



HAL
open science

1er sujet : Élaboration et caractérisation de couches minces supraconductrices a haute température critique.
2ème sujet : Etude de nouvelles perovskites oxygénées comportant du cuivre et du titane

Samir Lamarti Sefian

► **To cite this version:**

Samir Lamarti Sefian. 1er sujet : Élaboration et caractérisation de couches minces supraconductrices a haute température critique. 2ème sujet : Etude de nouvelles perovskites oxygénées comportant du cuivre et du titane. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1991. Français. NNT : 1991BOR10591 . tel-00165234

HAL Id: tel-00165234

<https://theses.hal.science/tel-00165234>

Submitted on 25 Jul 2007

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

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

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Samir LAMARTI-SEFIAN

1er sujet : *Elaboration et caractérisation de couches minces supraconductrices à haute température critique.*

2ème sujet : *Etude de nouvelles perovskites oxygénées comportant du cuivre et du titane.*

Soutenue le 28 Juin 1991 devant la Commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER

Président

P. BERSTEIN
P. COURTINE
B. DARRIET
J.P. DOUMERC
J. ETOURNEAU
P. GRAVEREAU
G. LE FLEM

}
Examineurs

A mes parents

A mes frères et soeur

témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. à l'Université de BORDEAUX I.

Que Monsieur le Professeur P.HAGENMULLER, père-fondateur de ce laboratoire, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur J.ETOURNEAU, directeur de ce laboratoire, reçoive mes plus vifs remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour avoir participé à mon jury de thèse.

Monsieur G.LE FLEM , directeur de recherches au sein de ce laboratoire, m'a proposé ce sujet à un moment critique de l'histoire des matériaux correspondant à la découverte des oxydes supraconducteurs à haute température critique. A cette époque, le monde de la chimie et de la physique du solide étaient fortement "agités" et avides de nouvelles découvertes. Je le remercie de m'avoir fait confiance et d'avoir dirigé judicieusement mes recherches.

Monsieur P.BERNSTEIN , directeur de recherches au laboratoire de recherches et de technologies avancées de BULL S.A. à Paris , m'a chaleureusement accueilli lors de mes séjours à Paris. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt particulier qu'il a bien voulu porter à mes travaux. Aussi bien ses qualités humaines que scientifiques , ainsi que sa disponibilité permanente m'ont été du plus grand secours tout au long du déroulement de cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur P.COURTINE , Professeur à l'Université Technologique de Compiègne , pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur B.DARRIET , Professeur à l'Université de Bordeaux I , qui m'a initié à la diffraction des électrons avec beaucoup de compétences et de gentillesse; ses qualités humaines et ses conseils judicieux ont été pour moi, tout au long de ce travail, une aide précieuse.

Monsieur P.GRAVEREAU , Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I , m'a guidé, toujours avec gentillesse , patience et à propos, dans mes affinements Rietveld. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Monsieur J.P.DOUMERC , Directeur de recherches au C.N.R.S. m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma gratitude.

Les dessins illustrant mon texte ont été, pour la plupart, réalisés par Mademoiselle E.SCHMIDT . Je ne la remercierai jamais assez pour sa grâce et sa disponibilité. Il est bien connu que pour faire un bon "film", il faut un bon scénario et surtout un très bon réalisateur. Mon texte étant ce qu'il est, j'avoue que la clarté et la magnificence des figures l'a rendu plus compréhensible et surtout plus agréable à lire. Je ne sais pas si ma thèse rentrera un jour dans le "box-office", en tous cas je dois une fière chandelle à Elisabeth pour ce service inestimable à mes yeux.

La qualité du travail fourni dépend souvent de l'ambiance qu'il y a autour. Pour cela, j'ai été particulièrement gâté aussi bien à Talence (L.C.S.) qu'à Paris (BULL S.A.) où s'est déroulée la deuxième partie de ma thèse:

-à Talence d'abord, où Monsieur R.OLAZCUAGA (le maître d'oeuvre) et ses comparses Messieurs F.GUILLEN (son bras droit), J.P.CAZORLA (son "chucho") ...ont réussi à rendre mon séjour au L.C.S. on ne peut plus agréable tant sur le plan scientifique que relations humaines. "Muchisimas graciàs para todos".

-à Paris ensuite, où Mesdemoiselles S.HERPIN et D.ROZE d'une part, et Messieurs C.COMBETTES, F.RIO, J.C.BOUCHAND et J.C.BOUCHAUD d'autre part, de par leurs compétences, leur sympathie et leur ouverture d'esprit m'ont facilité l'intégration dans la grande société qu'est BULL.S.A. et m'ont permis de passer d'excellents moments dans la capitale. Je tiens à les remercier vivement pour leur aide fructueuse.

Ma gratitude va tout droit à Monsieur M.LAHAYE , responsable du Département de Microanalyse par Sondes Electroniques, pour le rôle essentiel qu'il a joué dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des composés étudiés.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur F.WEILL pour ses conseils et son aide précieuse pour la partie microscopie électronique.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur P.V.HUONG pour l'aide qu'il m'a apporté au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Talence.

Les mesures magnétiques ont permis d'élucider beaucoup de mystères planant sur la nature et la composition des composés étudiés dans le second sujet. Ces mesures ont été effectuées au L.C.S. sous la responsabilité de Monsieur J.C.GRENIER . Je tiens à lui exprimer ma gratitude.

Les mesures électriques et de spectroscopie R.P.E. ont été effectuées au laboratoire par Monsieur E.MARQUESTAUT. Je voudrais qu'il trouve dans ces quelques lignes l'expression de ma profonde sympathie et reconnaissance pour ce travail.

Les analyses thermogravimétriques et les mesures de densité ont été réalisées au laboratoire par Monsieur J.VILLOT. Qu'il en soit vivement remercié.

Une bonne partie de ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans l'utilisation des moyens informatiques mis à ma disposition .

Messieurs B.LESTIENNE et R.VON DER MUHLL m'ont fait profiter de leur grande compétence dans ce domaine avec beaucoup de gentillesse et de disponibilité. Je les en remercie sincèrement.

La bonne qualité de ce manuscrit est en grande partie due aux moyens d'édition dont j'ai pu facilement disposer. Pour cela, je tiens à remercier particulièrement Mademoiselle E.FARGIN , ainsi que toute l'équipe dirigée par Monsieur C.DELMAS pour m'avoir fait profiter de leur matériel de pointe.

Pour leur sympathie et leur esprit d'entraide, je remercie vivement tous les étudiants du laboratoire, de toute génération (comme E.HICKEY de ma promotion , J.F.DUCEL de la 1^{ère} génération , C.DUCHESNE de la 2^{ème} génération , H.ZHANG et N.EL JOUHARI de la 3^{ème} génération, C.DUSSARAT de la 4^{ème} génération ...etc) pour avoir réussi à instaurer autour de moi une ambiance chaleureuse et conviviale.

Enfin, je tiens à exprimer ma sincère amitié à tous les chercheurs et techniciens du laboratoire que j'ai rencontrés durant la préparation de mon doctorat pour leurs conseils judicieux , leur sympathie, et leur aide amicale plus particulièrement G.CAMPET, J.J.VIDEAU, J.M.TALLON, M.CLAVEL, R.DUPEYRON et G.LEDUC.

Ce mémoire comporte deux parties très distinctes :

1- L'élaboration et la caractérisation de couches minces supraconductrices à haute température critique.

2- L'étude de nouvelles perovskites oxygénées comportant du cuivre et du titane.

Les oxydes de structure perovskite ou dérivant de cette structure sont certainement l'une des familles structurales les plus étudiées en chimie du solide. Les propriétés mises en jeu sont très variées :

- propriétés structurales (distorsion, non stoechiométrie)
- propriétés électroniques (transition métal-isolant)
- propriétés diélectriques (ferroélectriques)
- propriétés optiques (matrices lasers)
- propriétés électrochimiques (matériaux d'intercalation)
- propriétés catalytiques.

Cette liste qui n'est pas exhaustive a vu s'adjoindre récemment les propriétés supraconductrices.

Cette diversité peut être corrélée à la possibilité d'introduire dans les deux sites cationiques du réseau cristallin la quasi totalité des ions métalliques du tableau périodique.

La première partie de cette thèse a été effectuée en liaison étroite avec le laboratoire de technologie et de recherche de la Compagnie BULL. S.A. (Paris). Il s'agissait d'élaborer et de caractériser des couches minces supraconductrices de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

La méthode de dépôt choisie fut l'évaporation sous vide de cibles métalliques sur des substrats polycristallins d'oxyde de beryllium, suivie d'un recuit sous oxygène effectué soit dans l'enceinte du dépôt, soit à l'extérieur. La première méthode s'est avérée la plus performante.

Les couches ont été analysées par les méthodes classiques de spectroscopies adaptées à l'étude des surfaces. En particulier, la spectrométrie microRaman a permis d'évaluer le taux en oxygène des divers échantillons en même temps que leur orientation. Les caractéristiques électriques de ces couches peuvent être interprétées en accord avec la théorie B.C.S.

La deuxième partie de cette thèse reposait sur une idée simple : la possibilité de réunir dans une même matrice perovskite les ions titane et cuivre à leurs divers degrés d'oxydation en raison de leur implication potentielle dans les processus de catalyse hétérogène, voire de supraconductivité.

Dans une première étape ont été étudiées les phases de composition hypothétique $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Terre Rare}$) qui n'avaient jamais été décrites auparavant.

Très vite, nous avons été confrontés à des problèmes importants de non-stoechiométrie, les échantillons devenant spontanément déficitaires en oxygène dans nos conditions opératoires. Leur caractérisation a nécessité la mise en oeuvre de multiples techniques : analyse chimique, diffraction X, microscopie électronique, mesures magnétiques, etc... De ce fait, l'étude s'est concentrée principalement sur les composés du lanthane, ce qui dans un premier stade simplifiait les interprétations magnétiques.

L'évolution des propriétés structurales et physiques a été analysée d'une part en remplaçant une partie des ions La^{3+} par Sr^{2+} ou Ba^{2+} (chap. II), soit en enrichissant les matériaux en cuivre (chap. III). Paradoxalement, aucun changement n'est observé quant au degré d'oxydation des ions en présence, tous ces oxydes gardant une forte proportion de cuivre monovalent.

Dans le chapitre IV, seront présentées quelques expériences préliminaires d'oxydo-réduction pour quelques unes des phases " $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_6$ " et " $\text{Sr}_x\text{La}_{2-x}\text{CuTiO}_6$ ".

L'intégration de tous les résultats expérimentaux permet de proposer tout au moins pour les phases " $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_6$ " un modèle d'ordonnement des cations à courte distance (chap. V).

La caractéristique essentielle de ces matériaux est leur richesse en cuivre monovalent et leur forte non-stoechiométrie en oxygène, deux facteurs qui n'altèrent pas le réseau perovskite.

SOMMAIRE

1ère PARTIE

INTRODUCTION	10
RAPPELS SUR LA STRUCTURE DU MATERIAU "YBa₂Cu₃O_{7-δ}....	11
CHAPITRE I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	13
A. Méthode de dépôt des couches	13
1. Description générale de la technique.....	13
2. La source d'évaporation.....	14
3. Les substrats	15
a) Caractéristiques du substrat.....	15
b) Choix du substrat.....	16
B. Méthodes physico-chimiques de caractérisation.....	17
1. Analyse radiocristallographique	17
2. Mesures électriques	17
3. Caractérisation en surface par microscopie électronique	18
4. Caractérisation à l'interface par spectroscopie d'électrons Auger	18
5. Analyse élémentaire par microsonde de Castaing	18
6. Analyse par spectroscopie Raman.....	19
CHAPITRE II. COUCHES ELABOREES PAR RECUITS EX-SITU ...	22
A. Elaboration des couches	22
1. Description de la méthode	22
2. Optimisation des conditions d'élaboration	23
a) Optimisation des conditions de dépôt	23
b) Optimisation des conditions de recuit	23
α- Etude de l'influence de la température et du temps de recuit	23
β- Etude de l'influence de l'atmosphère de recuit	24
γ- Conclusion.....	26

B. Caractérisation des couches	27
1. Analyse radiocristallographique	27
2. Mesures électriques	28
3. Microscopie électronique	29
a) M.E.B.	29
b) Edax et microsonde X	29
c) Spectroscopie d'électrons Auger	30
4. Spectroscopie Raman	31
a) Introduction.....	31
b) Teneur en oxygène	32
c) Orientation des couches	33
d) Qualité épitaxique en fonction de l'épaisseur.....	34
CHAPITRE III. COUCHES ELABOREES PAR RECUITS IN-SITU...	36
A. Elaboration des couches	36
1. Description de la méthode	36
2. Optimisation des conditions de synthèse	37
B. Caractérisation des couches	39
1. Analyse radiocristallographique	39
2. Mesures électriques	41
3. Microscopie électronique	43
a) M.E.B.	43
b) Edax et microsonde X	43
c) Spectroscopie d'électrons Auger	44
4. Spectroscopie Raman	45
a) Orientation des couches	45
b) Qualité épitaxique en fonction de l'épaisseur	46
c) Teneur en oxygène	47
C. Comportement en champ magnétique faible des couches texturées obtenues par recuit à haute température	48
1. Rappels sur les jonctions Josephson.....	48
2. Mesures effectuées en l'absence de champ magnétique	49
3. Mesures effectuées sous faible champ magnétique	53

CONCLUSIONS	59
ANNEXE : Rappels sur la supraconductivité	66

2ème PARTIE

CHAPITRE I. LES COMPOSES " $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " où Ln = Terre rare	78
I. ELABORATION DES MATERIAUX	78
II. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	79
A. Analyse thermogravimétrique	79
B. Analyse par microsonde X	79
α - Analyse qualitative	79
β - Analyse quantitative	79
C. Détermination du degré d'oxydation du cuivre	80
III. ANALYSE CRISTALLOCHIMIQUE	82
A. Diffraction des rayons X	82
α - Analyse radiocristallographique	82
1. Techniques expérimentales	82
2. Résultats	82
3. Mesures de densité	84
β - Affinement de la structure de la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ par la méthode RIETVELD	85
1. Techniques expérimentales	85
2. Résultats et discussion	87
a) Résultats de l'affinement RIETVELD	87
b) Description de la structure	88
c) Discussions	88
B. Diffraction des électrons	92
α - Généralités	92
1. Particularités de la diffraction des électrons	92
2. Relâchement des conditions de diffraction	93

β - Diagrammes de diffraction de monocristaux	93
1. Diagrammes - Zones de Laue	93
2. Surstructures	94
3. Applications	94
a) Détermination des indices d'un axe de zone [uvw].....	94
b) Détermination du réseau réciproque	95
γ - Formation de l'image	95
δ - Etude par diffraction électronique de la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$	97

CHAPITRE II. LES COMPOSES DE SUBSTITUTION

" $\text{A}_x\text{La}_{2-x}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " (A = alcalino terreux)	100
I. ELABORATION DES MATERIAUX	100
1. Les composés " $\text{La}_{2-x}\text{SrCuTiO}_{6-\delta}$ "	100
2. Le composé " $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$ "	100
II. DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION DU CUIVRE	102
III. ANALYSE CRISTALLOCHIMIQUE	104
A. Diffraction des rayons X	104
1. Les composés " $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " et " $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ "	104
a) Analyse radiocristallographique.....	104
b) Affinement des structures par la méthode Rietveld.....	105
α - Le composé " $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ "	105
β - Le composé " $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ "	107
2. Le composé " $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$ "	108
3. Conclusions	110
B. Etude par diffraction électronique des phases $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$	110
IV. MESURES ELECTRIQUES	113
V. ETUDE PAR R.P.E.	114
A. Les composés $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$	114
B. Le composé $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$	114

CHAPITRE III. LES COMPOSES ENRICHIS EN CUIVRE

"La ₃ Cu ₂ TiO _{9-δ} et BaLa ₂ Cu ₂ TiO _{9-δ} "	115
I. LE COMPOSE "La₃Cu₂TiO_{9-δ}"	115
A. Elaboration du matériau	115
B. Dosage chimique par détermination du degré d'oxydation du cuivre	115
C. Analyse cristallographique par diffraction X	116
D. Propriétés physiques	119
a) Mesures magnétiques	119
b) Mesures électriques	119
E. Etude par R.P.E.	120
II. LE COMPOSE "BaLa₂Cu₂TiO_{9-δ}"	121
A. Elaboration du matériau	121
B. Dosage chimique par détermination du degré d'oxydation du cuivre	121
C. Analyse cristallographique par diffraction X	121
D. Propriétés physiques	122
a) Mesures magnétiques	122
b) Mesures électriques	123
E. Etude par R.P.E.	123
CHAPITRE IV. LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION	124
I. REACTIONS DE REDUCTION	125
A. Les composés "Ln ₂ CuTiO _{6-δ} "	125
B. Les composés "Sr _x La _{2-x} CuTiO _{6-δ} "	126
II. REACTIONS D'OXYDATION.....	127
CHAPITRE V. DISCUSSION GENERALE	128

1ère PARTIE

**Elaboration et Caractérisation
de couches minces supraconductrices à
haute température critique**

INTRODUCTION

La découverte récente d'oxydes supraconducteurs à haute température critique (Ref. 1) a suscité un immense intérêt dans le monde de l'industrie informatique en raison d'applications potentielles capables de révolutionner la conception, les performances, voire l'usage même des ordinateurs.

Parmi ces applications, la première à être envisagée d'un point de vue pratique, serait l'interconnexion des circuits intégrés du processeur central de l'ordinateur par des lignes supraconductrices. En effet, ces interconnexions sont actuellement réalisées en cuivre. L'intérêt de remplacer celui-ci par un matériau supraconducteur est de pouvoir transporter des signaux d'une puce à l'autre sans distorsion majeure.

Dans ce contexte, notre étude a porté sur les conditions de réalisation d'un dépôt en couches minces d'un oxyde supraconducteur à haute température critique : l'oxyde mixte d'yttrium, de baryum et de cuivre : " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", plus communément appelé YBaCuO.

RAPPELS SUR LA STRUCTURE DU MATERIAU "YBa₂Cu₃O_{7-δ}"

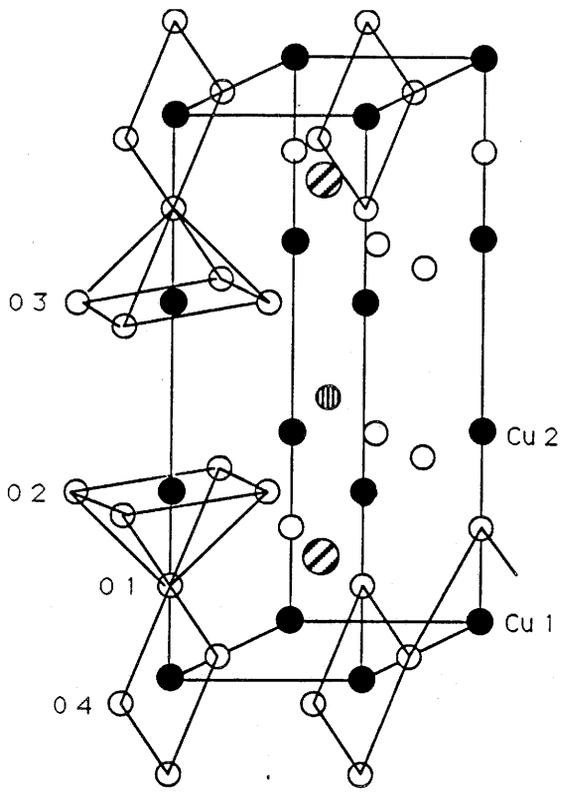
La structure du matériau "YBa₂Cu₃O_{7-δ}" (Fig. I.1.) peut être décrite sur la base d'une triple maille perovskite dont l'un des paramètres, c , est triplé en raison de l'ordonnement des ions baryum et yttrium suivant un ordre 2-1.

L'autre caractéristique essentielle de la structure de ce matériau est sa non-stoechiométrie en oxygène, sa composition pouvant varier entre les limites YBa₂Cu₃O₇ et YBa₂Cu₃O₆, ce qui correspond pour le cuivre à un degré d'oxydation formel, respectivement, de 7/3 (2.33) et 5/3 (1.66).

Le composé en O₆ qui est semiconducteur comporte une structure quadratique (groupe d'espace : P4/mmm) où l'on distingue deux types de cuivre notés usuellement Cu(1) et Cu(2). L'atome de cuivre (1), toujours situé entre deux plans de baryum a un environnement oxygène linéaire avec des distances Cu-O voisines de 1.80 Å. L'atome de cuivre (2), situé entre un plan de baryum et un plan d'yttrium, se trouve à la base d'une pyramide à base carrée avec des distances Cu-O respectivement égales à 1.94 Å dans le plan carré et 2.64 Å dans la direction perpendiculaire au plan carré.

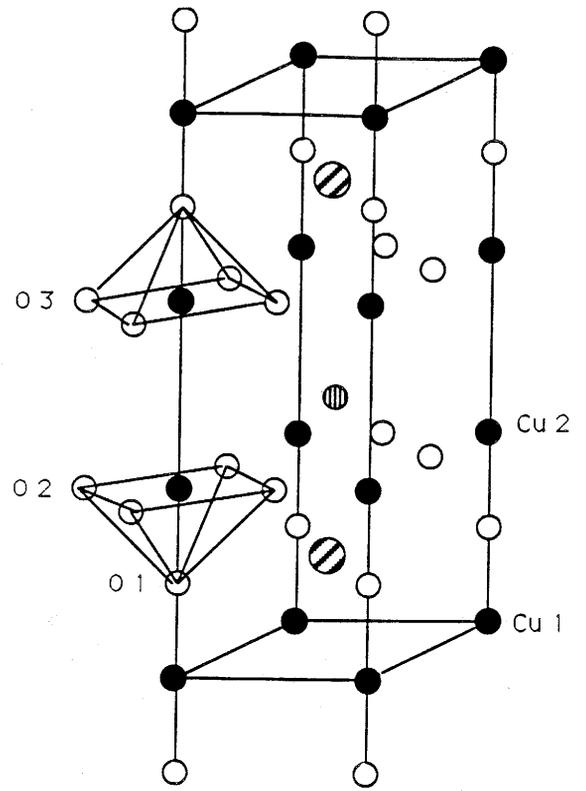
Le passage de la phase en O₆ à la phase en O₇ s'effectue par introduction d'oxygène au niveau des atomes de cuivre (1), celui-ci adoptant progressivement une coordinance plan carré en même temps que la symétrie de la maille devient orthorhombique. Celle-ci est atteinte pour la composition O_{6.3}-O_{6.4} (Fig. I.2.).

Usuellement, les publications antérieures consacrées à ces matériaux ont introduit une terminologie reflétant la distribution des cuivres Cu(1) en des chaînes parallèles à l'axe $[010]$, et les cuivres Cu(2) selon des plans(001).



$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
 Structure orthorhombique
 Pmmm

- Ba
- ⦶ Y
- Cu
- O



$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$
 Structure quadratique
 P4/mmm

Figure.I.1.-Structure du matériau $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

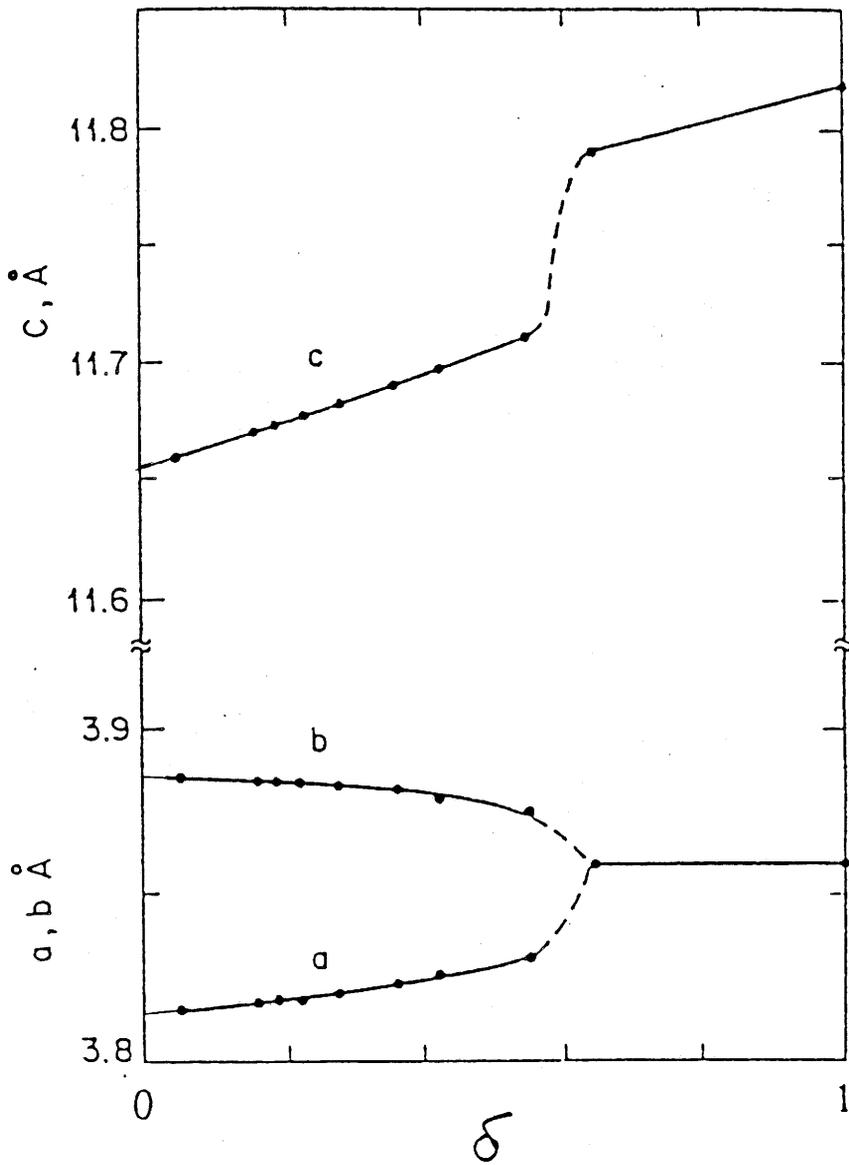


Figure.I.2.-Evolution des paramètres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction du taux d'oxygène δ .

