is probably linked to the distribution of Na^+ ions. At least a part of these Na ions are mobile down to 120 K.