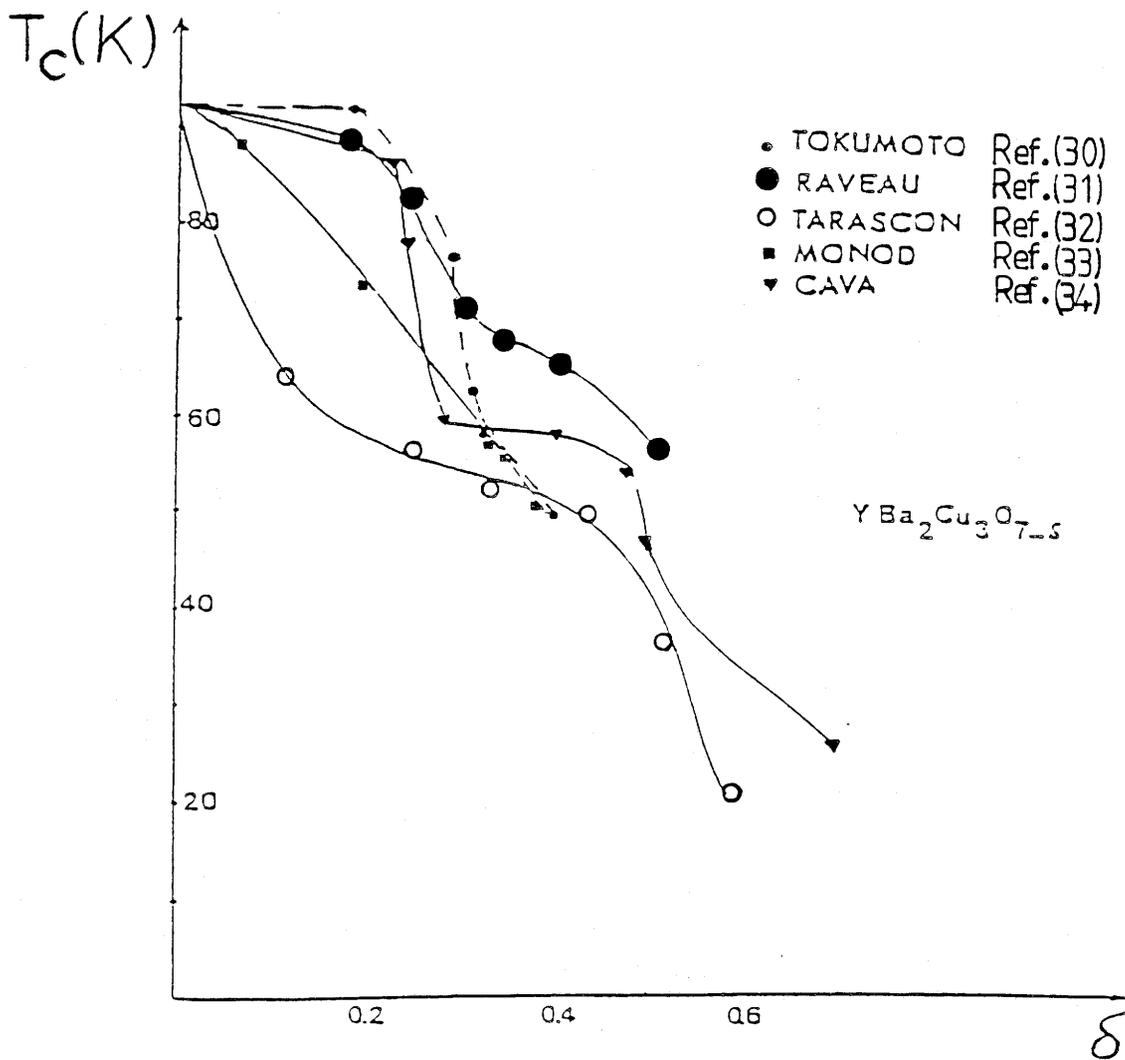


Figure.I.3.-Evolution de la température critique en fonction du taux de lacunes d'oxygènes dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

La coordinance des ions Ba^{2+} et Y^{3+} est égale à 8 dans le cas de la phase en O_6 . Elle devient égale, respectivement, à 10 et 8 dans le cas de la phase en O_7 .

L'état supraconducteur apparaît pour le composé $YBa_2Cu_3O_{6.4}$ et la température critique maximum est atteinte pour la composition en O_7 (Fig. I.3.).

Le caractère anisotrope de la distribution des cuivres dans ces deux types structuraux implique à l'évidence une conductivité électrique beaucoup plus importante selon les plans(001)que perpendiculairement à ces plans (Ref. 16).

L'objectif principal de cette étude était donc la synthèse de couches minces d' $YBaCuO$ présentant une très forte densité de courant - J_c , de l'ordre de $10^6 A/cm^2$ à la température de l'azote liquide ($T=77K$) et donc, a fortiori :

- une température critique élevée ($T_c > 77K$).
- une très bonne orientation des couches selon l'axe \vec{c} se traduisant sur les spectres de rayons X de celles-ci par la présence, uniquement, de raies 001.
- un excellent état de surface.

Les principales méthodes pour réaliser de tels dépôts de couches minces sont :

- le dépôt par ablation laser.
- le dépôt par pulvérisation cathodique ou "sputtering".
- le dépôt par évaporation sous vide.

C'est cette dernière technique que nous avons adoptée en raison de la disponibilité d'équipement au laboratoire.

CHAPITRE I TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. METHODE DE DEPOT DES COUCHES

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Sa mise en oeuvre comporte trois phases :

- mise sous vide de l'enceinte de dépôt ($P < 10^{-6}$ mbar).
- évaporation du matériau à l'aide d'un creuset chauffé à haute température.
- condensation de la vapeur sur le substrat.

1. Description générale de la technique

Dans une enceinte à vide connectée à un groupe de pompage, capable d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} mbar, chacun des matériaux à évaporer est chargé dans un creuset.

Les substrats à recouvrir sont placés en face de ce creuset à une distance de quelques dizaines de centimètres de telle manière que la surface à recouvrir soit en vue directe du creuset (Fig. I.4.).

Le type de dépôt que nous avons adopté est un dépôt séquentiel au canon à électrons à partir de cibles métalliques d'yttrium, de baryum ou de fluorure de baryum (BaF_2) et de cuivre.

Une telle opération de dépôt peut être divisée en trois étapes :

a) Tout d'abord, l'enceinte à vide est évacuée à une pression de l'ordre de 10^{-7} mbar avant de procéder au dégazage, par chauffage, des cibles et des substrats.

b) Les substrats sont ensuite portés à la température de dépôt souhaitée. On chauffe alors le creuset contenant le premier élément à évaporer en aug-

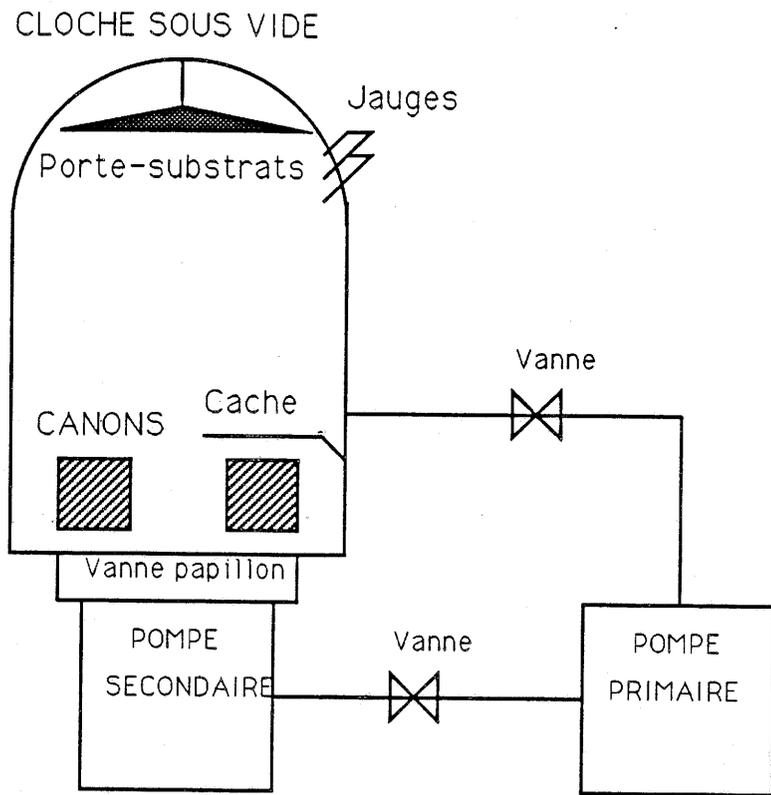


Figure.I.4.-Dispositif d'évaporation sous vide.

mentant la puissance délivrée par le canon jusqu'à ce que la pression de vapeur dans l'enceinte atteigne une valeur telle que la vitesse de condensation soit acceptable (environ 2 Å/s dans notre cas). Lorsque le dépôt atteint l'épaisseur désirée, le chauffage du creuset est arrêté, le creuset contenant l'élément suivant est alors mis en place et ainsi de suite. La séquence d'empilement que nous avons choisi est BaF_2 ou Ba/Cu/BaF_2 ou Ba/Y . Elle est répétée huit fois de manière à ce que l'épaisseur totale de la couche soit d'environ un micron. Cette épaisseur est contrôlée par l'intermédiaire d'un cristal de quartz, situé à proximité du substrat, et dont la fréquence piézoélectrique est proportionnelle à la masse déposée dessus.

c) Enfin, l'enceinte à vide est isolée du groupe de pompage. L'air y est introduit, après un éventuel traitement thermique des couches, pour la ramener à la pression atmosphérique. Le substrat recouvert du dépôt peut être alors recueilli.

L'enceinte à vide (Fig. I.4.) est divisée en deux grandes parties :

- la partie inférieure contenant la source d'évaporation,
- la partie supérieure contenant les substrats.

2. La source d'évaporation

Les sources d'évaporation sont classées à partir de leur système de chauffage. Dans notre cas, le chauffage du matériau à évaporer est réalisé par bombardement d'électrons. Ces électrons proviennent d'un canon à électrons dont le principe de fonctionnement est le suivant :

* Des électrons sont émis par effet thermoionique à partir d'un filament de tungstène chauffé à haute température. Ils sont ensuite fortement accélérés sous l'effet de la haute tension créée par une cathode négative placée à quelques centimètres du filament.

* La trajectoire de ce faisceau d'électrons est ensuite incurvée sous l'action d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe du faisceau qui le rabat sur le creuset.

La source d'évaporation ainsi constituée est munie d'un barillet tournant à quatre creusets qui contiennent les différents constituants.

La présence d'un cache partiel permet une évaporation successive de chacun de ces constituants.

3. Les substrats

Le porte-substrat diffère selon le type d'évaporateur utilisé :

- Dans le cas de l'évaporateur "BJD", les substrats, au nombre de trois, sont fixés sur des porte-substrats disposés dans la partie supérieure de l'enceinte à vide. Ces derniers sont eux aussi munis d'un cache partiel qui permet de déposer sélectivement sur les divers substrats, et donc de réaliser plusieurs dépôts avec des caractéristiques différentes dans une même expérience.

- Dans le cas de l'évaporateur "EDWARDS", douze substrats sont fixés sur un plateau tournant : un dépôt identique est réalisé sur tous les substrats.

a) Caractéristiques du substrat

Le choix du substrat est essentiel pour le dépôt de couches minces supraconductrices à haute T_c . En effet, selon sa nature, il peut annihiler ou favoriser la croissance de la couche.

En outre, les dépôts sont recuits à haute température pour permettre la cristallisation de la phase "YBa₂Cu₃O_{7- δ} ". Par conséquent, pour éviter les phénomènes d'interdiffusion couche/substrat, ce dernier doit présenter une très grande inertie chimique.

Enfin, le prix généralement élevé des monocristaux et leur indisponibilité en grande dimension ne permettraient pas d'envisager leur emploi comme support d'interconnexion.

Par conséquent, le substrat idéal se présente sous forme d'un matériau polycristallin ayant une très grande stabilité chimique et, si possible, une similitude structurale avec la couche déposée.

b) Choix du substrat

De nombreux oxydes répondent aux caractéristiques énoncées ci-dessus. Cependant, un tel oxyde ne doit pas être réduit à haute température (800-1000°C) en présence des métaux (Y, Ba et Cu). Il doit donc avoir une énergie libre de formation par atome d'oxygène E_F voisine ou supérieure à celle de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) (Ref. 2). Le tableau suivant donne les valeurs des énergies de formation pour un certain nombre d'oxydes pouvant être obtenus sous forme de céramique polycristalline de bonne qualité.

Tableau I.1

Oxyde	Y_2O_3	BeO	MgO	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2
E_F (T=900°C) $\times 10^5$ cal/mole (Ref. 27)	1.11	1.15	1.12	1.04	1.03	0.79

En outre, le coefficient de dilatation thermique α du substrat doit être du même ordre de grandeur que celui du matériau déposé.

Le tableau suivant permet de comparer les coefficients de dilatation volumique des phases YBaCuO avec ceux d'un certain nombre de ces oxydes.

Tableau I-2

Oxyde	YBaCuO	BeO	MgO	$SrTiO_3$	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2
$\alpha \times 10^5$ (T= 900°C)	1.1	0.9	1.26	0.82	0.75	0.73	0.05

Ces tableaux montrent en partie que SiO_2 et Al_2O_3 , par exemple, ne conviennent pas pour le dépôt d'YBaCuO (Ref. 3 et 37).

De très bonnes couches ont été obtenues sur des substrats de ZrO_2 mais avec une très forte diffusion du zirconium dans la couche. Il en est de même pour le strontium dans le cas de $SrTiO_3$ (Ref. 4 et 5).

Les oxydes de magnésium MgO et de beryllium BeO présentent une énergie libre de formation E_F supérieure à celle d' Y_2O_3 et un coefficient de

dilatation thermique voisin de celui d'YBaCuO. Ils s'avèrent donc être de très bons candidats (Ref. 6 et 25).

Finalement, c'est l'oxyde de beryllium (β -BeO) que nous avons retenu en raison de sa grande stabilité thermique, son très faible coût, et sa disponibilité en céramiques de grandes dimensions. Ce choix s'avérait d'autant plus judicieux que des résultats antérieurs positifs avaient été obtenus avec ce substrat (Ref. 26) (Dépôt de brevet par la société BULL S.A.).

B. METHODES PHYSICO-CHIMIQUES DE CARACTERISATION

1. Analyse radiocristallographique

Les couches minces obtenues ont été analysées à l'aide de diffractogrammes obtenus sur un spectrogoniomètre PHILIPS muni d'un compteur et d'un système d'enregistrement. Le rayonnement utilisé est celui de la raie K_{α} du cuivre.

Afin de pouvoir exploiter assez rapidement les résultats, le diffractomètre a été connecté à un ordinateur programmé pour comparer le spectre expérimental à celui du substrat vierge et aux diagrammes de poudre des phases susceptibles de se trouver dans la couche. Ainsi, une fois le spectre de la phase YBaCuO enregistré, nous pouvons avoir directement une idée de son orientation.

2. Mesures électriques

La technique utilisée pour mesurer la conductivité électrique des couches est celle dite des "quatre pointes". Là encore, l'ensemble du dispositif expérimental est assisté par un ordinateur qui, après avoir enregistré les différentes mesures, permet de tracer les courbes de résistivité ou de courant critique en fonction de la température.

3. Caractérisation en surface par microscopie électronique

Cette méthode permet surtout de se rendre compte de l'état de surface des couches. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage de type JEOL (JSM-35C) couplé à un microordinateur et son système d'analyse de type EDAX. Ce dernier permet, après établissement de couches témoins de référence, de faire une première analyse élémentaire des échantillons et par conséquent d'optimiser l'épaisseur des couches des différents constituants lors du dépôt. Son principe est le même que celui de la microsonde X (cf. ci-dessous). L'analyse systématique de chaque couche élaborée a permis de trouver les conditions optimales de dépôt conduisant à la formule idéale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

4. Caractérisation à l'interface couche/substrat par spectroscopie d'électrons Auger

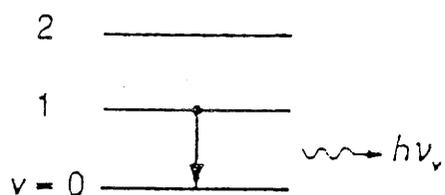
En spectroscopie d'électrons Auger, l'énergie cinétique des électrons analysés est comprise entre quelques électron-volts et quelques centaines d'électron-volts. Leur libre parcours moyen est faible et la méthode permet donc l'investigation des premières épaisseurs atomiques. En érodant lentement la surface de la couche par un faisceau ionique faiblement énergétique, le profil de concentration peut être tracé, couche atomique par couche atomique jusqu'à l'interface couche/substrat.

L'équipement utilisé est un spectromètre PHYSICAL-ELECTRONICS 590 avec un accélérateur de 5 keV. La surface du cratère est de l'ordre du mm^2 .

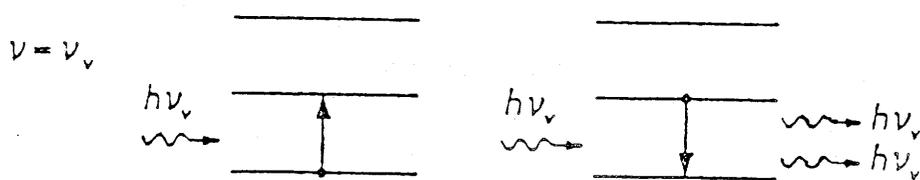
5. Analyse élémentaire par microsonde X

L'analyse élémentaire de la cible à partir de ses émissions de rayons X caractéristiques constitue une des méthodes quantitatives les plus précises. En l'associant au MEB, nous obtenons un dosage très précis des cations présents dans les couches.

Son principe est simple : la composition chimique d'un échantillon inconnu est déterminée en comparant ses émissions X caractéristiques à celles

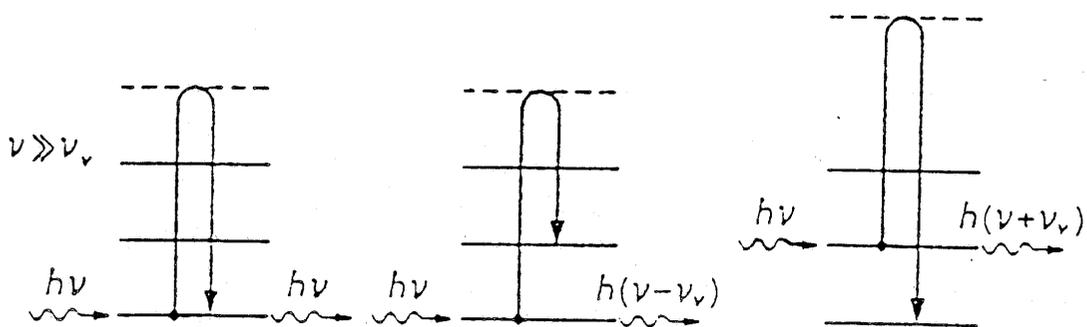


(a) émission IR (pas de rayonnement incident)



(b) absorption IR

(c) émission stimulée



(d) diffusion Rayleigh

(e) diffusion Raman Stokes

(f) diffusion Raman anti-Stokes

Figure.I.5.-Interaction entre un phonon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnels.

d'échantillons témoins et en faisant intervenir un ensemble de corrections prenant en compte l'effet de numéro atomique Z , l'effet d'absorption A et l'effet de fluorescence F (corrections ZAF).

L'appareil utilisé est une microsonde de Castaing de type Camebax. La résolution de l'analyse est de l'ordre du μm .

6. Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode analytique non destructive. Elle permet d'étudier des échantillons quel que soit leur état physique, dans une large gamme de pressions et de températures.

Cette technique permet d'identifier les matériaux solides à travers les vibrations caractéristiques des groupes fonctionnels présents ou des oscillations collectives (phonons) (Ref. 14).

D'après le formalisme de la mécanique quantique, l'énergie de vibration est quantifiée en niveaux discrets, l'interaction entre la lumière caractérisée par un photon d'énergie $h\nu$ et une molécule se trouvant dans un état donné peut engendrer différents phénomènes : (Fig. I.5.).

- Si ν est très proche de ν_{ν} (= fréquence caractérisant l'état vibrationnel ν) : la transition la plus probable est la transition de l'état ν à l'état $\nu+1$. C'est le phénomène d'absorption infrarouge. Notons également la possibilité de la transmission $\nu \rightarrow \nu-1$ qui est l'émission.

- Si ν est très grand par rapport à tous les ν_{ν} : le phénomène le plus probable est alors une diffusion pour laquelle le mécanisme peut être décrit de façon très schématique, de la manière suivante : lors de l'excitation par le photon d'énergie $h\nu$, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau réel $\nu-1$, ν ou $\nu+1$, ce qui amène à une diffusion de photons d'énergie $h\nu$ (diffusion Rayleigh), $h(\nu-\nu_{\nu})$ (diffusion Raman Stokes) et $h(\nu+\nu_{\nu})$ (diffusion Raman anti-Stokes). La diffusion Rayleigh est la plus probable, alors que les diffusions Stokes et anti-Stokes sont très peu intenses, les raies Stokes étant plus intenses que les raies anti-Stokes.

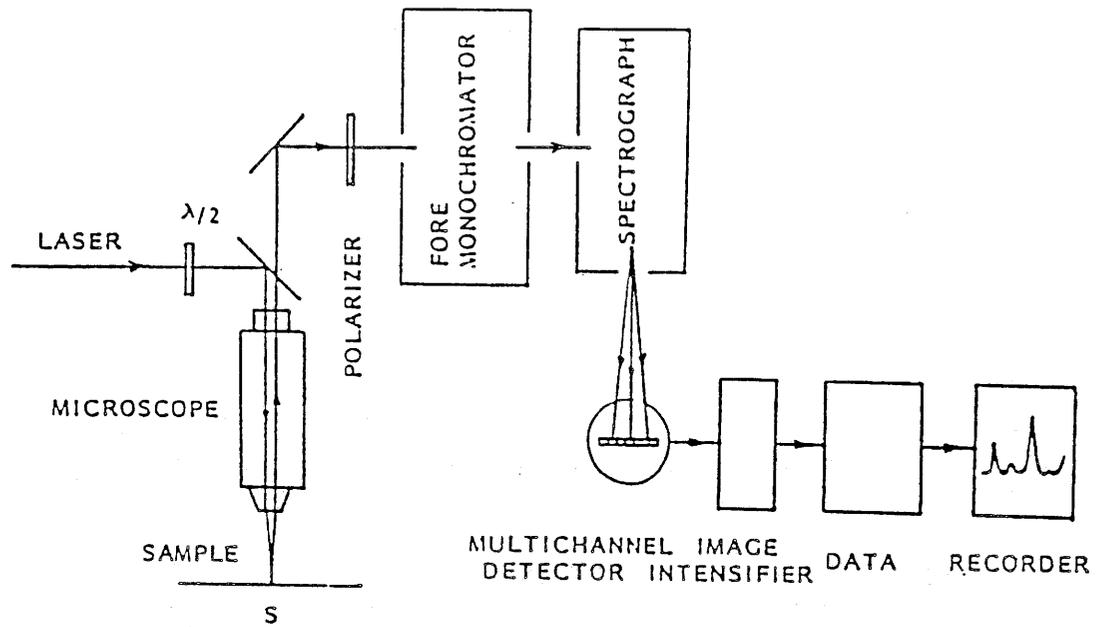


Figure.I.6.-Schéma d'un spectromètre microRaman à détection multicanale.

L'analyse des vibrations d'une molécule peut être simplifiée si l'on tient compte de ses propriétés de symétrie. Par ailleurs, le mouvement de la molécule peut se décomposer selon un ensemble de modes normaux.

Des calculs très simples permettent de dénombrer les modes normaux attendus dans chaque groupe de symétrie, ainsi que leur activité éventuelle en absorption IR ou en diffusion Raman.

La spectroscopie Raman est généralement utilisée pour des échantillons de taille supérieure à 1 mm^2 . Par contre, la spectroscopie micro-Raman, qui permet une résolution spatiale de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m}^3$ devient une technique de choix pour l'étude de surfaces hétérogènes et de monocristaux n'excédant pas quelques μm^2 .

En appliquant cette méthode à l'étude de couches minces d'YBaCuO, nous pouvons déterminer leur orientation, leur qualité épitaxiale, leur teneur en oxygène, voire même la nature des espèces chimiques présentes à certaines interfaces et qui pourraient résulter des réactions entre dépôt et substrat.

Tous les spectres micro-Raman que nous présenterons ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre DILOR OMARS 89 équipé d'un analyseur optique multicanal au laboratoire de spectroscopie moléculaire et cristalline de l'Université de Bordeaux I.

Le faisceau laser de faible puissance (pour éviter toute photodécomposition du produit) est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope optique, et la lumière réfléchie est détectée en retour parallèlement au rayon incident. Cette dernière provient d'une surface aussi faible que $0.25 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Le schéma de principe est indiqué sur la figure I.6..

Afin d'obtenir des couches minces supraconductrices présentant :

- une forte densité de courant ($J_c > 10^6 \text{A/cm}^2$) et par conséquent une très bonne orientation avec l'axe \vec{c} perpendiculaire à leur plan,
- une transition au-dessus de la température de l'azote liquide et un excellent état de surface,

deux grandes voies d'élaboration ont été envisagées. Elles diffèrent surtout par la nature du recuit.

Dans un premier temps, les dépôts étaient recuits à l'extérieur de l'enceinte dans un four approprié. Les couches ainsi obtenues présentaient un très mauvais état de surface. Cette technique a alors été abandonnée par la suite au profit d'une autre qui consiste à recuire les couches au sein même de l'enceinte, aussitôt le dépôt effectué. Cette dernière méthode nous a permis l'obtention de couches présentant un excellent état de surface, et des densités de courant prometteuses.

CHAPITRE II

COUCHES ELABOREES PAR RECUITS EX-SITU

A. ELABORATION DES COUCHES

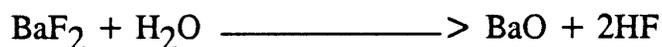
1. Description de la méthode

Le dépôt est dans ce cas-là effectué selon la procédure normale décrite dans I-A-1. La seule variante consiste en l'évaporation du baryum sous la forme du fluorure : BaF_2 . Nous avons constaté que la stabilité chimique du dépôt entre le moment où l'échantillon est sorti de l'enceinte à dépôt et son recuit dans le four était améliorée lorsque la couche était préparée à partir de BaF_2 .

Tous les dépôts ont été effectués à température ambiante.

Les recuits sont ensuite réalisés, à l'extérieur de l'enceinte, dans un four constitué d'un tube en quartz composé de trois zones de chauffage indépendantes, programmables en température et en vitesse, et balayé pendant son utilisation, par un flux de gaz (argon, azote ou oxygène).

Ces recuits ont été effectués à haute température, entre 800 et 950°C. Le fluor, apporté par BaF_2 , est alors éliminé, en présence de vapeur d'eau, sous forme d'acide fluorhydrique, selon l'équation :



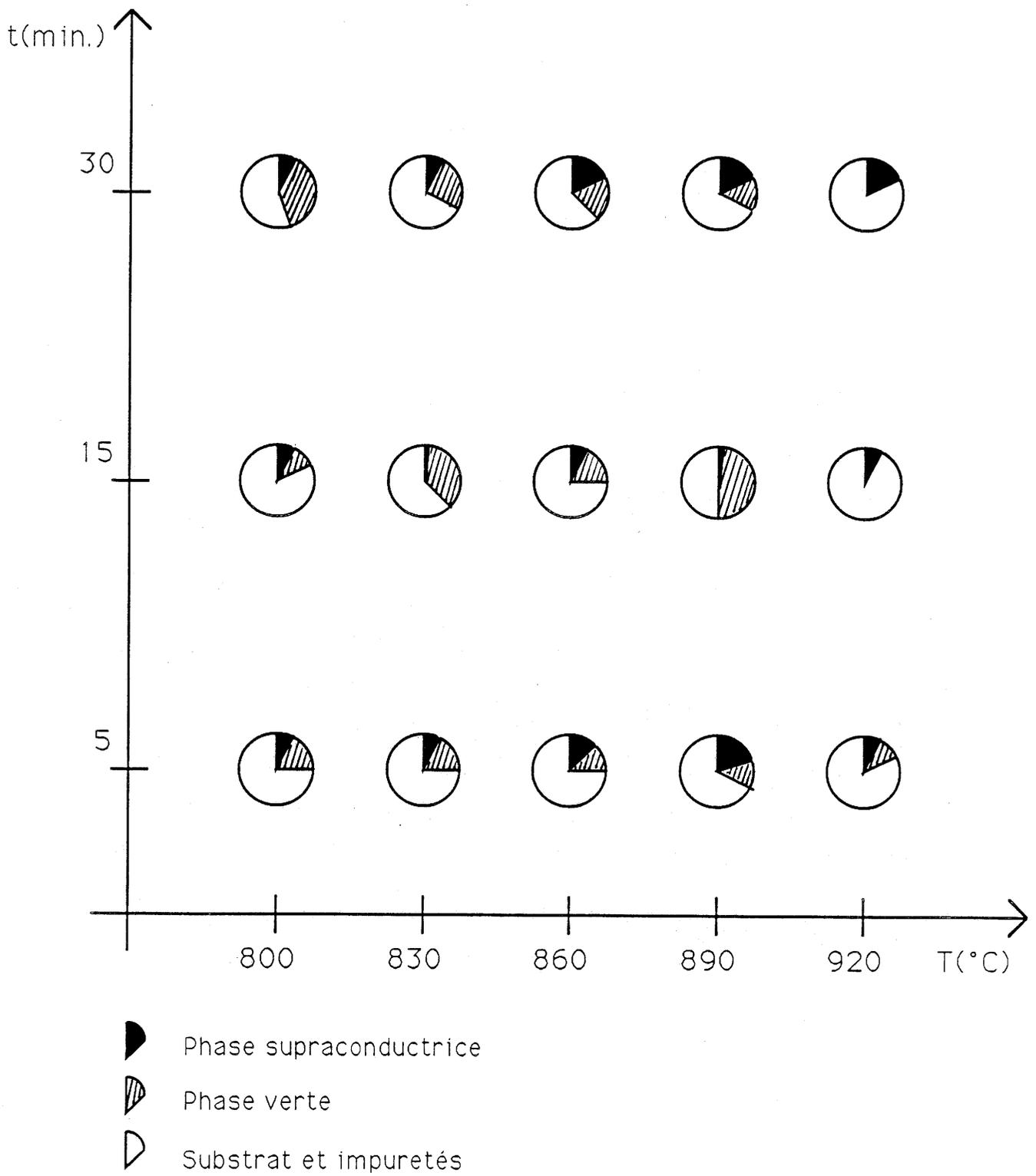


Figure.I.7.-Influence de la température et du temps de recuit sur la nature des phases présentes.

2. Optimisation des conditions d'élaboration

a) Optimisation des conditions de dépôt

Afin d'étudier l'influence de l'atmosphère de dépôt sur la nature des couches, trois types d'atmosphère de dépôt ont été comparées : (i) les dépôts sous vide total, (ii) en présence de vapeur d'eau et (iii) sous faible pression d'oxygène. Les résultats obtenus sont identiques quelle que soit l'atmosphère envisagé.

C'est le dépôt sous vide total qui fut finalement retenu car d'une part, son montage est simple et d'autre part, combiné avec le mode de recuit décrit par la suite, il permet d'obtenir les meilleures couches.

b) Optimisation des conditions de recuit

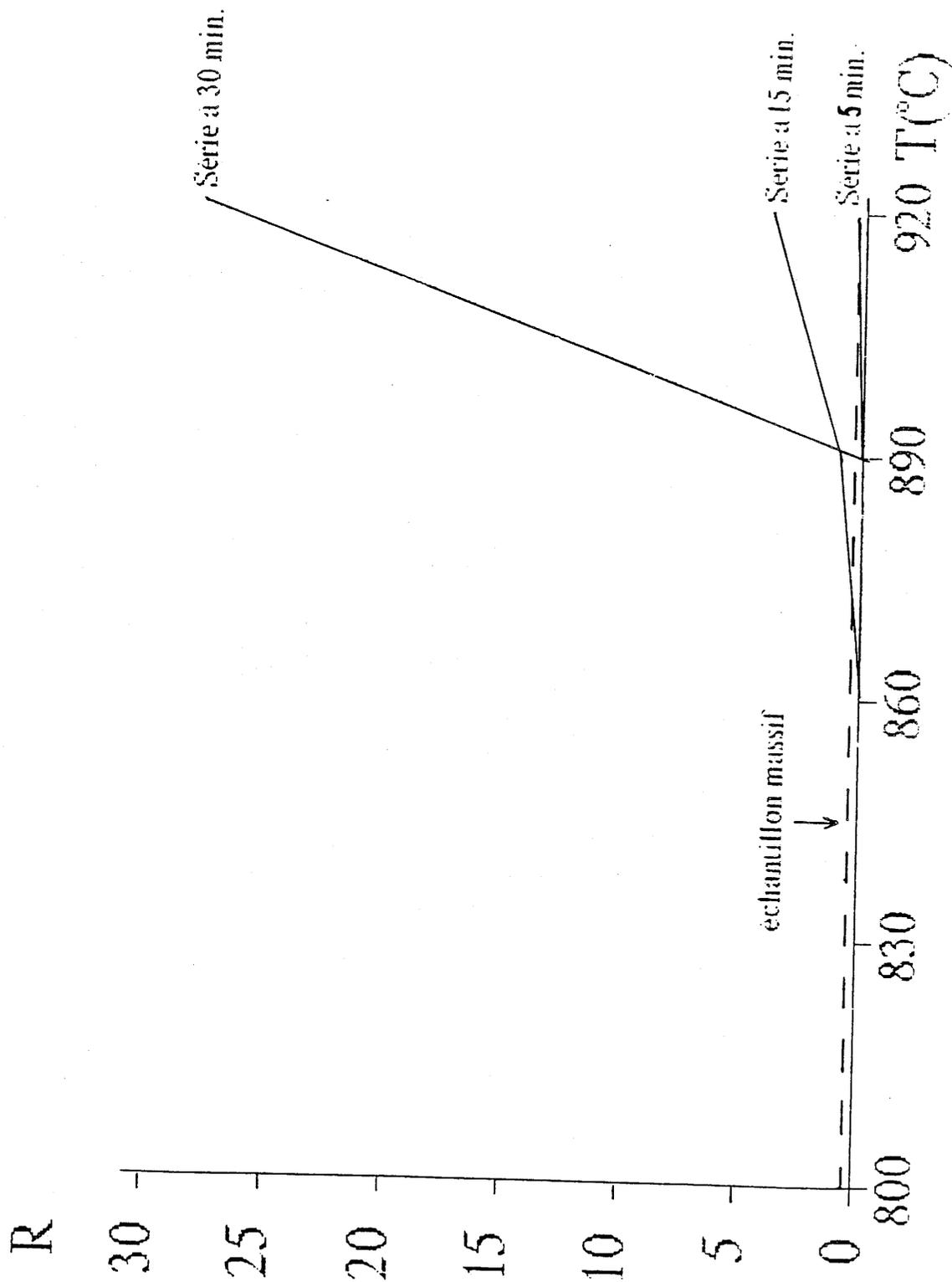
α - Etude de l'influence de la température et du temps de recuit

Les résultats obtenus à différentes températures (entre 800 et 950°C) et pour différents temps de recuit (de 5 à 30 min.) montrent clairement la coexistence en-dessous de $T = 900^\circ\text{C}$ de la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de la phase dite "verte" Y_2BaCuO_5 . Au-dessus de cette température, cette dernière disparaît au profit de la première (Fig. I.7.).

Par ailleurs, si nous comparons les spectres de diffraction X obtenus pour ces différentes couches, au diagramme de poudre de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, et plus particulièrement les rapports R des intensités des raies d'indexation multiple (006)/(020) par rapport à la raie d'intensité maximale d'indexation multiple (103)/(110), nous constatons que, dans le cas des matériaux massiques, ce rapport est constant et est égal à 0.33, alors que dans le cas des couches minces, celui-ci est pratiquement nul jusqu'à des températures voisines de 900°C. Au-delà de cette température, il croît subitement avec le temps et la température de recuit (Fig. I.8.).

Le rapport R défini ci-dessus exprime en général le phénomène d'orientation de la phase supraconductrice. Nous pouvons donc conclure que

Figure I.8.-Variations du rapport R en fonction de la température de recuit et pour différents temps de recuit.



cette orientation n'apparaît qu'à des températures comprises entre 850°C et 900°C, et qu'elle s'accroît au fur et à mesure que nous augmentons la température et le temps de recuit.

Cependant, des recuits trop longs à haute température contribuent à la dégradation de l'état de surface des couches et favorisent l'interdiffusion entre la couche et le substrat, ce qui diminue considérablement les performances de ces couches.

Par conséquent, le meilleur compromis température-temps de recuit que nous avons trouvé, et pour lequel ces performances sont optimales, correspond à des recuits de 15 à 30 minutes à la température de 920°C.

β- Etude de l'influence de l'atmosphère de recuit sur la nature des couches

Comme il a été souligné précédemment, la présence de vapeur d'eau pendant le recuit est nécessaire pour l'élimination du fluor apporté par BaF₂.

Il existe à la température de recuit $T_R = 920^\circ\text{C}$, une valeur idéale de la concentration volumique en vapeur d'eau (0,1% environ) pour laquelle les meilleures températures critiques sont obtenues (Fig. I.9) (Ref. 2).

Par ailleurs, l'obtention d'une phase YBaCuO supraconductrice à haute température critique nécessite un recuit sous oxygène à haute température suivi d'une descente lente en température, avec un palier vers 450°C, toujours sous oxygène.

Malheureusement, les échantillons recuits dans une atmosphère de mélange O₂ + H₂O ont un très mauvais état de surface ainsi qu'une absence d'orientation et par conséquent présentent des propriétés électriques inintéressantes.

Cependant, selon C. Escribe-Filippini et coll. (Ref. 8) une montée en température, lors du recuit, sous atmosphère d'argon (Ar) ou d'azote (N₂), permettait d'obtenir une très bonne orientation de la phase supraconductrice. Ce processus conduisait également à l'amélioration de l'état de surface des couches, qui devenaient ainsi, physiquement plus performantes. Ce phénomène d'orientation était encore plus marqué lorsque cette atmosphère d'argon ou d'azote était maintenue pendant quelques minutes au début du palier de recuit.

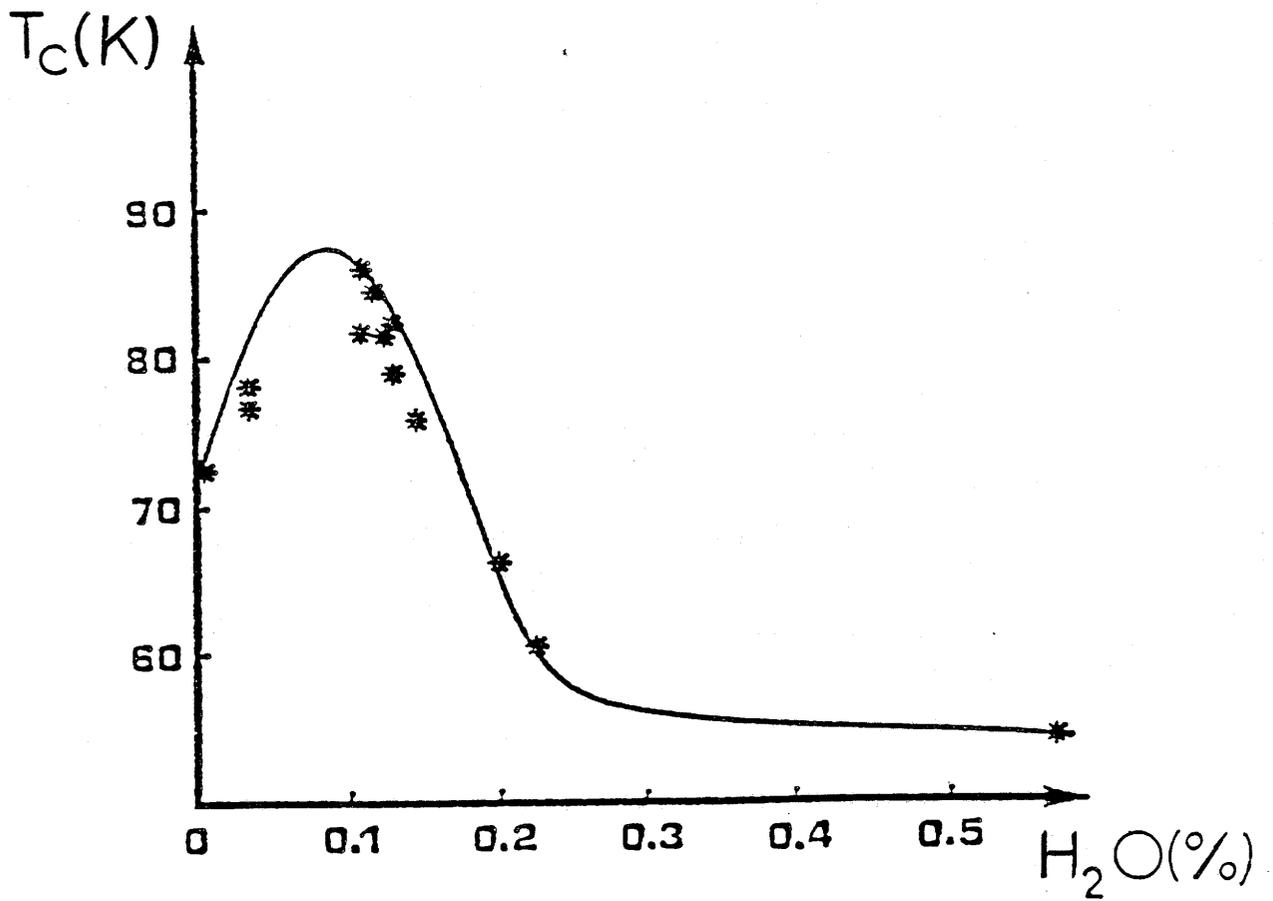


Figure.I.9.-Evolution de la température critique en fonction de la concentration volumique en H_2O dans l'atmosphère de recuit. ($T_r=920^\circ C$). (Ref.2)

Les résultats que nous avons obtenus viennent appuyer ces conclusions (tableau I-3) avec cependant quelques restrictions. En effet, l'analyse de ces résultats, valables quel que soit le gaz utilisé, azote ou argon, permet de constater qu'à une augmentation de la concentration volumique en gaz correspond :

- une diminution de la résistivité à la température ambiante et du rapport R ,
- une augmentation de la température critique qui atteint un maximum pour une concentration de 20% en volume de gaz ; au-delà de cette concentration, T_c recommence à décroître.

Tableau I-3

% N ₂	$\Gamma_{amb.}$ (m Ω -cm)	R	T _c (K)	T _{OS} (K)
0	7.9	5.9	71	87
5	5.6	5.3	82	95
20	6.1	4.9	84	96
33	19.4	7.1	60	85

avec Γ_{amb} = résistivité mesurée à la température ambiante

R = rapport des intensités des raies d'indices 006 et 020 à la raie maximale du spectre R.X

T_c = température critique

T_{OS} = température de l'onset, c'est-à-dire du décrochage de la courbe de résistivité.

On note que l'amélioration des performances électriques implique un abaissement du facteur d'orientation.

Cette évolution pourrait s'expliquer par le fait qu'une orientation prononcée selon l'axe \vec{c} implique a priori une concentration des impuretés au niveau des joints de grain qui font que la résistivité Γ augmente brusquement et que la température critique T_c diminue.

γ - Conclusion

En tenant compte de tous ces résultats, nous avons alors instauré un "schéma général" de recuits constitué de trois étapes :

- D'abord, une montée en température, sous courant d'argon, de l'ambiante à $T = 920^{\circ}\text{C}$, avec une rampe de 20 degrés par minute, suivie d'un recuit de 5 minutes environ toujours à la même température et sous la même atmosphère.

- Ensuite, un recuit à cette même température d'environ 30 minutes sous une atmosphère de mélange azote ou argon et oxygène.

- Enfin, une descente lente en température avec une rampe d'un degré par minute, de $T = 920^{\circ}\text{C}$ à $T = 450^{\circ}\text{C}$, suivie d'un recuit de quelques heures à cette nouvelle température, toujours sous courant d'oxygène.

L'ensemble de ces opérations a lieu en présence de traces de vapeur d'eau (0,1% en concentration volumique).

B. CARACTERISATION DES COUCHES

1. Analyse radiocristallographique

Le dépouillement des spectres de rayons X obtenus sur ces couches minces (Fig. I.10(a)) montre tout d'abord l'absence totale du fluorure de baryum ainsi que des produits de départ et la présence, aux côtés du substrat BeO, de la phase YBaCuO.

La distribution d'intensités des raies de la phase YBaCuO préparée ainsi en couches minces est différente de celle usuellement obtenue sur un matériau massif (Fig. I.10.).

Les raies d'intensités maximales sont les mêmes mais dans les couches minces seules les raies d'indexation 00l ont une intensité notable. Ainsi est mis en évidence le phénomène d'orientation de ces couches selon l'axe \vec{c} des cristaux.

L'ampleur de ce phénomène d'orientation peut être évaluée, comme nous l'avons vu ci-dessus, grâce au rapport R des intensités des raies (006)/(020) sur la raie maximale du spectre R.X. Dans le cas des couches recuites ex-situ, sa valeur est, en général, comprise entre 2 et 4 (et peut même dépasser cette limite dans certains cas) alors qu'elle est de 0.33 dans le cas d'un diagramme de poudre d'un matériau massif.

Nous pouvons donc en conclure que ces couches sont relativement bien orientées selon l'axe \vec{c} .

Par ailleurs, leur taux de cristallisation peut être défini par le rapport C des raies les plus intenses des couches et du substrat. Dans notre cas, C est en général compris entre 0.25 et 0.40, ce qui traduit une assez bonne cristallisation des couches.

Finalement, une analyse précise des différents spectres R.X. obtenus permet de montrer que la phase YBaCuO formée est de symétrie orthorhombique. Les paramètres cristallins moyens calculés à partir de ces spectres sont légèrement inférieurs à ceux obtenus dans le cas des poudres.

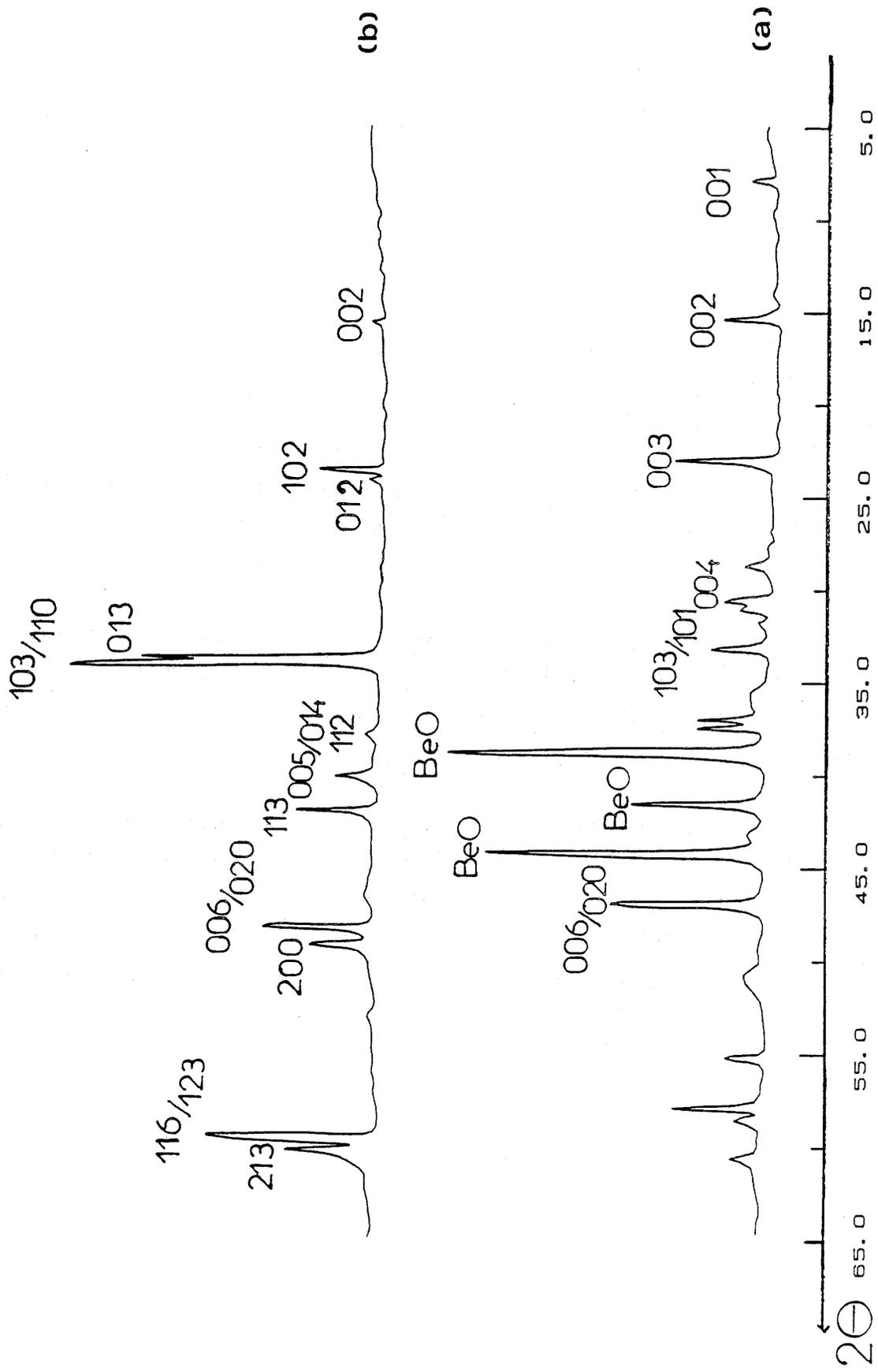


Figure.I.10.- Spectres R.X. d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

a- Dépôt de couches minces sur un substrat polycristallin de BeO.

b- Diffractogramme sur poudre d'un matériau massif

Tableau I-4

	Poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /R.J. Cava et coll. (Réf. 15)	Couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites in situ
a(A)	3.822 ± 0.005	3.778 ± 0.05
b(A)	3.891 ± 0.005	3.868 ± 0.05
c(A)	11.677 ± 0.01	11.605 ± 0.01

Dans le cas des couches orientées, c'est le paramètre c que nous obtenons avec le plus de précision. Sa faible valeur peut être corrélée à un fort taux d'oxygénation de ces couches (Ref. 15) et (Fig. I.2.). Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman qui permettent d'estimer la teneur en oxygène de ces couches à des valeurs très voisines de O_7 (cf. II-B-4-b). Par ailleurs, il est également possible qu'il existe dans ces couches des effets de contrainte qui modifieraient la valeur des paramètres de maille. Ceci permettrait d'expliquer l'écart relativement important entre les deux paramètres c .

2. Mesures électriques

L'étude des variations de la résistivité en fonction de la température montre que la plupart des échantillons ainsi élaborés présente une transition supraconductrice à des températures comprises entre celle de l'azote liquide (77K) et 90K environ (Fig. I.11.). Cette transition est relativement large comparée aux valeurs obtenues avec des couches déposées sur des substrats monocristallins. Elle est de l'ordre d'une dizaine de degrés en général.

Les dimensions de ces échantillons sont de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \mu\text{m}$. L'écartement des pointes de mesure est de 2 mm et le courant de mesure est de 1 mA. Avant de transiter, ces échantillons présentent tous un comportement métallique et leur résistivité à l'ambiante est de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

Par ailleurs, les variations du courant critique I_c , toujours en fonction de la température, montrent que celui-ci augmente rapidement lorsque la tempé-

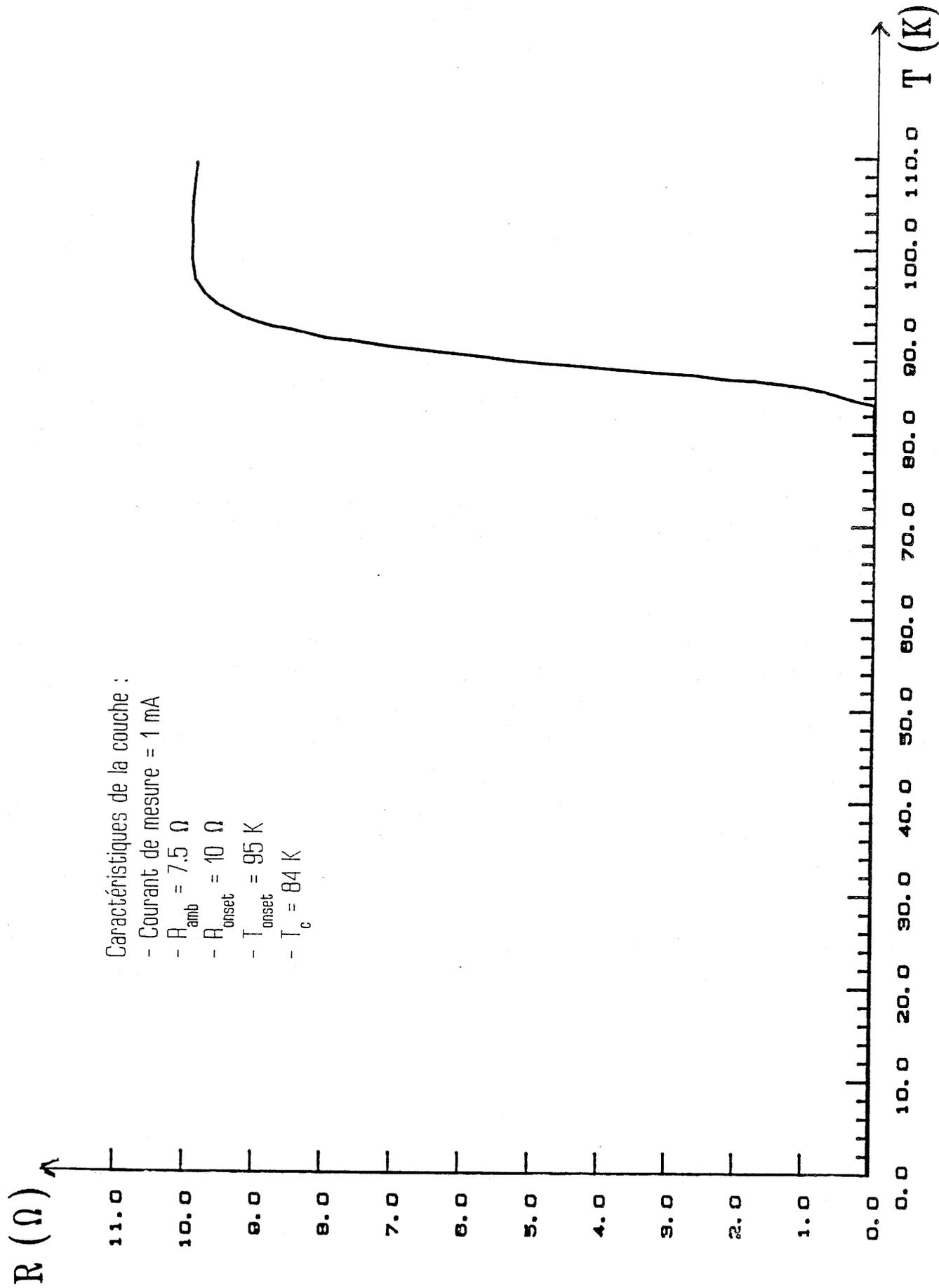


Figure.I.11.-Variations de la résistance en fonction de la température pour les couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites ex-situ.

rature est abaissée tout en gardant, cependant, des valeurs nettement inférieures à celles que nous nous étions fixés comme objectif (Fig. I.12.). En effet, les valeurs du courant critique obtenues à la température de l'azote liquide sont de l'ordre de 30mA, ce qui correspond dans notre cas, à des densités de courant d'environ 300 A/cm².

Cette faible valeur de densité de courant peut être liée à plusieurs facteurs dont les plus importants sont :

- un mauvais état de surface,
- une mauvaise orientation des couches avec l'axe c parallèle à leur plan.

Nous verrons par la suite que le premier facteur est le plus important.

3. Microscopie électronique

a) M.E.B.

Le microscope électronique à balayage nous a permis, dans un premier temps, de visualiser les couches. Le principe de cette imagerie est le balayage synchrone du faisceau primaire sur l'échantillon et du signal résultant sur l'écran.

Nous pouvons ainsi mettre en évidence que les couches élaborées par cette méthode présentent un très mauvais état de surface (Fig. I.13(a)).

De plus, on constate, si l'on diminue l'agrandissement (Fig. I.13(b)), que ces couches résultent de l'enchevêtrement de bâtonnets orientés de manière aléatoire et dont le grand axe est parallèle au plan de ces couches.

b) Edax et microsonde X

Ce sont là deux méthodes puissantes permettant un dosage très précis des différents cations présents dans les couches. Elles nous ont permis, après opti-

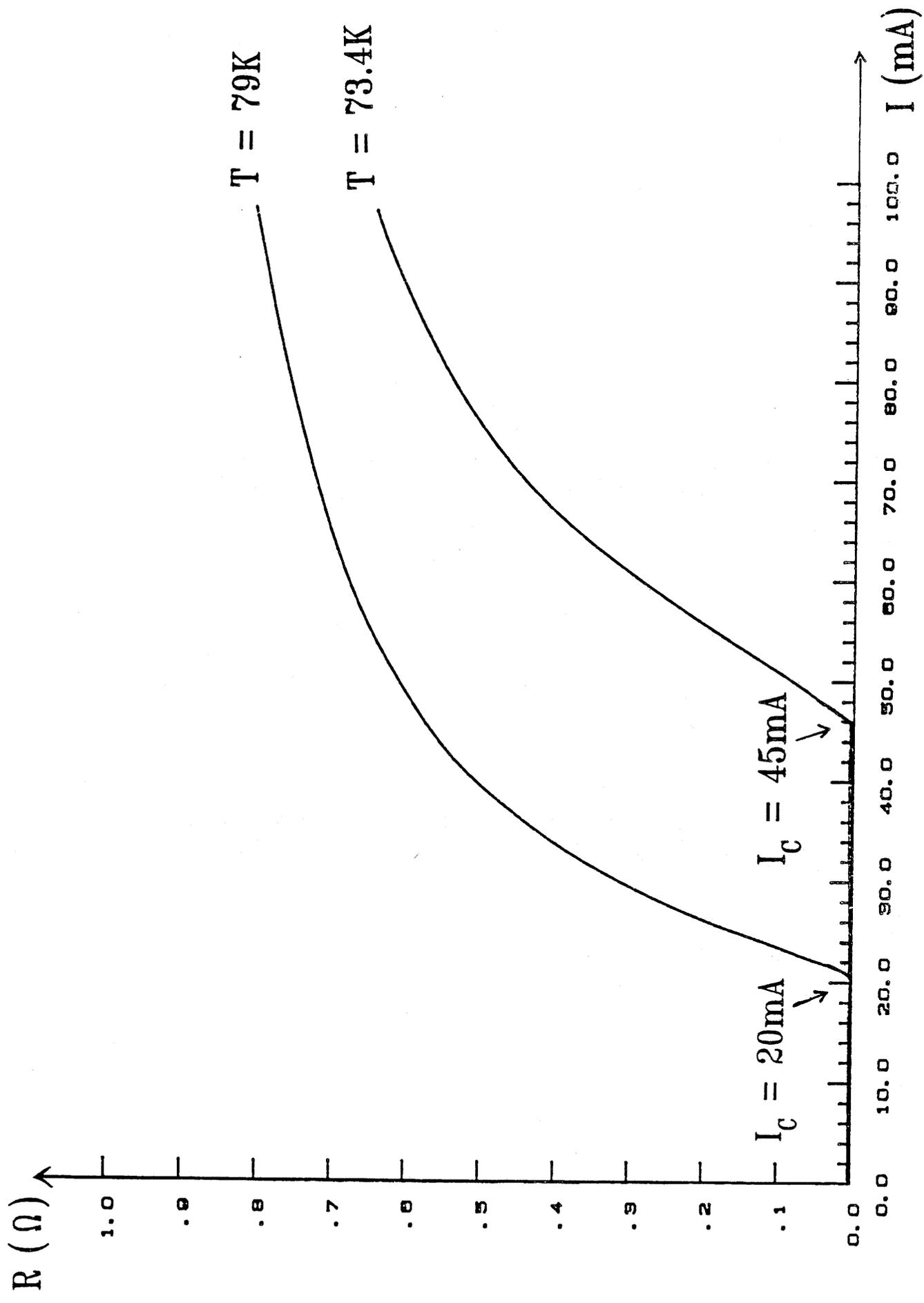
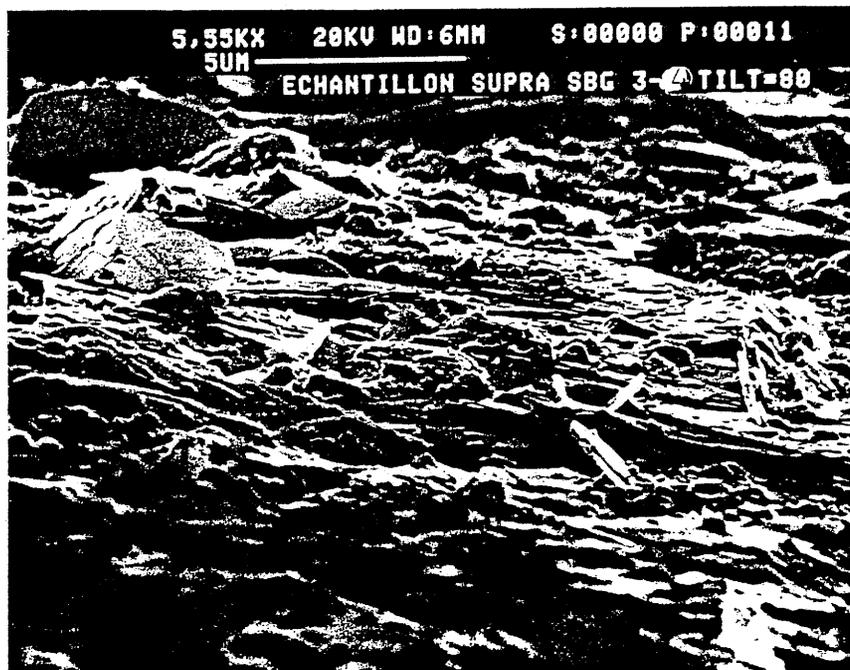
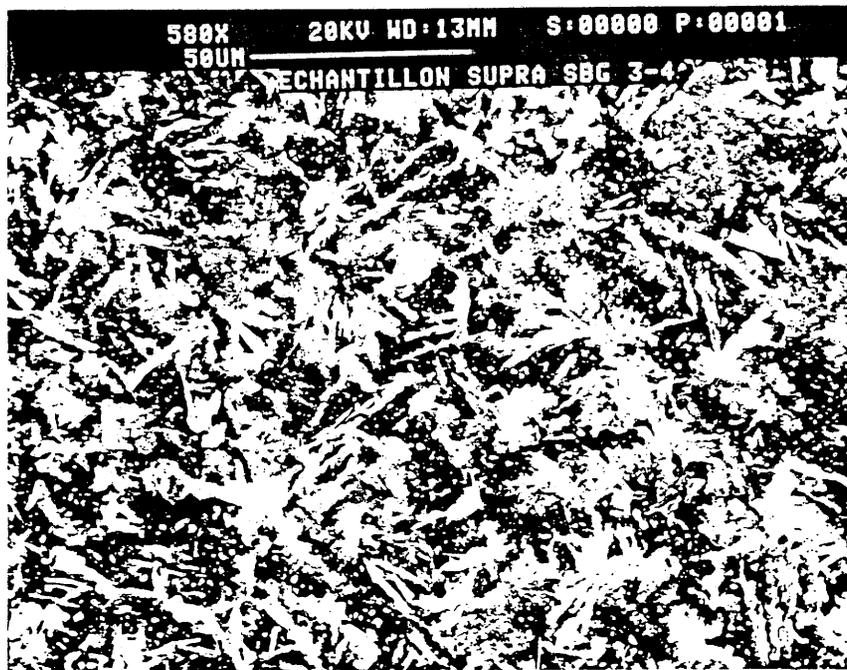


Figure.I.12.-Variations de la résistance en fonction du courant appliqué aux couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites ex-situ aux températures de 79K et 73.4K



(a)



(b)

Figure.I.13.-Photos au microscope électronique à balayage d'échantillons recuits ex-situ:
a-Etat de surface.
b-Mise en évidence de la forme "bâtonnet" des micro-cristallites.

misation des dépôts, d'atteindre la composition idéale correspondant à des rapports cationiques Ba/Y et Cu/Y respectivement de 2.05 et 3.05.

La seule incertitude qui subsiste étant alors l'oxygène, nous verrons ultérieurement comment on peut résoudre ce problème grâce à la spectroscopie Raman.

c) Spectroscopie d'électrons Auger

La microsonde X reste essentiellement un outil d'analyse de surfaces même si la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons peut atteindre le micron (épaisseur moyenne de nos couches). Par conséquent, pour mieux rendre compte de l'évolution de ces rapports cationiques dans les couches et surtout du phénomène d'interdiffusion couche/substrat l'analyse par spectroscopie d'électrons Auger s'avère être la technique idéale.

Les spectres Auger de la surface de nos échantillons, enregistrés avant toute érosion de celle-ci par le faisceau ionique, permettent de mettre en évidence l'existence en surface d'impuretés telles que le silicium (peut-être dues à une pollution antérieure du four) et surtout le carbone (Fig. I.14.). La présence de ce dernier peut s'expliquer par le vieillissement rapide de ce type de matériau qui se traduit par la formation d'une fine couche de carbonate de baryum (BaCO_3) à leur surface. Cet inconvénient a pu être évité par conservation de tous nos échantillons sous oxygène pur.

Le profil de concentration, tracé couche par couche de la surface à l'interface permet de mettre en évidence la distribution homogène des différents cations dans les couches (Fig. I.15.). L'interface s'étale sur environ 1500 Å et est de l'ordre de grandeur du facteur de rugosité du substrat qui représente la différence moyenne entre les points les plus éminents et les plus profonds de la surface. Ce facteur, noté R.A. (Roughness Arithmetic surface), est voisin de 1000 Å dans le cas du BeO utilisé. Par conséquent, les différents cations de la couche diffusent très peu ou pas du tout dans le substrat et inversement.

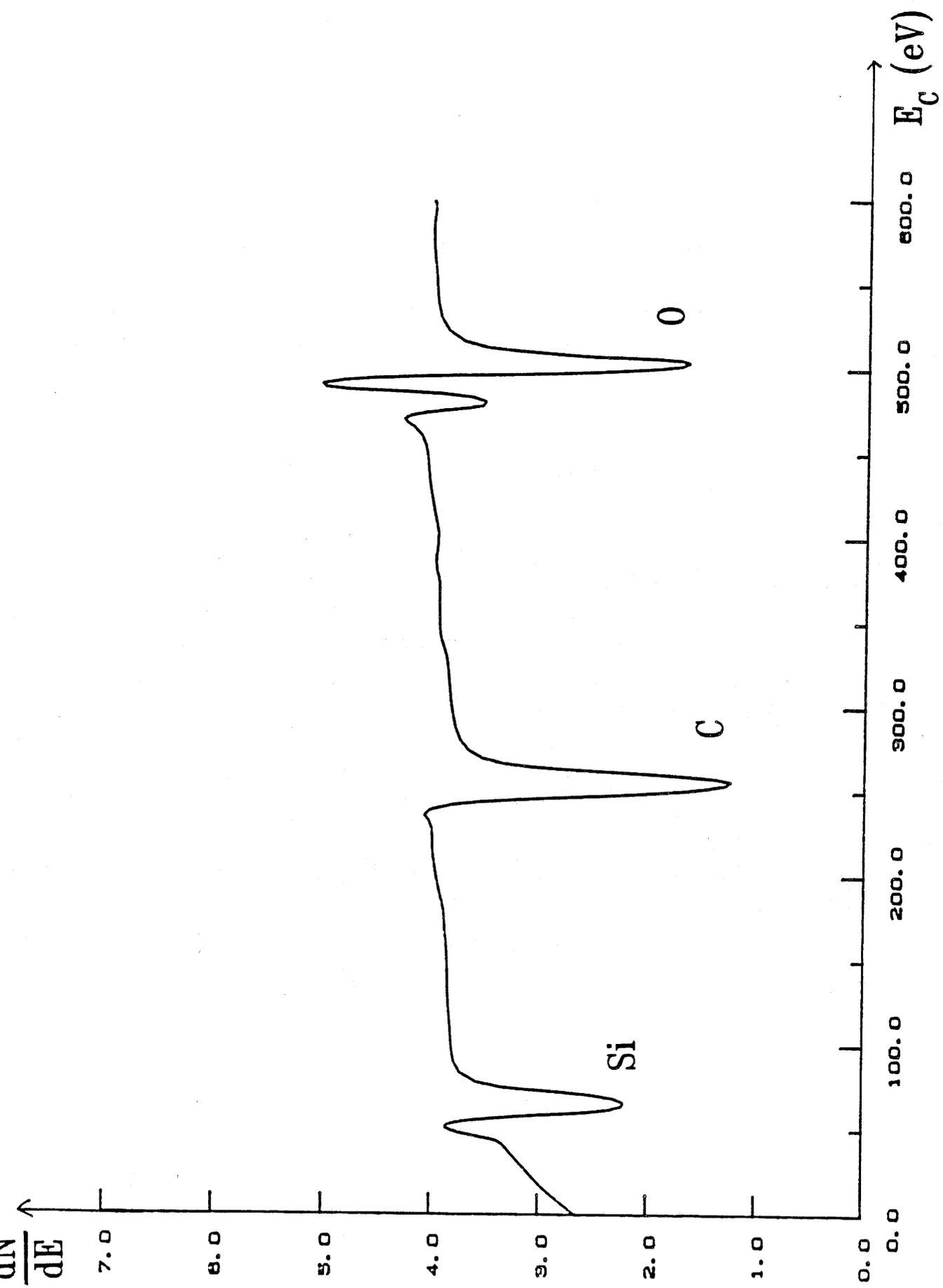


Figure.I.14.-Spectre Auger de surface d'un échantillon recuit ex-situ.

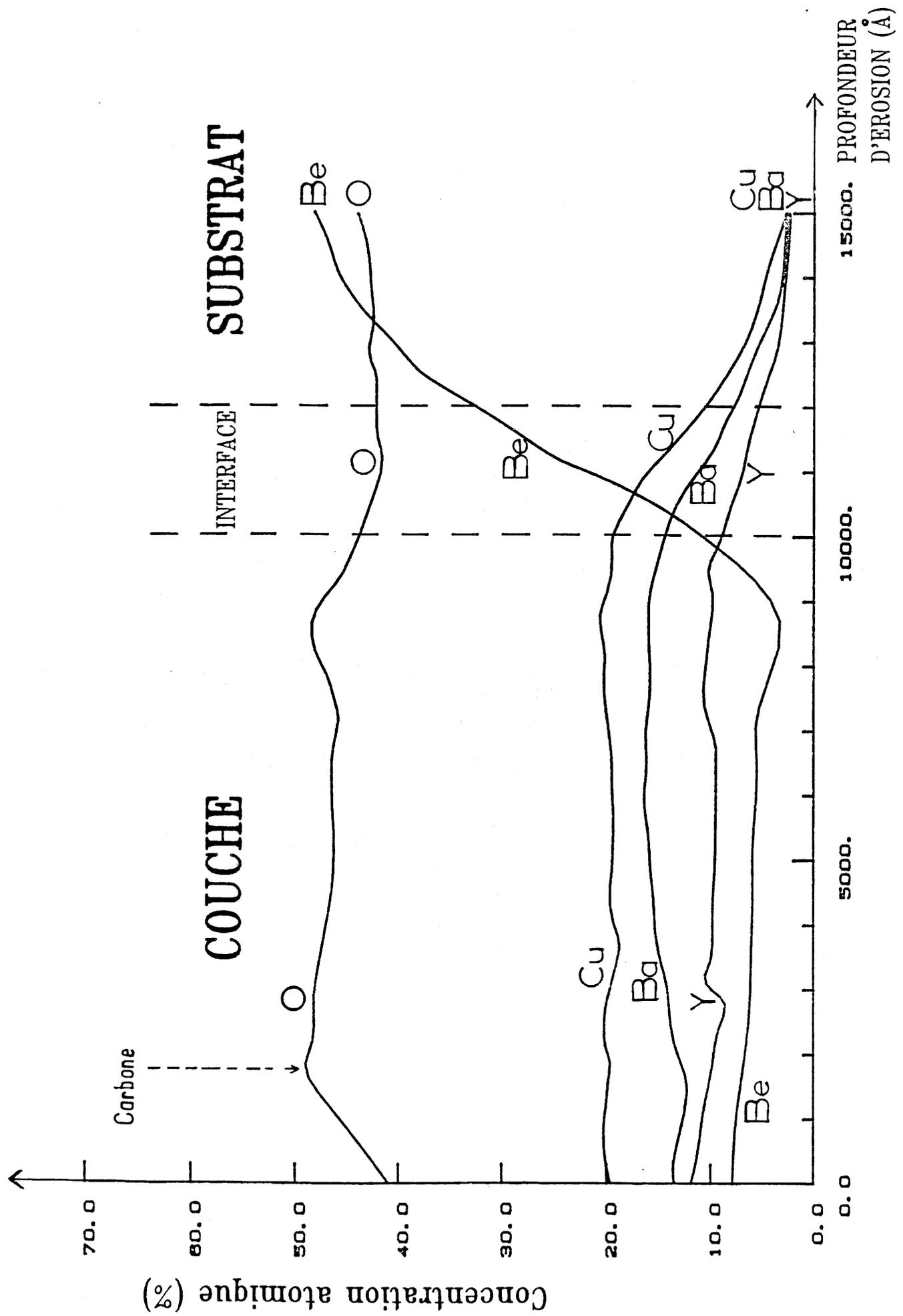
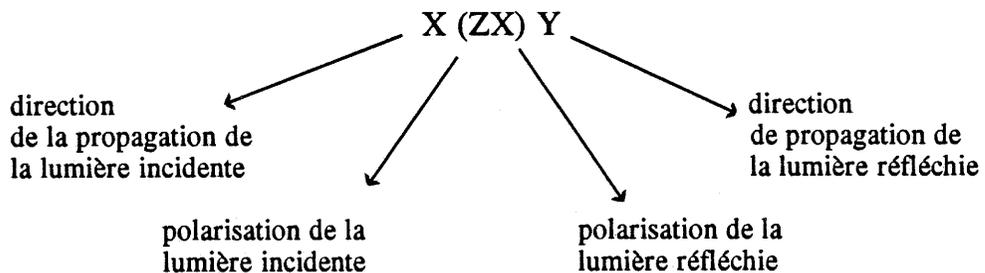


Figure.I.15.-Profil Auger de concentration des différents cations présents dans les couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites ex-situ.

4. Spectroscopie Raman

a) Introduction

Lorsque les échantillons sont orientés, les spectres Raman dépendent essentiellement des directions relatives des axes du monocristal et de la polarisation des ondes lumineuses incidentes et réfléchies. Une telle configuration est en général représentée par :



où X, Y et Z correspondent aux axes du cristal.

Il existe 6 configurations de polarisation possibles. Le nombre de spectres Raman différents correspondant à ces configurations dépend de la symétrie du groupe ponctuel du cristal.

Dans le cas d'YBaCuO, on a dénombré pour chacune des structures idéales, quadratiques de symétrie D_{4h} d'une part, et orthorhombique de symétrie D_{2h} d'autre part, 15 modes de vibration actifs en Raman (R) (Tableau I-5) (Ref. 9 et 10).

Tableau I-5

Phase quadratique (O_6)	Phase orthorhombique (O_7)
D_{4h} Raman \rightarrow 4 A_{1g} : $XX = YY = ZZ$ B_{1g} : $XX = YY$ 5 E_g : $XZ = YZ$	D_{2h} 5 A_g : $XX = YY = ZZ$ 5 B_{2g} : XZ 5 B_{3g} : YZ

Les spectres Raman d'YBaCuO ont été enregistrés pour chacune des 3 configurations principales entre 100 et 600 cm^{-1} , à $T = 300\text{K}$ et pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$ (Fig. I.16.).

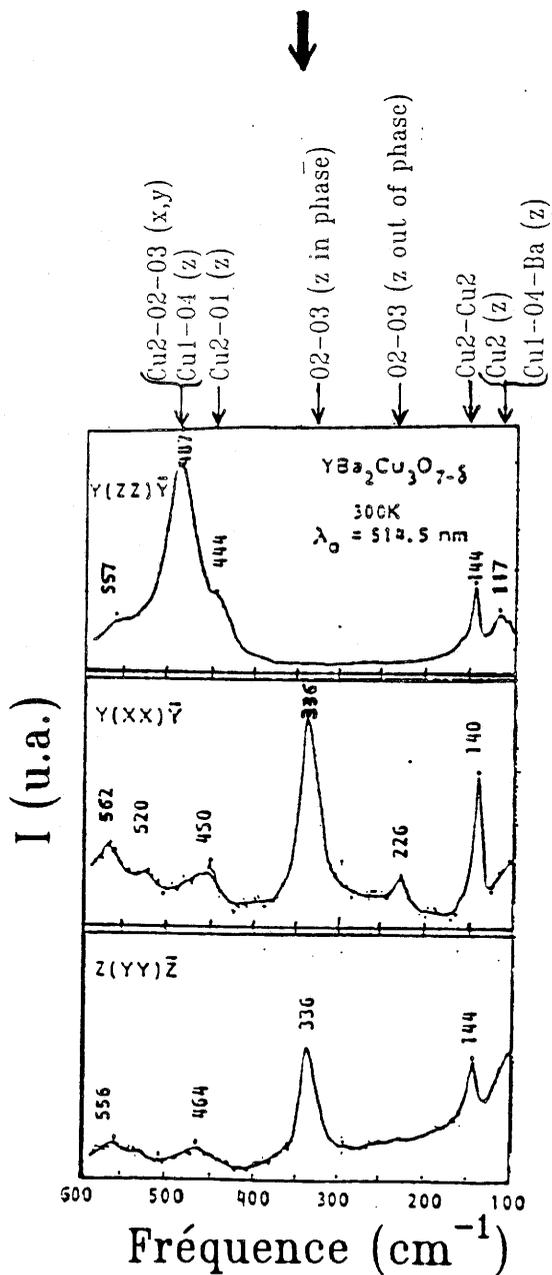
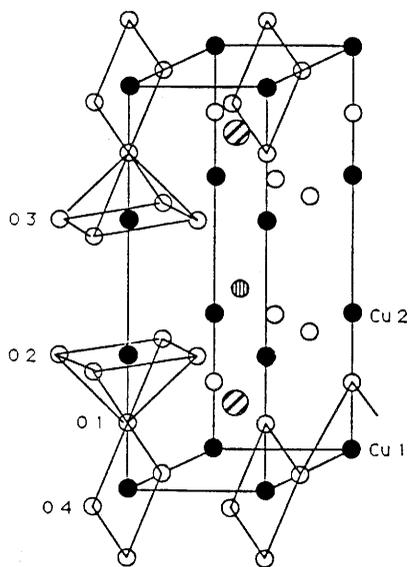


Figure.I.16.-Spectres Raman enregistrés sur un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ selon les différentes configurations de polarisation.(Ref.13)

L'analyse de ces spectres suggère plusieurs remarques :

- Tout d'abord, l'effet de polarisation est particulièrement marqué dans le cas des configurations XX, YY et ZZ. Il a été possible (Fig. I.16.) d'attribuer les différentes bandes de ces spectres aux vibrations qui leur donnent naissance. Toutes choses étant égales par ailleurs, cette attribution ne constitue qu'une approche théorique car de telles vibrations dans un solide ne peuvent être considérées comme localisées sur une liaison mais plutôt comme un mouvement d'ensemble.

- La très grande anisotropie de ces matériaux peut être ainsi mise en évidence : en effet, une bande active suivant une certaine polarisation peut disparaître complètement dans une autre configuration.

La spectroscopie micro-Raman permet non seulement la détermination de l'orientation des couches et leur qualité épitaxiale mais aussi l'évaluation de leur taux d'oxygène.

b) Teneur en oxygène

La fréquence de la bande correspondant à la vibration de la liaison Cu(2)-O(1) le long de l'axe z dépend énormément de la teneur en oxygène du matériau. Cette fréquence varie entre 462 et 503 cm^{-1} , valeurs correspondant respectivement à des formulations en O_6 et en O_7 pour " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ". Cette bande apparaît fortement et uniquement dans la configuration ZZ. Elle est donc facilement repérable.

Une relation établie par P.V. Huong (Ref. 13) permet d'évaluer facilement ce taux d'oxygène en fonction de la fréquence de cette bande que l'on appellera ν_{H} . Cette relation s'écrit :

$$x = 0.025 \cdot \nu_{\text{H}} - 5.57 \quad (\text{où } x = 7-\delta).$$

La plupart des spectres Raman enregistrés sur les couches recuites ex-situ, que nous avons examinées, présente une bande ν_{H} vers 501 cm^{-1} , ce qui cor-

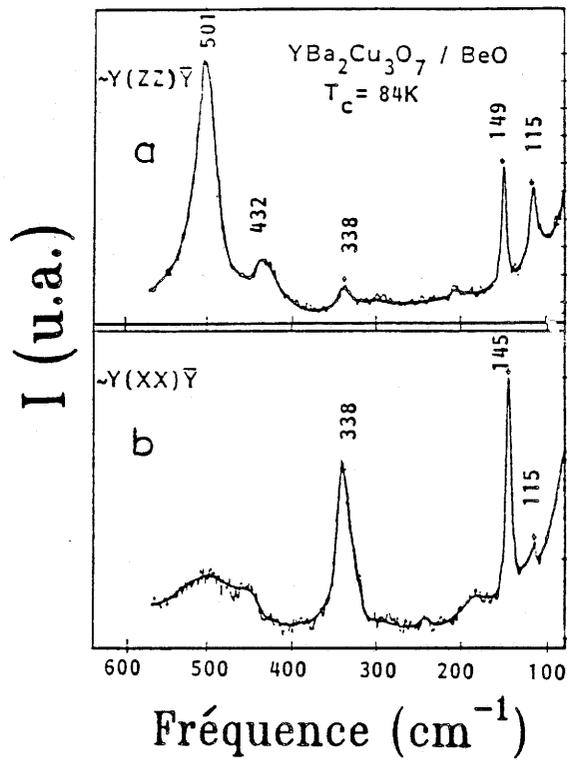


Figure.I.17.-Spectres Raman enregistrés sur un échantillon de couches minces d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} recuit ex-situ.(Incidence rasante.)

respond à un taux d'oxygène x d'environ 6.95, la précision de cette méthode étant estimée à ± 0.05 .

c) Orientation des couches

Lorsqu'on éclaire un monocristal à la surface d'un échantillon recuit ex-situ, en incidence rasante, le spectre Raman obtenu dans un premier temps est caractéristique d'une polarisation selon ZZ (Fig. I.17(a)). Une rotation du monocristal de 90 degrés dans le plan permet d'enregistrer dans un second temps, un spectre Raman caractéristique d'une polarisation selon XX ou YY (Fig. I.17(b)). Enfin, lorsqu'on éclaire ce monocristal perpendiculairement à la surface de l'échantillon, on obtient le même spectre Raman que celui obtenu en premier lieu (Fig. I.17(a)) c'est-à-dire mettant en évidence une polarisation selon ZZ.

Ceci montre clairement que les monocristaux sondés sont orientés dans le plan des couches avec l'axe \vec{c} parallèle à celles-ci. Cependant, si tel était le cas, les plans (001) seraient perpendiculaires au plan des couches et aucune réflexion de Bragg de type (001) n'aurait été permise. Ce résultat se trouve donc en contradiction avec les observations déduites de l'analyse cristallographique précédente.

Pour lever cette ambiguïté, des spectres Raman à différentes épaisseurs de la couche ont été enregistrés, sur des échantillons taillés en biseau. Ceux-ci ont permis de montrer qu'en réalité, l'axe \vec{c} est d'abord perpendiculaire au plan des couches au niveau de l'interface et devient progressivement parallèle à celle-ci à la surface (cf. II-B-4-d et Fig. I.18.).

Par ailleurs, la profondeur de pénétration des rayons X est de l'ordre du micron alors que celle de la sonde Raman n'est que de 100 Angstroms. Par conséquent, cette dernière technique exprime mieux l'orientation de l'axe \vec{c} aux différents niveaux de la couche alors que les rayons X ne donneront qu'un aspect moyen de l'ensemble de la couche.

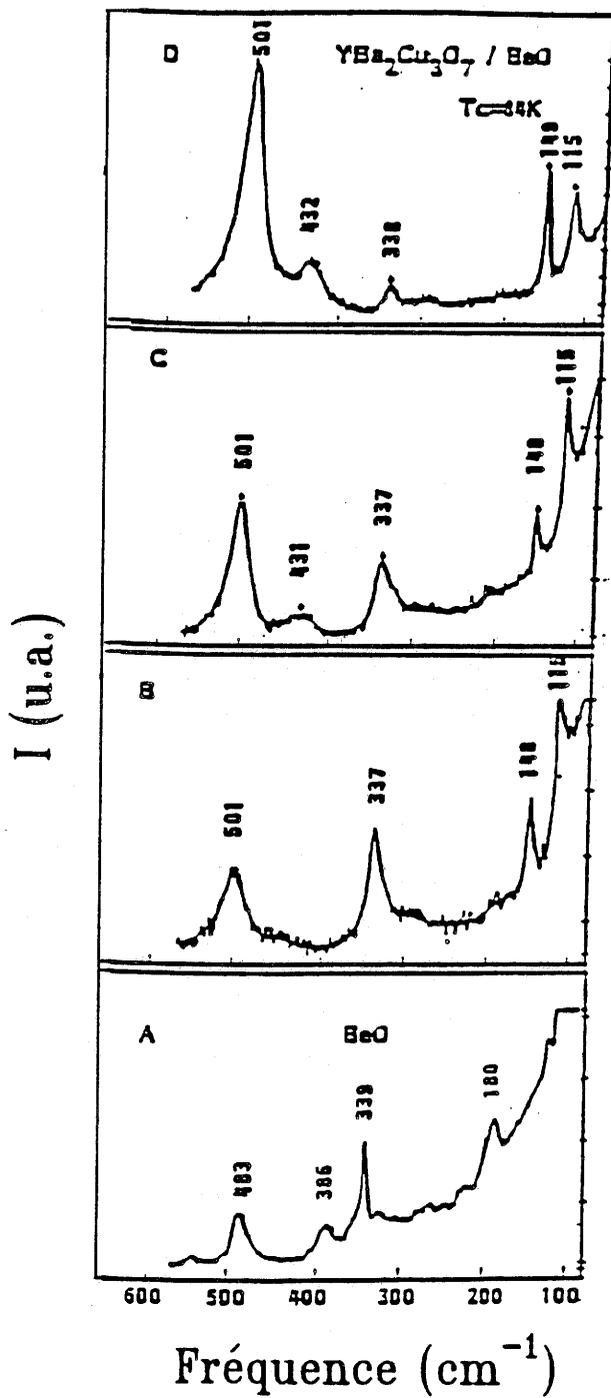


Figure.I.18.-Etude de la qualité épitaxiale des couches recuites ex-situ en fonction de leur épaisseur.

d) Qualité épitaxiale en fonction de l'épaisseur

Outre l'orientation en surface du matériau, il est également intéressant de connaître la qualité épitaxiale des couches en fonction de leur épaisseur. Ceci peut être réalisé sur des échantillons taillés en biseau (avec un angle de l'ordre de 6°) (Fig. I.18(a.)) et éclairés verticalement à différents niveaux de la couche (Ref. 36).

Les spectres Raman enregistrés dans ces conditions (Fig. I.18(b.)) permettent de mettre en évidence une nette dégradation de l'orientation en fonction de l'épaisseur. En effet, si l'on compare les intensités de deux bandes principales de ces spectres situées l'une, ν_H , vers 500 cm^{-1} et caractéristique d'une polarisation selon ZZ, et l'autre, ν_T , vers 337 cm^{-1} caractéristique d'une polarisation selon XX ou YY, on constate que :

- Au niveau de l'interface couche/substrat $I\nu_T$ est relativement plus importante que $I\nu_H$. La polarisation est donc plus marquée selon XX ou YY que selon ZZ. Ce qui revient à dire que l'axe \vec{c} se trouverait plutôt perpendiculaire au plan des couches.

- Au fur et à mesure que l'on évolue dans la couche (vers la surface de celle-ci), $I\nu_H$ croît rapidement aux dépens de $I\nu_T$, ce qui implique un changement d'orientation dans la couche. La polarisation selon ZZ devient plus prononcée, ce qui signifie que l'axe \vec{c} devient progressivement parallèle au plan des couches. D'ailleurs, à la surface de celles-ci, $I\nu_T$ devient négligeable devant $I\nu_H$, par conséquent, à ce niveau, l'axe \vec{c} se trouve pratiquement parallèle au plan des couches.

La mauvaise orientation de la surface de la couche peut expliquer, dans une certaine mesure, la faible valeur du courant critique mesuré. En effet, on sait que ce courant circule dans une épaisseur du matériau de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration mesurée à partir de chaque interface de la couche. On peut supposer que, bien que faible, l'interdiffusion avec le substrat ne permette pas la circulation d'un fort courant critique au voisinage du substrat. Par ailleurs, le courant critique, sera faible du côté de la surface libre en raison du manque d'orientation d'axe \vec{c} dans cette partie du film.

D'autre part, cette méthode permet aussi d'évaluer la qualité des couches en termes d'homogénéité notamment à l'interface dépôt/substrat. Ainsi est mise en évidence, contrairement à ce que l'on observe dans le cas des dépôts sur la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium (Ref. 7), l'absence totale à ce niveau de toute impureté chimique telle que la phase verte, BaCuO_2 ... et dont les spectres Raman sont parfaitement identifiés.

En outre, on peut noter l'homogénéité du taux d'oxygène tout au long de ces couches ($\nu_{\text{H}} = 501 \text{ cm}^{-1}$).

Ces résultats rejoignent ceux que nous avons vus en spectroscopie d'électrons Auger, à savoir une répartition homogène de la composition dans ces couches.

CHAPITRE III

COUCHES ELABOREES PAR RECUIITS IN-SITU

A. ELABORATION DES COUCHES

1. Description de la méthode

Tous les dépôts effectués par cette méthode ont eu lieu dans l'appareil BJD. Pour pouvoir réaliser des recuits in-situ, cet appareillage a été légèrement modifié par adjonction d'un système de chauffage à l'intérieur de l'enceinte à vide (Fig. I.19.). Le principe de ce système est simple :

- Deux substrats sont disposés côte à côte sur l'une des faces d'un bloc massif de cuivre, l'autre face étant chauffée à très haute température par l'intermédiaire de deux ampoules halogènes. Celles-ci sont reliées d'une part à un enregistreur qui mesure leur temps de mise en service et d'autre part à une minuterie qui permet leur mise en service ou leur arrêt suivant les temps de recuit désirés.

- Sur l'un des substrats, qui joue en fait un rôle de témoin, nous disposons d'un thermocouple relié à un régulateur de tension et qui va permettre de stabiliser les substrats à la température désirée.

- Enfin, pour éviter toute diffusion de cuivre dans le substrat, ceux-ci ont été séparés par une fine lame d'acier inoxydable qui joue un rôle de barrière de diffusion.

Afin de mieux connaître les conditions d'élaboration in-situ de ces couches minces, un spectroscope de masse a été branché sur l'enceinte à vide, qui analyse à tout moment la nature et la concentration des différents gaz présents dans cette enceinte.

CLOCHE SOUS VIDE

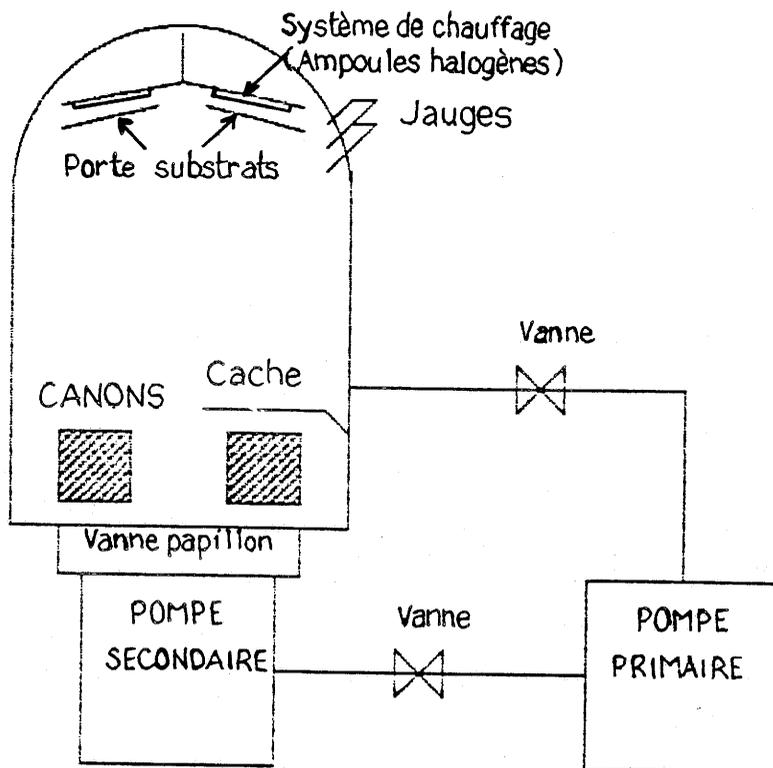


Figure.I.19.-Dispositif d'évaporation sous vide adapté pour les recuits in-situ.

La procédure de dépôt reste, dans son ensemble, identique à celle décrite dans I-A-1. Il convient cependant d'y ajouter quelques modifications :

a) Dans ce cas, toutes les cibles sont métalliques.

b) Lorsque le substrat est porté à la température de dépôt souhaitée et avant tout dépôt, la pression d'oxygène dans l'enceinte doit être ramenée à environ 10^{-5} mbar afin que tous les atomes (surtout ceux du baryum) soient oxydés au moment même où ils sont adsorbés à la surface. Autrement, ceux-ci se réévaporent et la composition des couches s'en trouve altérée.

c) A la fin du dépôt, le substrat est porté à la température de recuit souhaitée. La pression d'oxygène est alors augmentée dans l'enceinte jusqu'à ce qu'elle atteigne environ 1 mbar et on programme alors le temps de recuit désiré.

d) Une fois le recuit terminé, le système de chauffage est arrêté et les échantillons sont ramenés à température ambiante toujours sous 1 mbar d'oxygène.

Notons que lors de ces deux dernières opérations, les vitesses de montée et descente en température peuvent être programmées.

2. Optimisation des conditions de synthèse

Toutes les couches minces ainsi élaborées ont été déposées à la température de 635°C. Cette température est celle qui nous a permis d'obtenir la meilleure reproductibilité dans la composition élémentaire des couches et d'être ainsi constamment très proche de la formule idéale.

Ce paramètre étant fixé dès le départ, il restait à optimiser les autres facteurs susceptibles d'influer sur la nature des couches.

Un premier facteur pouvant jouer un rôle essentiel sur le taux d'oxygénation des couches est la pression d'oxygène lors du recuit et de la descente en température. Cette étude a été réalisée pour des pressions d'oxygène comprises entre 1 et 12 mbar, à une température de recuit de 650°C et des temps de recuit de quelques heures (entre 3 et 5 h). Le mode opératoire a été

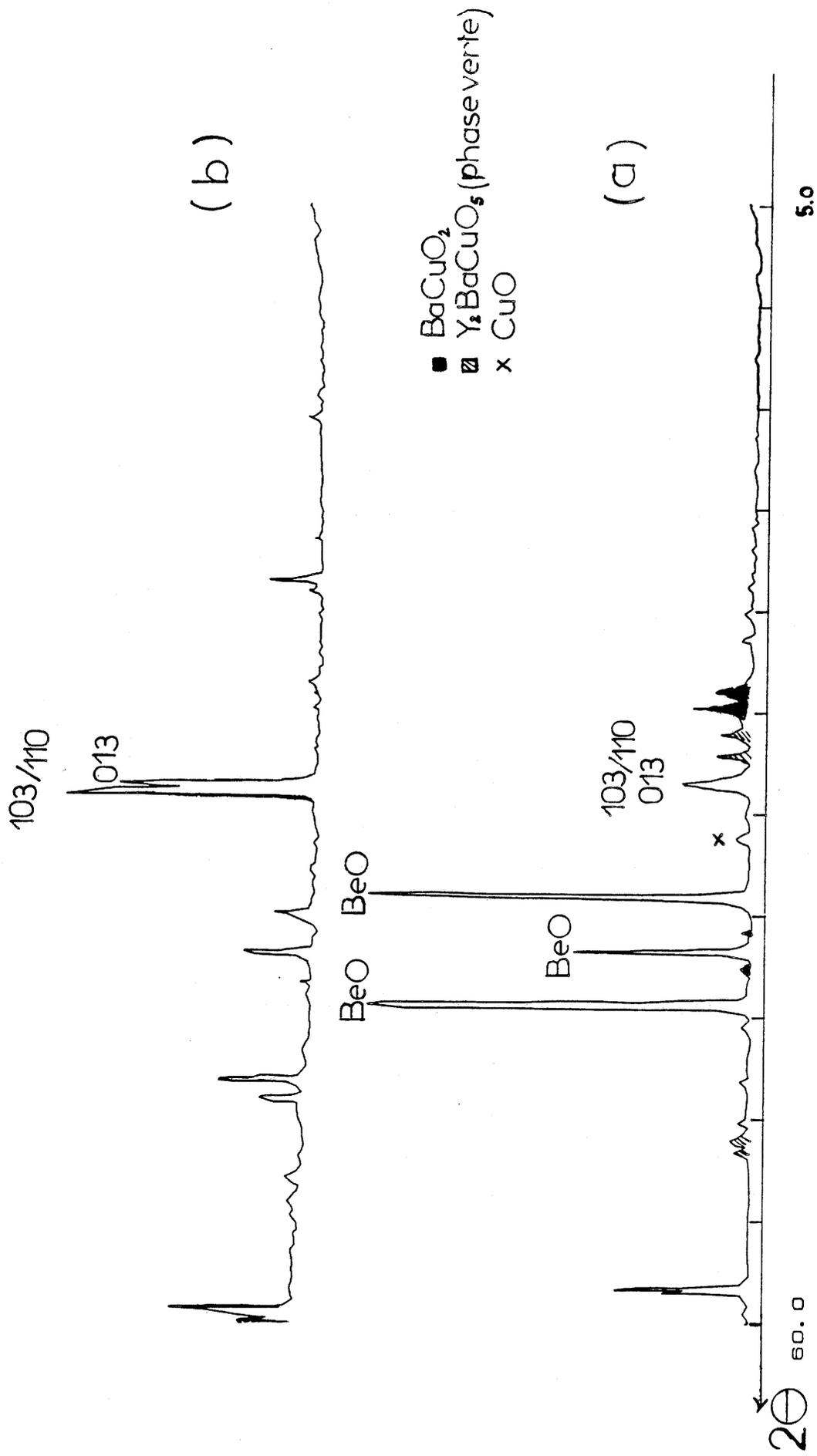


Figure.I.20.-Comparaison des spectres R.X. d'un échantillon recuit in-situ sous 4 mbar d'oxygène (a), et d'un matériau massif d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-s}$ (b).

légèrement modifié pour cette étude, en ce sens que l'oxygène a été introduit dans l'enceinte dès la fin du dépôt, avant que l'on ait atteint la température de recuit. Seul l'échantillon préparé sous 1 mbar d'oxygène présente une transition supraconductrice à $T_c = 84K$, tous les autres étant semi-conducteurs.

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce comportement :

- Le fait d'introduire l'oxygène dans l'enceinte entre la fin du dépôt et le début du recuit peut contribuer à la "détérioration" des joints de grains formés, ce qui empêchera par la suite le supercourant de circuler.
- Par ailleurs, l'augmentation de la pression d'oxygène dans l'enceinte, favorise la formation de diverses impuretés telles que Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ et CuO . Les spectres de rayons X enregistrés sur ces échantillons viennent confirmer cette hypothèse (Fig. I.20.).

Un autre facteur à prendre en compte est la température de recuit de l'échantillon une fois le dépôt terminé. Nous avons constaté que ce facteur avait une influence essentiellement sur la cristallisation des couches. En effet, plus la température de recuit de l'échantillon est élevée plus le taux de cristallisation C , défini plus haut, croît (cf. tableau I-6).

Tableau I-6

$T_{\text{recuit}} (^{\circ}C)$	635	640	650	660	670	700	780
$c(\%)$	7.6	7.9	10	16.4	10.1	16	30

Le temps de recuit conditionne également l'état de surface des couches.

Rappelons cependant que, plus la température de recuit des couches est élevée, plus leur temps de recuit doit être court afin de prévenir toute altération de celles-ci et empêcher une trop forte interdiffusion couche/substrat. Les temps de recuit moyens préconisés dans l'intervalle de température $850^{\circ}C$ - $550^{\circ}C$ sont de 2 à 6 heures.

Enfin, le dernier facteur qui pourrait influencer la nature des couches est la rampe de montée et de descente en température. Nous avons constaté que, pour des rampes allant de $1^{\circ}/\text{min.}$ à $10^{\circ}/\text{min.}$, celles-ci étaient sans consé-

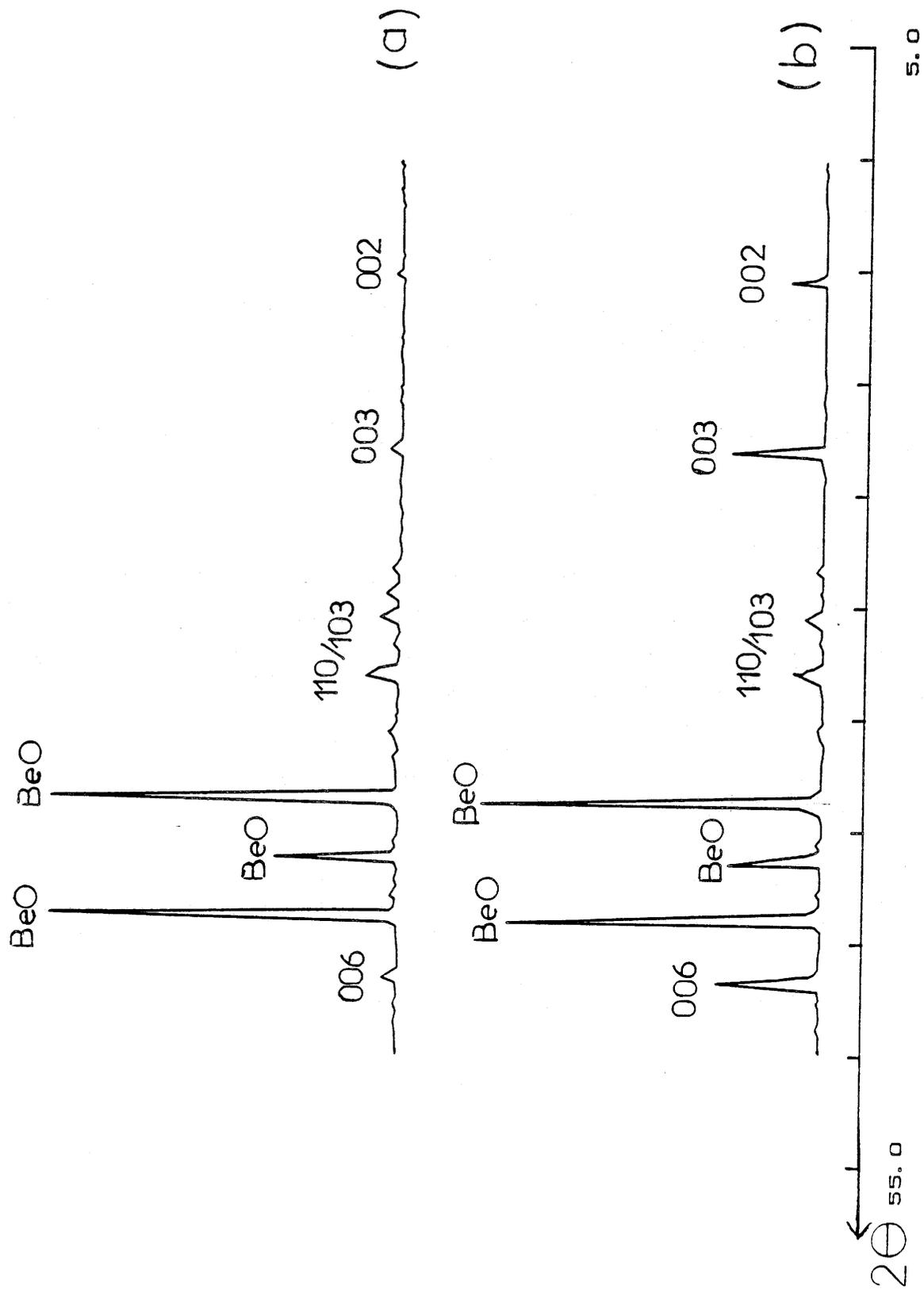


Figure.I.21.-Spectres R.X. des couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ élaborées in-situ à 650°C (a) et 780°C (b).

quence notable sur les caractères physico-chimiques des couches ; en effet, les températures de dépôt et de recuit sont en général très proches l'une de l'autre.

Prenant en compte tous ces éléments, nous avons établi deux grandes voies d'élaboration : une voie dite de "basse température" et une voie dite de "haute température". Elles diffèrent l'une de l'autre par la température et le temps de recuit d'une part et par le mode d'oxygénation d'autre part. Il s'agit toujours, dans les deux cas, d'un dépôt séquentiel réactif à partir de cibles métalliques, recuit sous faible pression d'oxygène avec cependant quelques variantes :

- Dans le premier cas, le dépôt est effectué de manière continue du début jusqu'à la fin. Le recuit a lieu à 650°C pendant 5 à 6 heures sous une pression d'1 mbar d'oxygène.

- Dans le second cas, le dépôt est interrompu à sa moitié (c'est-à-dire après 4 séquences). On procède alors à une oxygénation de celui-ci sous 1 mbar d'oxygène, toujours à la même température de dépôt (635°C), pendant environ une heure. On ramène ensuite la pression d'oxygène à environ 10^{-5} mbar pour terminer normalement le dépôt. Le recuit est alors effectué à 780°C pendant 2 heures environ sous une pression d'1 mbar d'oxygène. Le but de cette interruption est de favoriser une homoépitaxie des couches et d'optimiser ainsi leur phénomène d'orientation.

B. CARACTERISATION DES COUCHES

Un simple diagnostic à l'oeil nu d'abord, puis au microscope optique permet de constater que les couches élaborées in situ présentent un excellent état de surface. Celui-ci est spéculaire et des mesures de rugosité montrent qu'il présente le même coefficient de rugosité que le substrat ($R.A = 1000 \text{ \AA}$).

1. Analyse radiocristallographique

L'analyse des spectres R.X. obtenus sur les couches minces élaborées in situ montre, en plus des raies du substrat, la formation essentiellement de la phase YBaCuO (Fig. I.21.).

Comme nous l'avons remarqué dans le cas des couches recuites ex-situ, à part la raie maximale du spectre de rayons X théorique, seules les raies d'indice (001) sont nettement visibles. Ce phénomène se trouve beaucoup plus marqué dans le cas des couches synthétisées à haute température (780°C) (Fig. I.21(b).) que dans le cas des couches élaborées à basse température (650°C) (Fig. I.21(a).). En effet, la valeur du rapport R, défini plus haut, et qui donne une idée de l'orientation est d'environ 4 dans le premier cas alors qu'elle est identique à la valeur trouvée pour les échantillons massifs dans le second cas. Le rapport C de cristallisation des couches est d'environ 0.30 dans le cas des couches préparées à haute température et, seulement, de 0.08 dans l'autre cas.

En conclusion, la seconde voie de synthèse décrite ci-dessus (voie haute température) permet l'obtention de couches minces assez bien cristallisées et surtout bien texturées, alors que la première voie (voie basse température) donne des couches minces mal cristallisées et non orientées (Ref. 25).

Une analyse détaillée de ces spectres R.X. permet de montrer que la phase YBaCuO obtenue est de symétrie orthorhombique. Les paramètres moyens calculés à partir de ces spectres sont donnés dans le tableau suivant et comparés aux données de Cava et coll., pour un échantillon massif de composition YBa₂Cu₃O₇.

Tableau I-7

	Poudre d'YBa ₂ Cu ₃ O ₇ /Cava et coll. (Réf. 15)	Couches minces recuites ex-situ	Couches minces recuites in-situ
a (A)	3.822 ± 0.005	3.778 ± 0.05	3.827 ± 0.05
b (A)	3.891 ± 0.005	3.868 ± 0.05	3.901 ± 0.05
c (A)	11.677 ± 0.01	11.605 ± 0.01	11.700 ± 0.01

Il est important de noter que les paramètres de maille des couches préparées par la méthode in-situ présentent les mêmes valeurs quel que soit le mode de synthèse considéré (voie basse ou haute température). Le taux d'oxygène correspondant aux valeurs obtenues pour le paramètre c est compris entre O_{6.85} et O₇. Là encore ces résultats se trouvent en parfait accord avec ceux de

la spectroscopie Raman (cf. III-B-4-C). Ces résultats confirment le fort taux d'oxygénation de ces couches.

Par ailleurs, les valeurs des paramètres de maille des couches obtenues in-situ sont plus proches de celles de Cava et coll. que celles mesurées sur les couches préparées ex-situ. Ceci peut être lié au fait que le dépôt à chaud pratiqué dans la méthode in-situ induit moins de déformations liées aux contraintes dûes à la différence des coefficients de dilatation thermique couche/substrat.

2. Mesures électriques

Quel que soit le mode de préparation envisagé, la plupart des échantillons obtenus présente une transition supraconductrice vers 84K environ (Fig. I.22). Cette transition est en général plus étroite que celle obtenue dans le cas des couches recuites ex-situ, preuve d'une meilleure qualité des couches. Le courant de mesure utilisé est de 1 mA.

Avant de transiter, ces couches présentent toutes un comportement métallique. La résistivité à l'ambiante varie selon la voie de synthèse.

Afin d'évaluer la qualité de telles couches, en matière de performances électriques, on définit généralement un rapport noté "G" celui des résistivités mesurées au début de la chute brutale (ONSET) et à l'ambiante. Généralement, on considère que plus la valeur de G est faible, meilleures sont les performances des couches (Ref. 25).

Les valeurs obtenues dans notre cas sont :

voie de synthèse "basse température" ($T_R = 650^\circ\text{C}$ et $t_R = 6\text{h}30$) :

$$\rho_{R.T} = 2 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm} \text{ et } G = 0.5$$

voie de synthèse "haute température" ($T_R = 780^\circ\text{C}$ et $t_R = 2\text{h}$) :

$$\rho_{R.T} = 4 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm} \text{ et } G = 0.4$$

Pour des mesures plus précises du courant critique, nous avons réussi à graver ces échantillons et à déterminer ainsi leur densité de courant. Le principe de ces mesures est simple : la couche est divisée en deux parties par

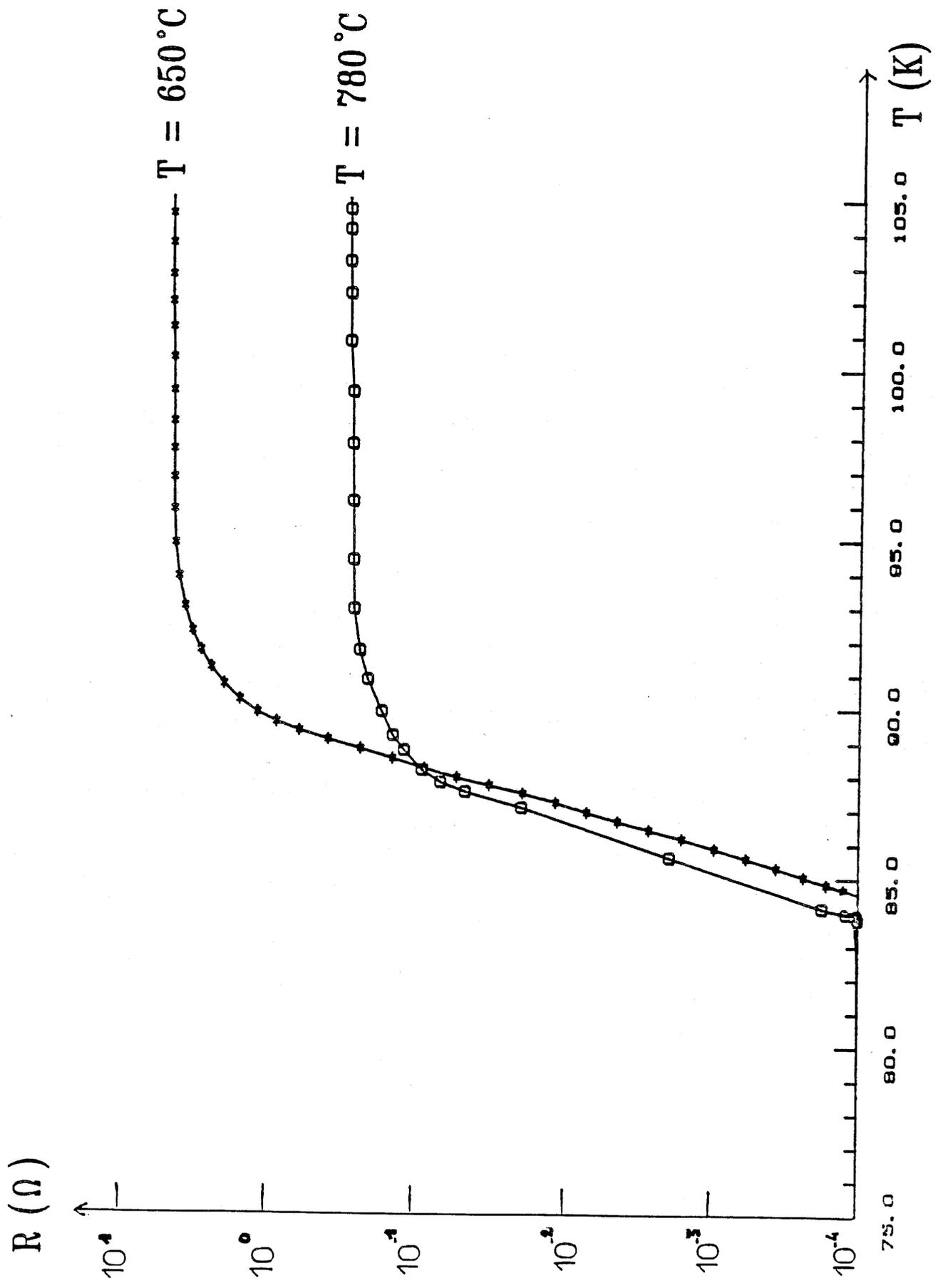
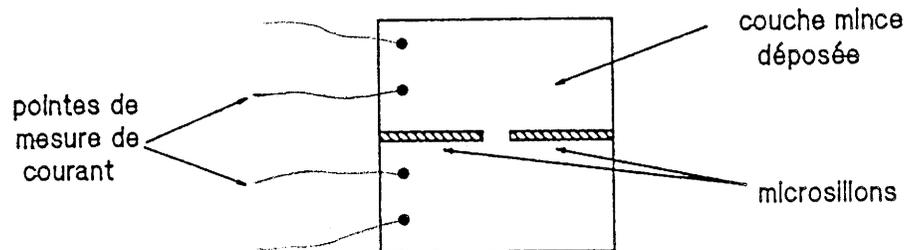


Figure.I.22.-Variation thermique de la résistance électrique des couches minces recuites in-situ à 650°C et à 780°C ..

deux microsillons creusés au laser, disposés face à face et séparés par un petit tunnel comme l'indique le schéma suivant :



Le courant passe ainsi d'une partie de la couche à l'autre par le canal laissé intact entre les 2 microsillons. Le courant critique de la couche est alors mesuré de part et d'autre de ces microsillons. Connaissant enfin la largeur du canal et l'épaisseur de la couche, on peut en déduire, avec précision, la densité de courant critique de la couche.

Dans le cas des échantillons préparés à basse température (650°C), la valeur du courant critique ainsi mesurée à 82K est d'environ 2 mA pour une largeur de canal de $100\ \mu\text{m}$ et une épaisseur de couche d'un micron environ (Fig. I.23.). Par conséquent, la densité de courant critique à la température de l'azote liquide est d'environ $10^3\ \text{A}/\text{cm}^2$. Cette valeur croît rapidement lorsqu'on abaisse la température pour atteindre environ $10^4\ \text{A}/\text{cm}^2$ à $T = 47\text{K}$.

Lorsque les couches minces sont préparées à haute température, leur densité de courant critique mesurée à 77K est de $3\text{-}4 \times 10^3\ \text{A}/\text{cm}^2$. Par ailleurs, des mesures de J_c effectuées avec et sans champ magnétique appliqué à proximité de la température critique, nous laissent penser que le courant y est gouverné par des jonctions Josephson de type S-I-S. Les densités de courant critique mesurées au niveau de ces jonctions seraient de l'ordre de $4 \times 10^6\ \text{A}/\text{cm}^2$ à la température de l'azote liquide (77K) (cf. III-C) (Ref. 1).

On peut donc noter que, bien que non orientées, les couches obtenues in-situ à basse température présentent une densité de courant critique plus élevée que les couches préparées ex-situ. Par conséquent, l'état de surface semble être un facteur plus important que l'orientation des couches.

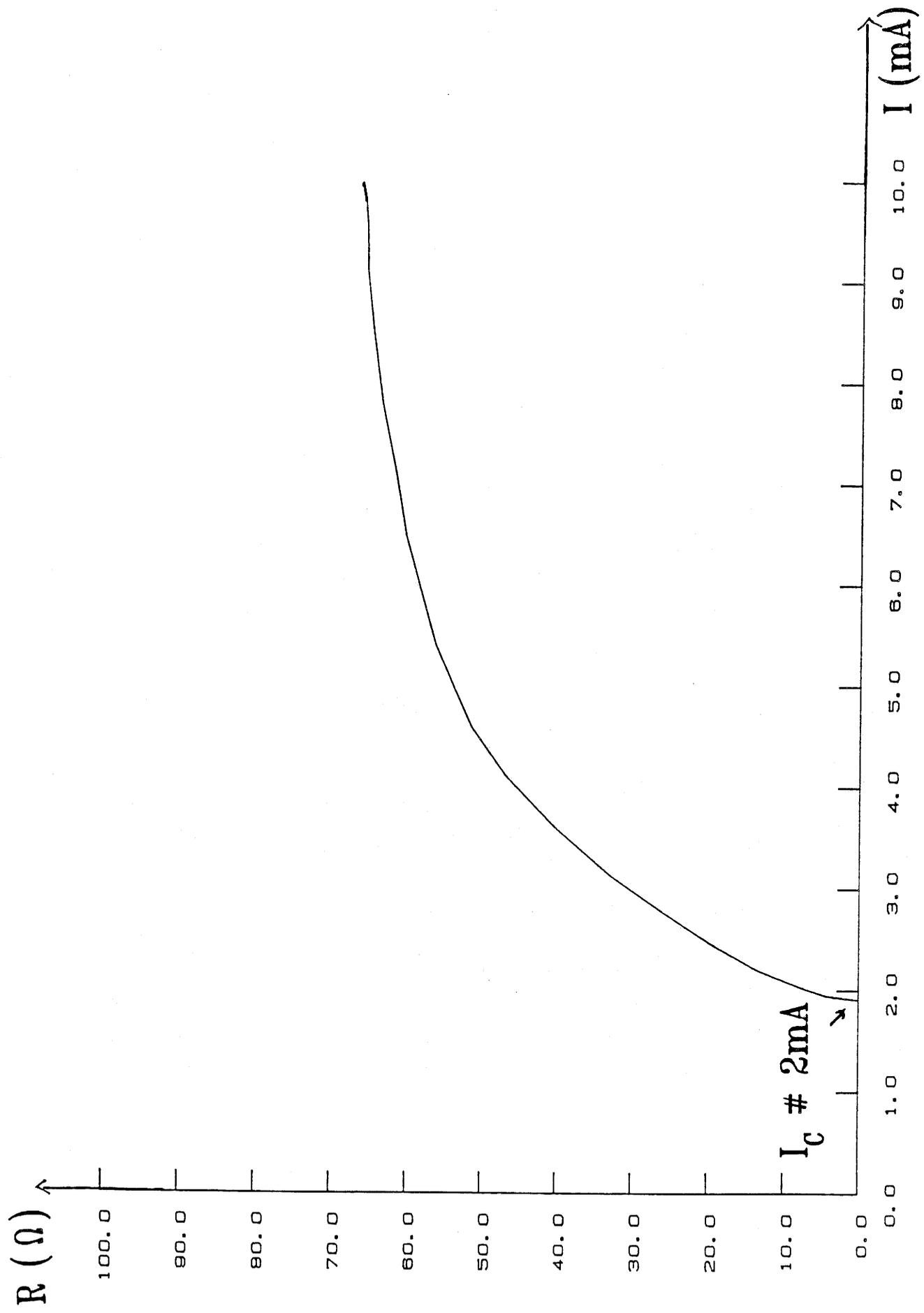


Figure.I.23.-Variations de la résistance en fonction du courant appliqué dans le cas des couches minces d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ recuites in-situ à $650^\circ C$.

3. Microscopie électronique

a) M.E.B.

Comme nous venons de le préciser, les couches élaborées par recuit in-situ présentent un excellent état de surface. Le microscope électronique à balayage permet de le confirmer.

Lorsque les échantillons sont préparés à basse température, leur surface est alors constituée de grains orientés au hasard avec le grand axe, généralement parallèle à leur plan (Fig. I.24.). Par contre, lorsque les couches ont subi un traitement à haute température, leur surface présente, par endroits, des amas de lamelles plus ou moins orientées et dont le grand axe se trouve perpendiculaire à leur plan (Fig. I.25.).

Il résulte de ces investigations que la première voie d'élaboration définie ci-dessus favoriserait plutôt une orientation dans le plan des couches alors que la seconde permettrait plutôt une orientation normale à ce plan.

Cette dernière voie de synthèse reste quand même à affiner afin d'étendre ce phénomène d'orientation verticale à l'ensemble de l'échantillon.

b) Edax et microsonde X

Les analyses à l'Edax puis à la microsonde X nous ont permis ici aussi, d'optimiser les rapports cationiques dans les couches et de vérifier que nous atteignons des compositions proches de la formule " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ". De plus, un profil de concentration en surface (surface line scan) permet de montrer une distribution homogène de ces cations à la surface (Fig. I.26.). Rappelons tout de même que, l'oxygène, inaccessible par cette méthode, a été comptabilisé par différence par rapport aux cations et que seule la spectroscopie Raman peut nous renseigner sur sa teneur (cf. III-B-4).

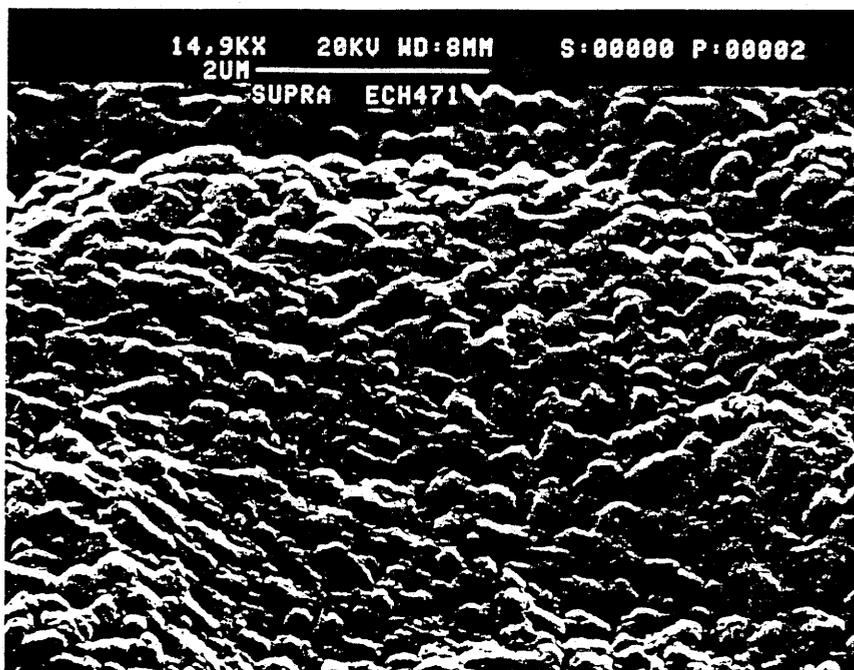


Figure.I.24.-Photos au microscope électronique à balayage d'échantillons recuits in-situ à basse température (650°C).

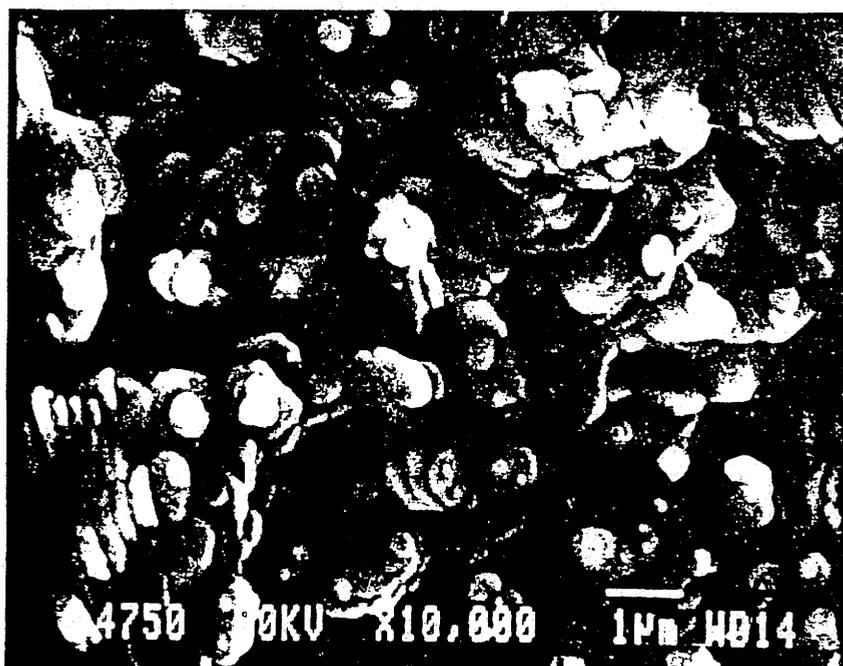
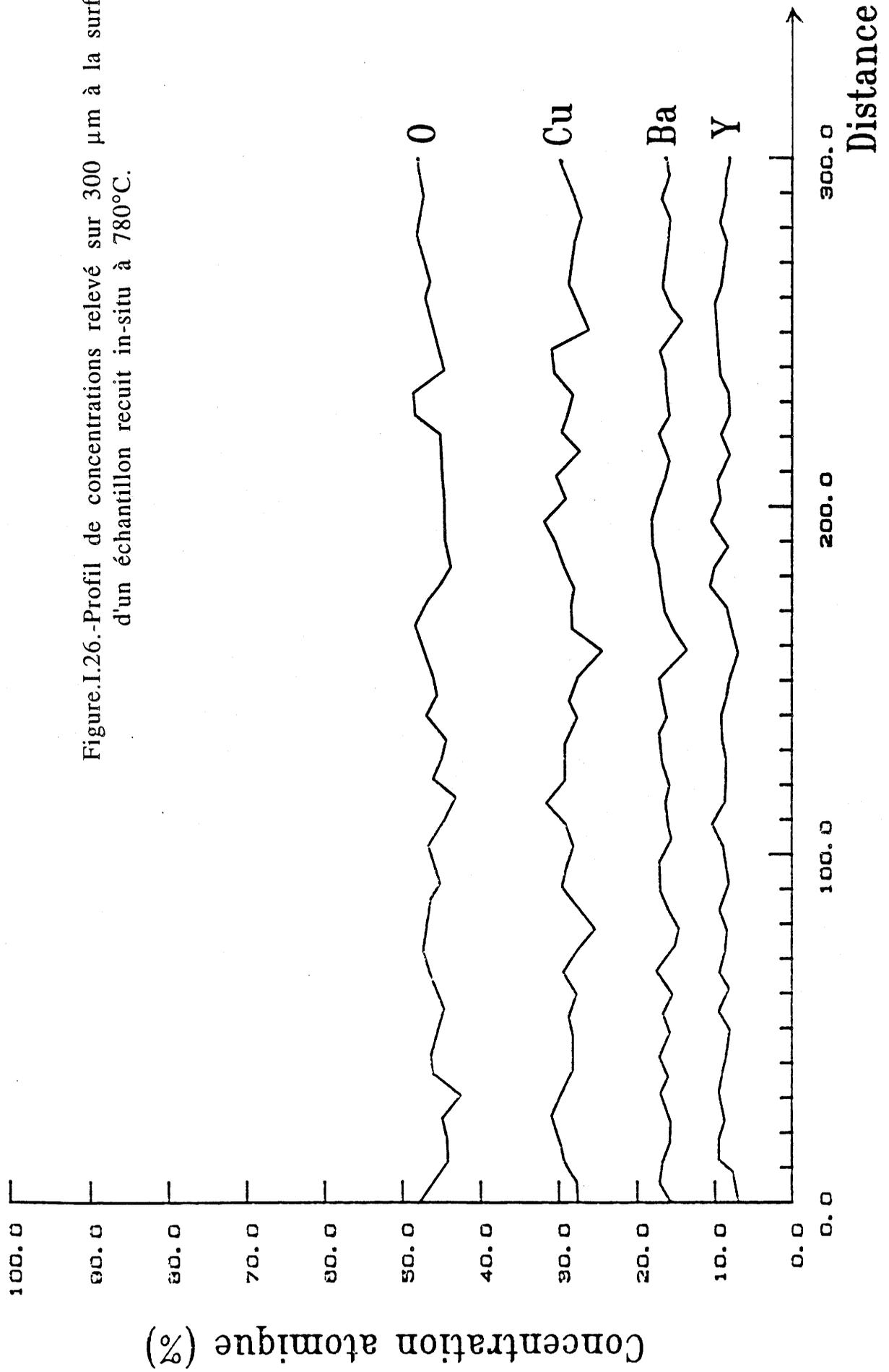


Figure.I.25.-Photos au microscope électronique à balayage d'échantillons recuits in-situ à haute température (780°C).

Figure. I.26.- Profil de concentrations relevé sur 300 μm à la surface d'un échantillon recuit in-situ à 780°C.



Concentration atomique (%)

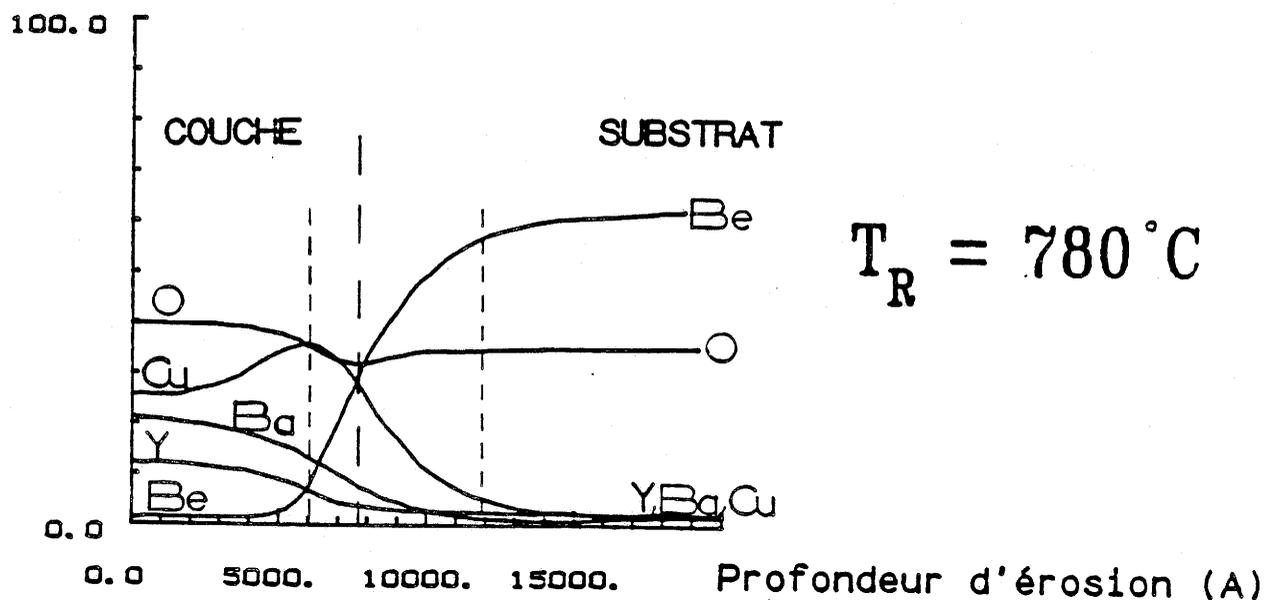
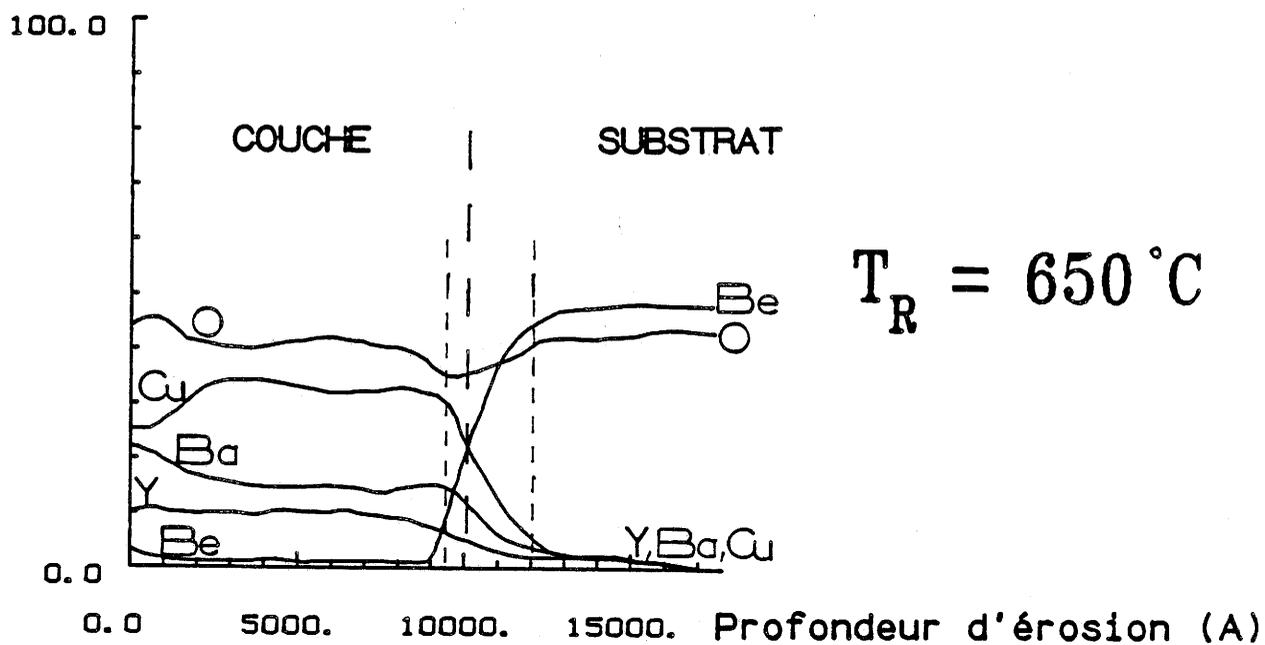


Figure.I.27.-Profils Auger de concentration des différents cations dans les couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites in-situ.

c) Spectroscopie d'électrons Auger

Les spectres Auger enregistrés à la surface de ces échantillons permettent de mettre en évidence l'existence d'impuretés telles que le silicium et le carbone (Fig. I.14). Celles-ci sont cependant moins abondantes que dans le cas des couches recuites ex-situ.

Les profils de concentration en volume, tracés de la surface des échantillons au substrat, diffèrent selon le mode de préparation :

- Dans le cas des couches préparées à basse température, le spectre Auger montre, en partant de la surface du film, une première zone qui s'étend sur environ 2000 Å où la distribution des cations est inhomogène (Fig. I.27(a)). En effet, on peut remarquer dans cette zone, une légère diffusion du cuivre dans la couche au profit du baryum et de l'oxygène. Celle-ci pourrait s'expliquer par le temps de recuit, relativement long (6h30), qu'a subi l'échantillon. La relative abondance du baryum et de l'oxygène à la surface pourrait s'expliquer par la formation d'une pellicule de carbonate de baryum sur celle-ci. Au-delà de cette zone, la couche semble présenter une distribution cationique homogène jusqu'à l'interface qui s'étend ici sur environ 2000 Å. L'interdiffusion couche/substrat est donc très faible.

- Lorsque les couches minces sont préparées à haute température, les spectres Auger montrent, en plus de la zone d'interdiffusion couche/substrat, deux autres zones différentes (Fig. I.27(b)). La première, en partant de la surface du film présente une distribution cationique parfaitement homogène. Son épaisseur représente environ le quart du dépôt total soit environ 2500 Å. A cette zone, fait suite une seconde où la composition n'est pas uniforme et dans laquelle on assiste à une diffusion du cuivre aux dépens des autres cations. Ce phénomène a sûrement eu lieu lors de l'interruption du dépôt. Dans ce cas, la zone d'interdiffusion couche/substrat est très importante ce qui implique une grande diffusion de cations de la couche (surtout le cuivre) dans le substrat et inversement. Ce phénomène était prévisible compte tenu de la température et du temps de recuit subi par l'échantillon.

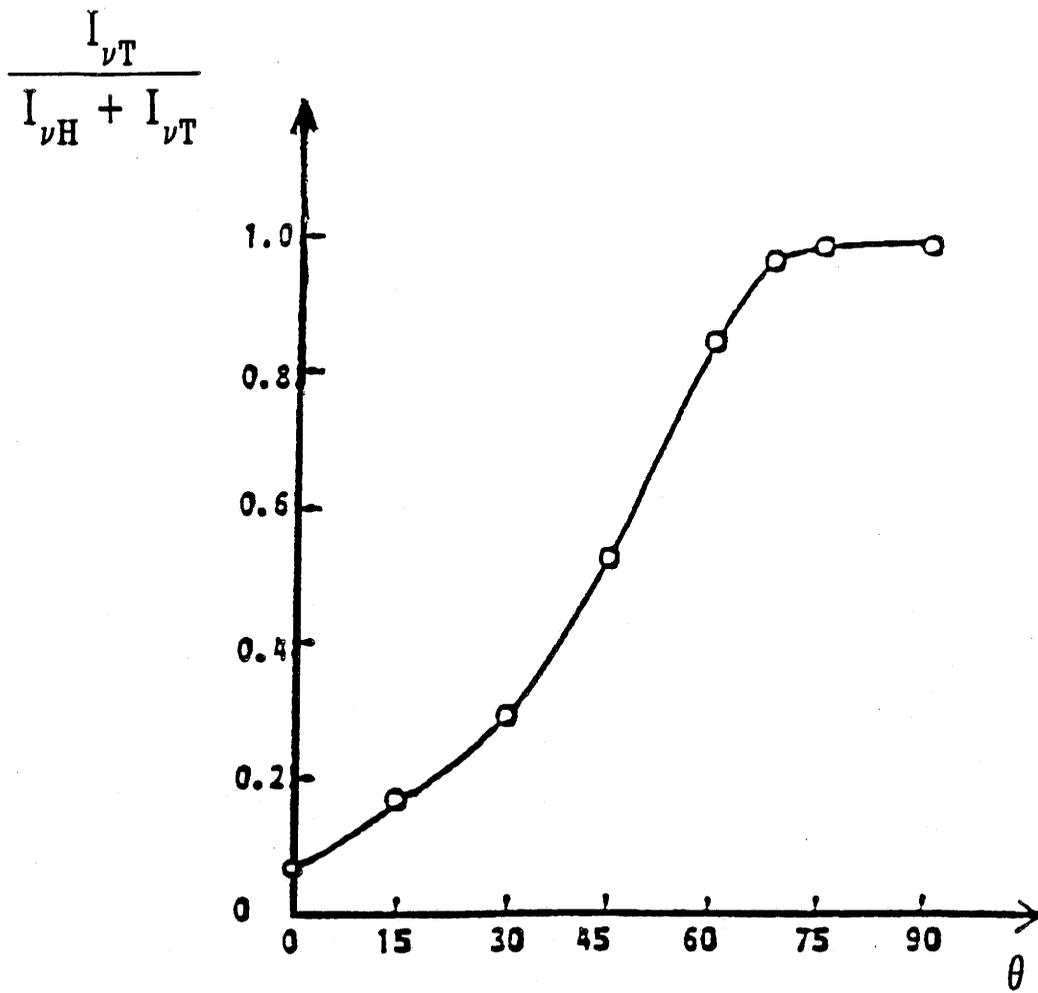
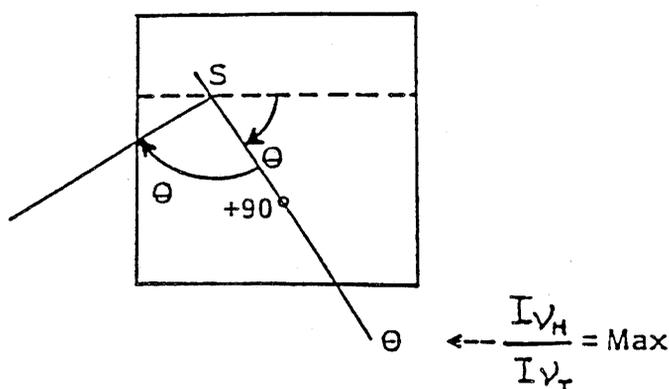


Figure.I.28.-Courbe détalonnage représentant le facteur d'anisotropie en fonction de l'inclinaison de l'axe c à la surface d'un monocristal d'YBaCuO élaboré au L.C.S.. (Ref.13 et 28)

4. Spectroscopie Raman

a) Orientation des couches

Nous venons de montrer que les couches recuites in-situ présentaient un excellent état de surface. Or, lorsque la surface supraconductrice est "sans grains", la méthode de détermination de l'orientation de couches développée dans le cas des recuits ex-situ ne peut être employée. Aussi, suggérons-nous une méthode consistant en un balayage circulaire d'un point S de la surface jusqu'à un angle θ pour lequel l'anisotropie $I\nu_H/I\nu_T$ observée est maximale,



$I\nu_H$ et $I\nu_T$ étant les intensités respectives des bandes ν_H et ν_T définies plus haut ($\nu_H = 500 \text{ cm}^{-1}$ (ZZ) et $\nu_T = 337 \text{ cm}^{-1}$ (XX=YY))

L'élaboration d'une courbe d'étalonnage à partir d'une surface orientée d'un monocristal va permettre de déterminer l'angle que fait l'axe \vec{c} avec la surface en reportant $I\nu_T/(I\nu_T + I\nu_H)$ sur ce graphe (Fig. I.28). Un deuxième spectre enregistré à l'angle $\theta \neq 90^\circ$ permet de parfaire l'orientation.

Les spectres Raman enregistrés, par cette méthode, à la surface des couches minces recuites in-situ diffèrent selon le mode d'élaboration de celles-ci :

- Lorsque le recuit a lieu à basse température (650°C), le spectre Raman présente une très forte bande ν_H (501 cm^{-1}) et une bande ν_T (338 cm^{-1}) relativement faible (Fig. I.29(a)). Le rapport $I\nu_T/(I\nu_T + I\nu_H)$ est de l'ordre de

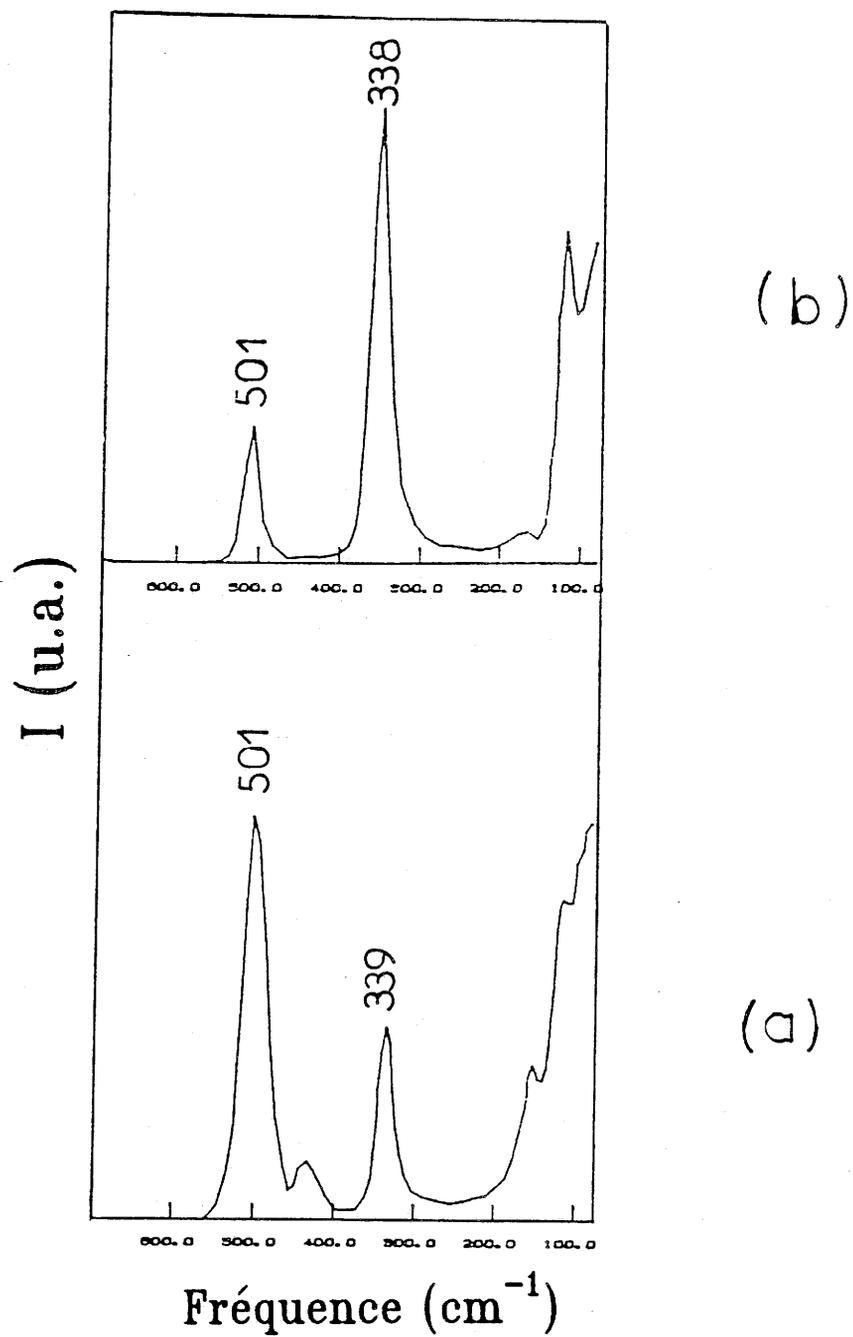


Figure.I.29.-Spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons recuits in-situ aux températures de 650°C (a) et 780°C (b).

0.30 ce qui correspond sur la courbe d'étalonnage à une inclinaison de l'axe \vec{c} , par rapport à la surface des couches, d'une trentaine de degrés environ.

- Par contre, les spectres Raman correspondant aux recuits à haute température (780°C) montrent une distribution inverse de l'intensité de ces deux bandes (Fig. I.29(b)). Le rapport $I\nu_T/(I\nu_T + I\nu_H)$ est cette fois-ci de l'ordre de 0.9. Si nous nous référons à la courbe d'étalonnage, nous nous apercevons que dans ce cas-là, l'axe \vec{c} fait avec le plan des couches un angle d'environ 70°.

En ce qui concerne l'orientation des couches, tous ces résultats se trouvent en parfait accord avec ceux énoncés ci-dessus. Ils permettent d'expliquer les valeurs obtenues pour les courants critiques.

Par ailleurs, il semblerait que l'interruption de dépôt à mi-couche ait favorisé une bonne homoépitaxie des couches et permis ainsi l'optimisation de leur orientation.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris, comme dans le cas des couches recuites ex-situ, une étude de la qualité épitaxiale de ces couches en fonction de l'épaisseur.

b) Qualité épitaxiale en fonction de l'épaisseur

Les spectres Raman enregistrés à différents niveaux des couches recuites in-situ à basse température ($T_R = 650^\circ\text{C}$) montrent une dégradation de l'orientation de leur axe \vec{c} en fonction de leur épaisseur (Fig. I.30(a)). Leur allure est la même que celle des spectres obtenus sur les couches recuites ex-situ (cf. Fig. I.18.). En effet, les intensités relatives des bandes ν_T et ν_H préalablement définies montrent que :

- Au niveau de l'interface couche/substrat, l'axe \vec{c} se trouverait hors du plan des couches faisant avec celui-ci un angle d'environ 50°.

- Au fur et à mesure que l'on progresse dans la couche (vers la surface de celle-ci), l'axe \vec{c} tend progressivement à devenir parallèle au plan des couches. Cette dégradation est apparemment moins prononcée à la surface de

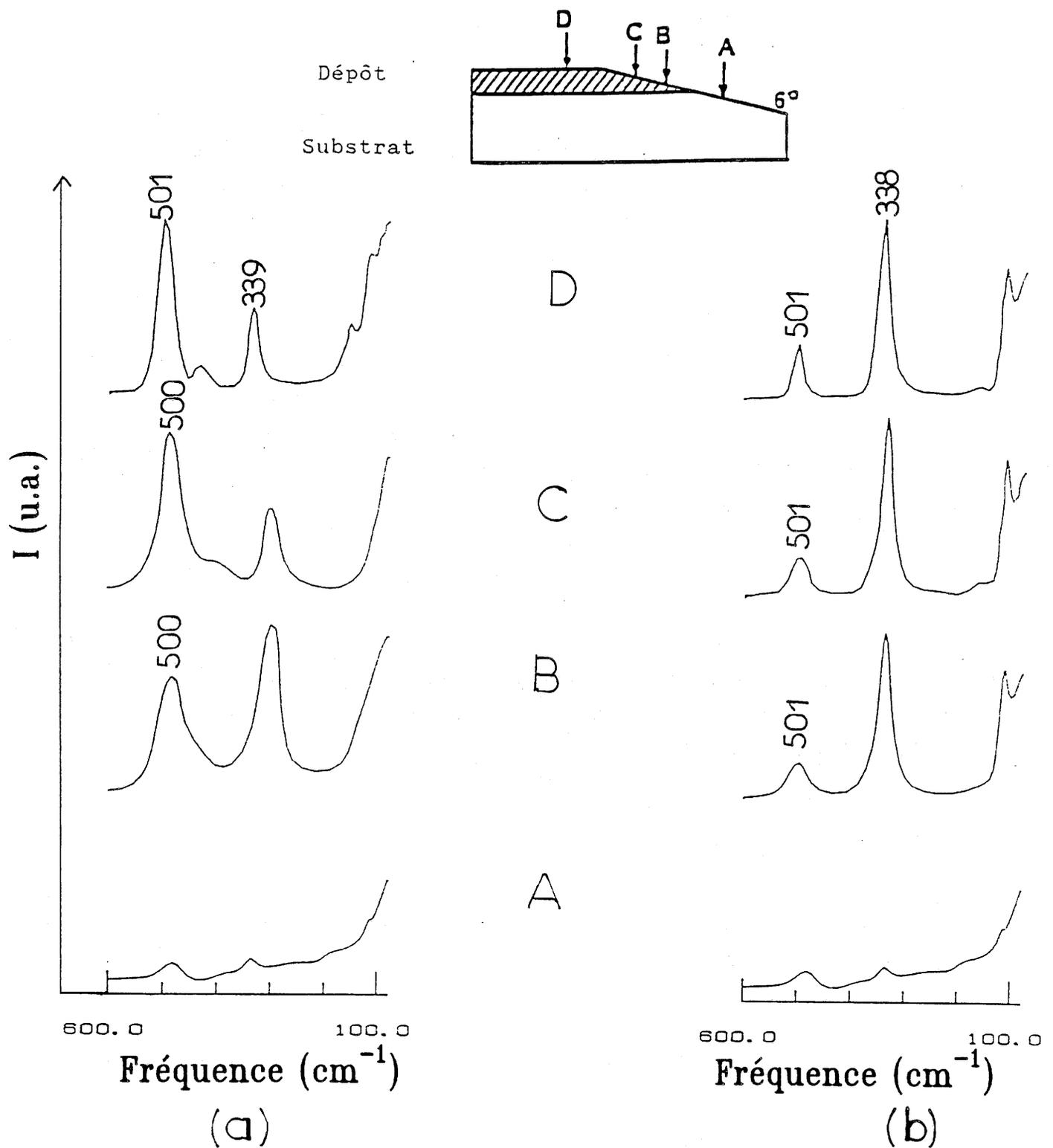


Figure.I.30.-Etude de la qualité épitaxiale des couches recuites in-situ en fonction de leur épaisseur.(a): $T_r=650^\circ\text{C}$ et (b): $T_r=780^\circ\text{C}$.

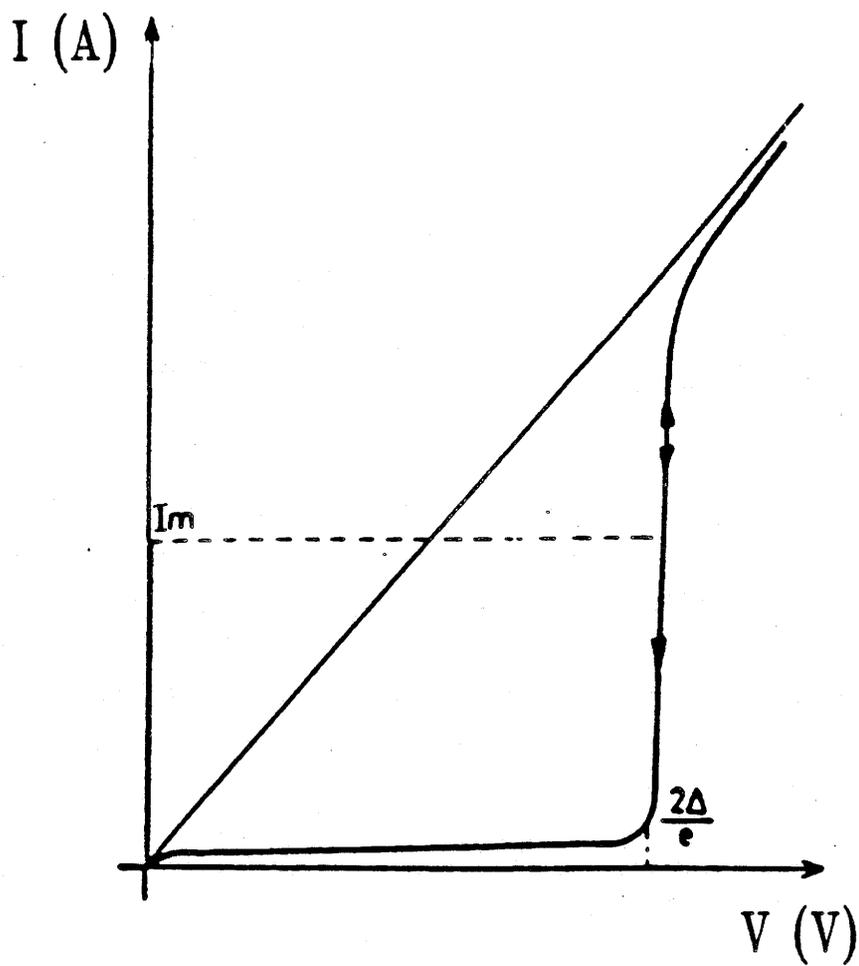
ces couches que dans le cas des couches recuites ex-situ puisque la bande ν_T est encore relativement importante à ce stade (Fig. I.30-a-D.).

Dans le cas des couches recuites in-situ à haute température ($T_R = 780^\circ\text{C}$), la distribution des raies des spectres Raman est pratiquement la même aux différents niveaux de la couche (Fig. I.30(b).). Ce résultat montre que ces couches sont orientées de la même manière tout au long de leur épaisseur. Les intensités relatives des bandes ν_T et ν_H montrent que l'axe \vec{c} de ces couches est pratiquement vertical au plan des couches et fait avec celui-ci un angle d'environ 70° .

L'homoépitaxie des couches obtenues in-situ par recuit à haute température ($T_R = 780^\circ\text{C}$), avec une interruption de dépôt à mi-couche semble être ainsi vérifiée. Il reste à présent à optimiser l'inclinaison de l'axe \vec{c} de ces couches. Celle-ci se trouve fortement corrélée à l'état de surface du substrat, par conséquent un traitement judicieux préalable du substrat avant le dépôt est fortement recommandé (glaçage du substrat par exemple...).

c) *Teneur en oxygène*

Tous les échantillons préparés in-situ présentent au sein de leur spectre Raman, une bande ν_H située à une fréquence de 501 cm^{-1} . Si l'on considère la relation de Huang, on constate que ces couches sont relativement bien oxygénées puisque leur taux d'oxygène est d'environ 7. Par ailleurs, nous n'avons pas observé de gradient de composition en oxygène dans ces couches (ν_H constante).



I_m = supercourant maximum que peut supporter la
 jonction Josephson
 Δ = gap supraconducteur
 e = charge de l'électron

Figure.I.31.-Caractéristique courant-tension d'une jonction Josephson.

C. COMPORTEMENT EN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE DES COUCHES TEXTUREES OBTENUES PAR RECUI A HAUTE TEMPERATURE

Les caractéristiques des couches texturées, préparées à haute température, peuvent être analysées grâce à la mesure de la variation de leur courant critique en fonction de la température, avec et sans champ magnétique appliqué, à proximité de la température critique (Ref. 17).

1. Rappels sur les jonctions Josephson

L'effet tunnel de Josephson (Ref. 29 et 30) apparaît lorsque deux matériaux supraconducteurs se trouvent faiblement couplés à travers une fine interface. Il y a alors une probabilité non nulle de transférer des paires de Cooper à travers celle-ci. On se trouve alors dans la situation de deux supraconducteurs couplés qui constitue l'"effet Josephson" : il est caractérisé par le fait que la variation du courant en fonction du potentiel diffère de la loi d'Ohm classique (Fig. I.31.).

L'interface joue en fait le rôle de "jonction" entre les deux supraconducteurs d'où le nom de "jonction Josephson".

Selon leur nature, on distingue deux classes de jonctions Josephson :

- les jonctions de type S-I-S. : (Supraconducteur-Isolant-Supraconducteur) où l'interface est un isolant,
- les jonctions de type S-N-S. : (Supraconducteur-Normal-Supraconducteur) lorsque la jonction est faite par un métal.

Récemment, dans un article de revue, Devries et coll. (Ref. 18) ont caractérisé les différents types de jonctions rencontrées dans les matériaux supraconducteurs à haute température critique.

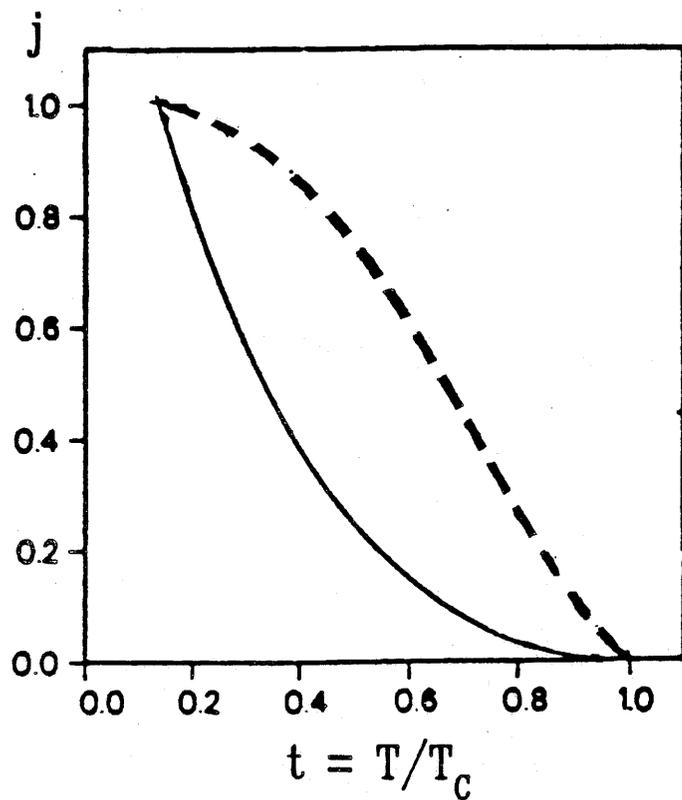


Figure.I.32.-Variations de la densité de courant critique normalisée j en fonction de la température réduite t pour les deux types de jonctions Josephson.(Ref.18)

— Jonction S - N - S
 - - - Jonction S - I - S

Ainsi :

- lorsque ces jonctions sont de type S.I.S., la variation de la densité de courant critique, au voisinage de la température critique, est proportionnelle à la quantité $(1 - \frac{T}{T_c})$ (Ref. 31 et 32).

- lorsque ces jonctions sont de type S.N.S., la densité de courant critique au voisinage de la température critique, varie comme le carré de la quantité $(1 - \frac{T}{T_c})$. (Fig. I.32.).

2. Mesures effectuées en l'absence de champ magnétique

Le comportement de la densité de courant critique en fonction de la température au voisinage de la température critique est caractéristique du mécanisme qui gouverne la limitation du courant critique dans les couches. Dans notre cas, cette densité de courant critique est proportionnelle à la température (cf. tableau I-8 et Fig. I.33.). D'après Devries et coll. (Ref. 18), ce résultat serait caractéristique d'un mécanisme de conduction via des jonctions Josephson de type S-I-S. (Supraconducteur-Isolant-Supraconducteur). C'est suivant ces considérations que notre analyse a été développée par la suite.

Tableau I-8

T (K)	I _c (mA)	J _c ^S A/cm ²
84.3	2	1.1 x 10 ²
82.5	14	8 x 10 ²
80.4	36	2.1 x 10 ³
78.5	54	3.1 x 10 ³
76.5	74	4.2 x 10 ³
74.6	94	5.4 x 10 ³

où I_c = courant critique de l'échantillon mesuré à champ nul
 et J_c^S = densité de courant critique de l'échantillon

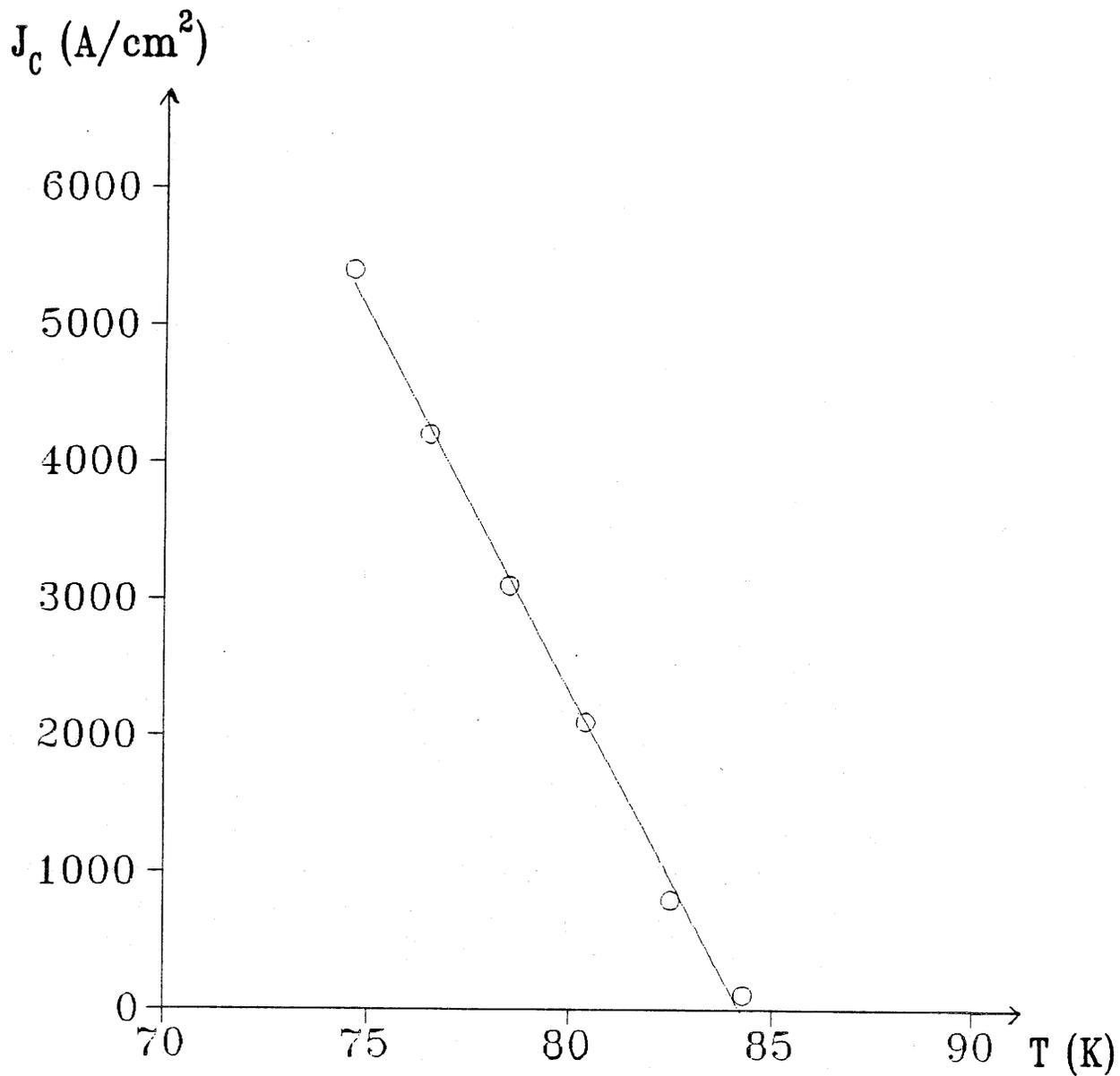


Figure.I.33.-Variations de la densité de courant critique en fonction de la température à champ nul.

Récemment, une autre interprétation a été proposée selon laquelle cette évolution traduirait un mouvement de vortex piégé aux joints de grains (Ref. 29).

Afin d'aller plus loin dans nos investigations, nous nous sommes proposés de faire les hypothèses simples suivantes :

a) Comme le montre la figure I.27(b) représentant le profil Auger des concentrations cationiques dans les couches, seule la zone se trouvant à la surface de l'échantillon présente une distribution cationique parfaitement homogène. Par conséquent, nous pouvons supposer que seule cette zone contribue au mécanisme de supraconductivité à haute température dans la couche. Son épaisseur, notée "t", représente comme nous l'avons vu, environ le quart du dépôt total, soit :

$$t = 0.25 \mu\text{m}$$

b) Le fait de se trouver en présence d'un matériau granulaire permet de supposer par ailleurs que le supercourant circule dans ces échantillons par un phénomène de percolation entre les grains.

c) En augmentant l'intensité vers la valeur du courant critique, le système peut être schématisé, toute chose étant égale par ailleurs, par l'élimination successive de plusieurs chemins de conduction. Par conséquent, ce que nous mesurons en tant que courant critique peut être considéré comme représentatif du dernier chemin supraconducteur.

d) Enfin, en admettant qu'il n'existe qu'une seule jonction Josephson au niveau de ce dernier chemin supraconducteur, il est possible d'en déterminer les caractéristiques et de vérifier si les grandeurs qui en découlent sont réalistes.

On suppose donc que l'on est en présence d'une jonction Josephson à barrière isolante (jonction S-I-S.). Pour ce type de jonction, la valeur du courant critique en fonction du gap supraconducteur, pour une température donnée et à champ nul, est déterminée par la formule d'Ambegaokar et Baratoff (Ref. 18 et 35).

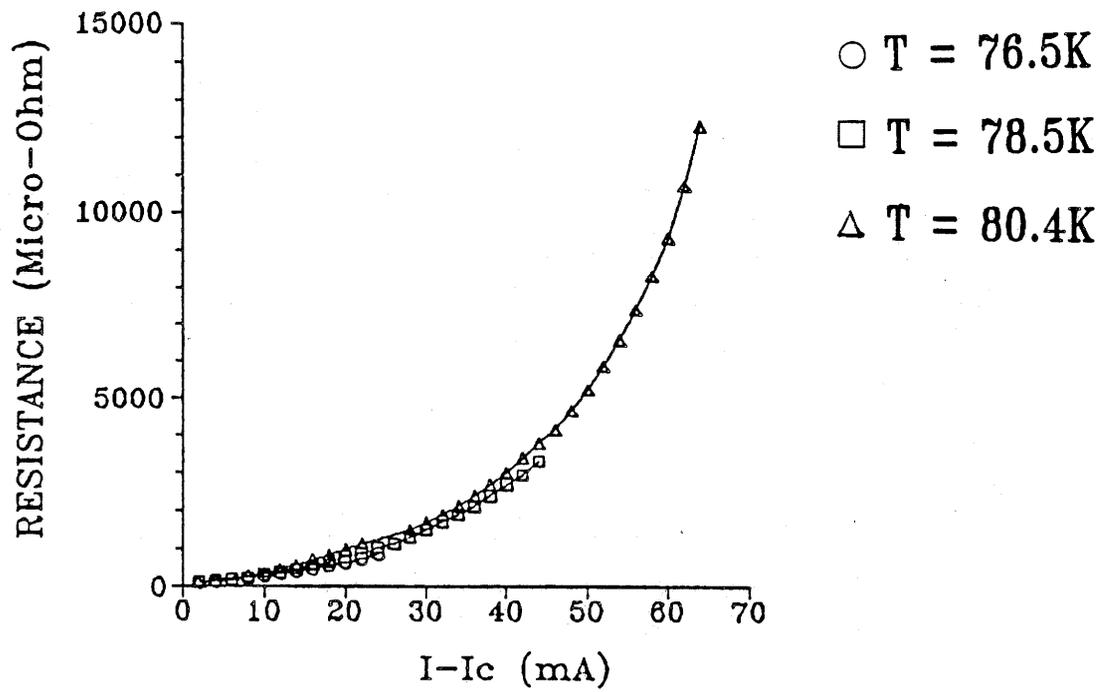


Figure.I.34.-Variations de la résistance de la couche en fonction de (I-Ic) pour différentes températures.

$$I_c(T, \mathbf{O}) = S \cdot J_c(T) = S \cdot \frac{\pi \cdot (\Delta(T)/e)}{2 \cdot R_n^*} \cdot \tanh \left(\frac{\Delta(T)}{2kT} \right) \quad (1)$$

- où $J_c(T)$ = densité de courant critique au niveau de la jonction Josephson
 $\Delta(T)$ = gap supraconducteur du matériau
 k = constante de Boltzmann
 S = surface de la jonction Josephson que l'on détermine par des mesures sous champ magnétique appliqué (cf. plus loin)
 et R_n^* = résistance à l'état normal de la jonction Josephson par unité de surface

Cette dernière variable n'est pas accessible directement. Cependant, elle peut être estimée à partir des mesures de la résistance R de l'échantillon en fonction du courant appliqué pour des valeurs supérieures au courant critique. En effet, si nous traçons les variations de cette résistance R en fonction de la différence $(I - I_c)$ (Fig. I.34.), nous obtenons pour les différentes températures envisagées (avec $T < T_c$) des paraboles convergeant vers une valeur unique quand I tend vers I_c . La résistance R varie donc comme $(I - I_c)^2$ et la dérivée de R par rapport à I , (dR/dI) , sera donc proportionnelle à la racine carrée de R .

Ce résultat a été vérifié en traçant à différentes températures inférieures à T_c , R en fonction de $(dR/dI)^2$ (Fig. I.35.). Les droites obtenues convergent vers une valeur unique notée R_n que l'on suppose correspondre à la résistance de la barrière étendue à toute la section de l'échantillon.

$$\text{On trouve : } R_n = 6 \cdot 10^{-5} \Omega$$

Connaissant la section de l'échantillon, nous pouvons en déduire la résistance de la jonction Josephson rapportée à l'unité de surface R_n^* :

$$R_n^* = R_n \times D \times t = 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$$

- où t = épaisseur de la couche = $0.25 \mu\text{m}$
 et D = largeur de la couche = 0.7 cm .

RESISTANCE (Micro-Ohm)

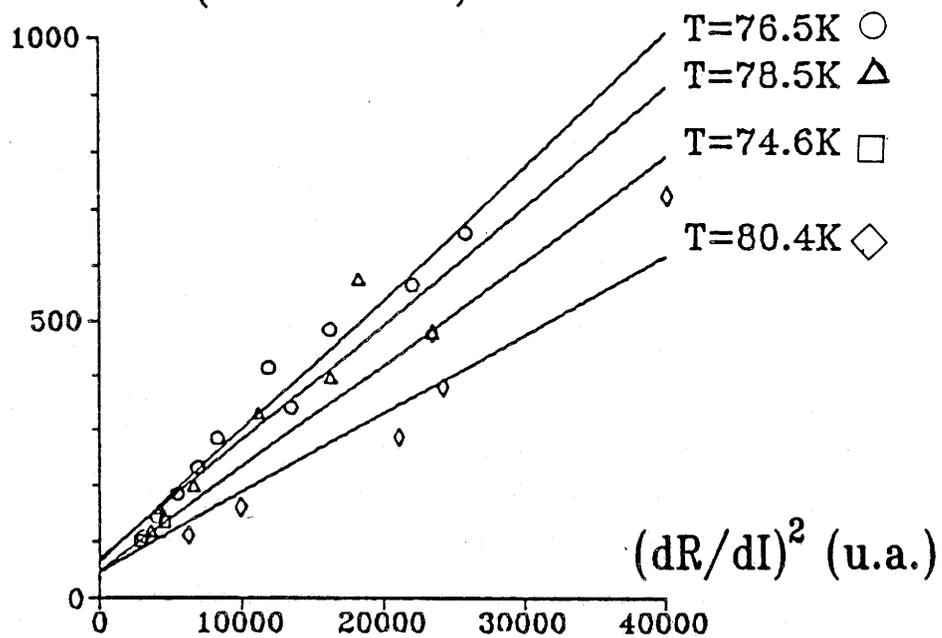


Figure.I.35.-Variations de la résistance de la couche en fonction de $(dR/dI)^2$ pour différentes températures.

Connaissant les valeurs de S , R_n^* et I_c pour différentes températures, l'équation (1) permet de déduire les valeurs du gap supraconducteur Δ à ces températures (cf. tableau I-9).

Tableau I-9

T (K)	84.3	82.5	80.5	78.5	76.5	74.7
Δ (meV)	1.1	2.9	4.7	5.7	6.7	7.6

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles attribuées à ce type de matériau par les différents auteurs (Ref. 19, 20 et 21).

De plus, selon la théorie de B.C.S., la variation du gap supraconducteur en fonction de la température s'écrit :

$$\Delta(T) = \beta \cdot \Delta(0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (2)$$

où β = constante

$\Delta(0)$ = gap supraconducteur au zéro absolu

Les valeurs du tableau ci-dessus vérifient cette loi comme on peut le voir en portant Δ^2 en fonction de $\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$ (Fig. I.36.)

L'équation (2) ci-dessus permet une estimation du gap supraconducteur au zéro absolu. En effet, d'après la théorie de B.C.S. et en supposant un couplage faible, la constante β a pour valeur 1.74. Par conséquent, nous trouvons :

$$\Delta(0) = 12 \text{ meV}$$

Le gap supraconducteur étant anisotrope, cette valeur correspond à celle calculée dans le plan (a,b). Elle est du même ordre de grandeur que celles obtenues par différentes autres méthodes telles que le "tunneling" (Ref. 19 et 20) ou le microscope à effet tunnel (Ref. 21) qui sont typiquement de l'ordre de 18 à 19 meV.

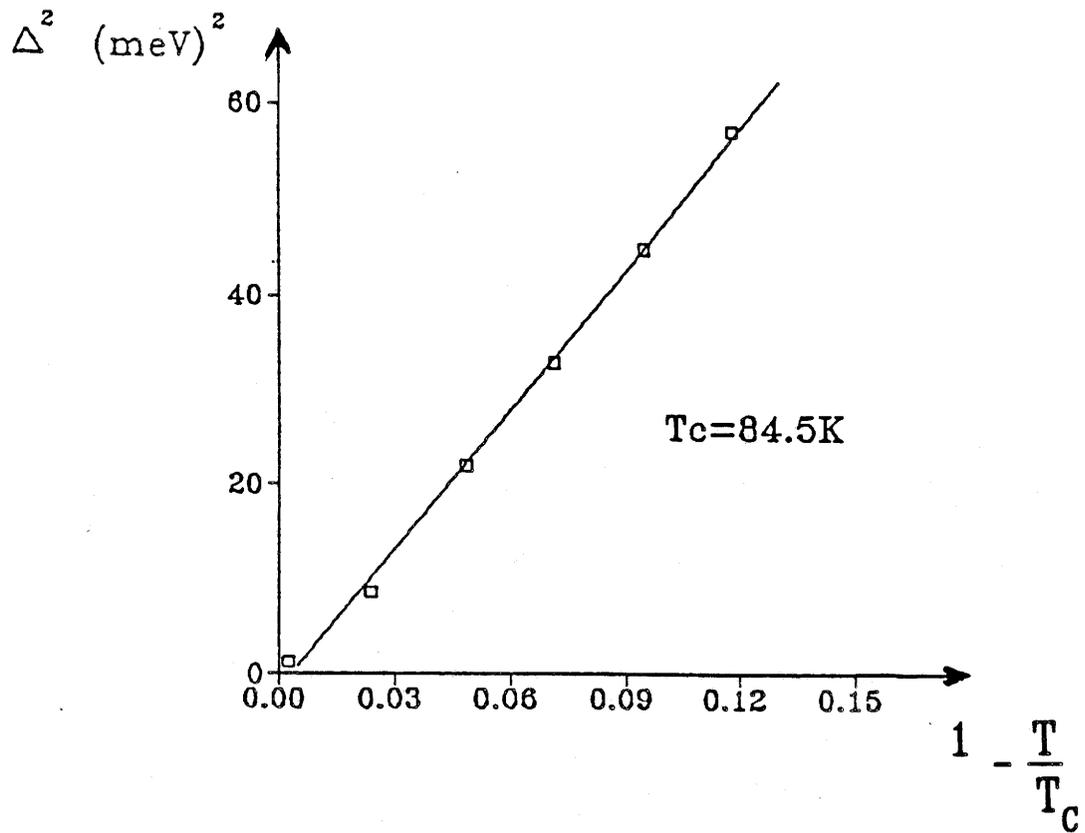
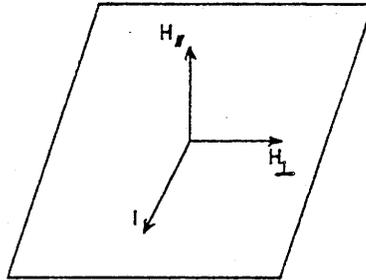


Figure.I.36.-Variations du carré du gap supraconducteur en fonction de $(1-T/T_c)$.

Compte tenu des approximations faites, notamment pour estimer R_n , l'accord entre la valeur que nous trouvons et celles publiées est satisfaisant.

3. Mesures effectuées sous faible champ magnétique

Le champ magnétique appliqué est créé, dans notre cas, par un système d'aimants permanents. Sa direction est constamment perpendiculaire à celle de la propagation du courant. Ce système d'aimants génère deux composantes de champ que l'on notera $H_{//}$ et H_{\perp} et dont les directions sont respectivement parallèle et perpendiculaire à la normale à la couche (cf. schéma).



Les mesures ont été effectuées dans deux configurations différentes. Les valeurs des composantes $H_{//}$ et H_{\perp} pour chacune des configurations sont données dans le tableau suivant :

Tableau I-10

Configuration	$H_{//}$ (Oe)	H_{\perp} (Oe)
A	15	36.5
B	7.5	108

Les courants critiques mesurés dans chacune de ces configurations pour des températures légèrement inférieures à la température critique sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau I-11

T (K)	I _c (mA)	
	Configuration A	Configuration B
84.3	0	0
82.5	6	4
80.4	22	16
78.5	40	30
76.5	56	44
74.6	72	60

Si l'on compare ces résultats à ceux du tableau I-8, on constate tout d'abord que le faible champ magnétique appliqué exerce un effet assez important sur le courant critique de l'échantillon.

Si l'on considère ensuite les variations de ce courant critique en fonction de la température, on remarque que celui-ci varie linéairement avec la quantité $(1 - T/T_c)$.

En conservant les hypothèses énoncées plus haut selon lesquelles nous serions en présence d'une seule jonction Josephson de surface S , sur le dernier chemin supraconducteur, nous pouvons exprimer le courant critique de l'échantillon à une température donnée et pour un champ appliqué donné, comme une fonction du flux magnétique qui va traverser cette jonction :

$$I_c(T, H) = S \cdot J_c(T) \cdot \frac{\sin(\pi \cdot \phi(T) / \phi_0)}{(\pi \cdot \phi(T) / \phi_0)} \quad (3)$$

où $J_c(T)$ = densité de courant critique de la jonction Josephson
 $\phi(T)$ = flux magnétique total traversant la jonction Josephson
 ϕ_0 = fluxoïde

Aux deux composantes de champ $H_{//}$ et H_{\perp} définies ci-dessus vont correspondre deux composantes de flux $\phi_{//}$ et ϕ_{\perp} qui représentent les flux ma-

gnétiques rentrant respectivement selon $H_{//}$ et H_{\perp} , le flux total étant la somme de ces deux composantes.

$$\phi(T) = \phi_{//}(T) + \phi_{\perp}(T) \quad (4)$$

Comme le flux magnétique qui traverse une surface équivaut au produit de celle-ci par le champ magnétique qui le génère, nous pouvons écrire ces deux composantes sous la forme :

$$\phi_{//}(T) = 2(\lambda_{//}(T)+d) \cdot l \cdot H \quad \text{et} \quad \phi_{\perp}(T) = 2(\lambda_{\perp}(T)+d) \cdot t \cdot H \quad (5)$$

où $\lambda_{//}(T)$ et $\lambda_{\perp}(T)$ = profondeurs de pénétration correspondant respectivement à $H_{//}$ et H_{\perp}
 d = épaisseur de la barrière isolante
 l = longueur de la jonction Josephson.

Dans le cas d'un matériau orienté comme le nôtre, la profondeur de pénétration est une grandeur anisotrope. Elle présente donc selon les directions de $H_{//}$ et H_{\perp} deux composantes $\lambda_{//}(T)$ et $\lambda_{\perp}(T)$. Ces dernières dépendent des masses électroniques effectives $m_{//}$ et m_{\perp} correspondant aux mouvements des quasi-particules respectivement dans le plan (a,b) et le long de l'axe \vec{c} du matériau. On peut écrire :

$$x = \frac{\lambda_{\perp}(T)}{\lambda_{//}(T)} = \frac{m_{\perp}}{m_{//}} \quad (6)$$

Les nombreuses études effectuées sur ce matériau ont permis d'évaluer ce rapport (Ref. 22, 23). Il serait de l'ordre de 5.

Par ailleurs, si a représente le rapport de la longueur de la jonction Josephson par rapport à l'épaisseur de la couche

$$a = \frac{l}{t} \quad ,$$

nous pouvons alors exprimer l'équation (4) donnant le flux magnétique total traversant la jonction Josephson à partir de (5) et (6) en fonction des rapports a et x , on trouve :

$$\phi = 2 \cdot \lambda_{\perp} \cdot t \cdot [(a/x) \cdot H_{//} + H_{\perp}] \quad (7)$$

Ce flux magnétique total peut être calculé dans chacune des configurations A et B à partir de l'équation (7). Le rapport des flux ϕ_A et ϕ_B est alors une équation du premier degré dont " a " est la solution :

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = \frac{(a/x) \cdot H_{A//} + H_{A\perp}}{(a/x) \cdot H_{B//} + H_{B\perp}}$$

Les valeurs de " a " obtenues aux différentes températures envisagées (avec $T < T_c$) sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau I-12

T (K)	82.5	80.4	78.5	76.5	74.6
a	33.3	28.5	23.1	23	26.1

La valeur moyenne obtenue pour " a " est :

$$\langle a \rangle = 25$$

Par conséquent, la longueur et la section de la jonction Josephson peuvent être estimées respectivement à :

$$l = a \times t = 25 \times 0.25 \quad 6.3 \mu\text{m}$$

et $S = l \times t = 6.3 \times 0.25 \quad 1.6 \mu\text{m}^2$

On peut noter que ces valeurs sont compatibles avec notre hypothèse quant à l'existence d'une seule jonction Josephson. Ces résultats restent néanmoins valables dans le cas où l'on aurait plusieurs jonctions Josephson de dimensions approximativement identiques. En effet, dans ce cas, l'argument de la fonction $\sin\phi/\phi$ de la formule de Josephson (3) peut se mettre en facteur, et le comportement de cet ensemble de jonctions Josephson est formellement identique à celui d'une jonction unique de surface équivalente.

Il nous est maintenant possible d'évaluer la densité de courant critique au niveau de la jonction Josephson pour les différentes températures de mesures. Il suffit pour cela de faire le rapport du courant critique de l'échantillon mesuré à champ nul sur la surface S de la jonction. Les valeurs obtenues sont confinées dans le tableau qui suit :

Tableau I-13

T (K)	84.3	82.5	80.4	78.5	76.5	74.6
$J_C(T)$ 10^5 A/cm ²	1.3	9	23	35	47	60

Nous serions donc en présence de jonctions Josephson présentant d'excellentes propriétés physiques puisque leur densité de courant critique peut atteindre plusieurs millions d'ampères par centimètres carrés au voisinage de la température de l'azote liquide.

Par ailleurs, on peut déterminer, à partir de l'équation (7) les profondeurs de pénétration $\lambda_{A\perp}$ et $\lambda_{B\perp}$ correspondant aux deux configurations A et B à différentes températures. Les valeurs de $\lambda_{A\perp}$ et $\lambda_{B\perp}$ obtenues à proximité de la température critique ainsi que leur moyenne λ_{\perp} sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau I-14

T (K)	$\lambda_{A\perp}$ (Å)	$\lambda_{B\perp}$ (Å)	λ_{\perp} (Å)
82.5	2350	2080	2220
80.4	1870	1780	1830
78.5	1480	1530	1510
76.5	1430	1470	1450
74.6	1390	1370	1380

Ces résultats nous incitent à faire deux remarques :

- Tout d'abord, les valeurs obtenues sont plus faibles que celles rencontrées dans la littérature (Ref. 38) (λ_{\perp} de l'ordre de 8000 Å). Ceci est

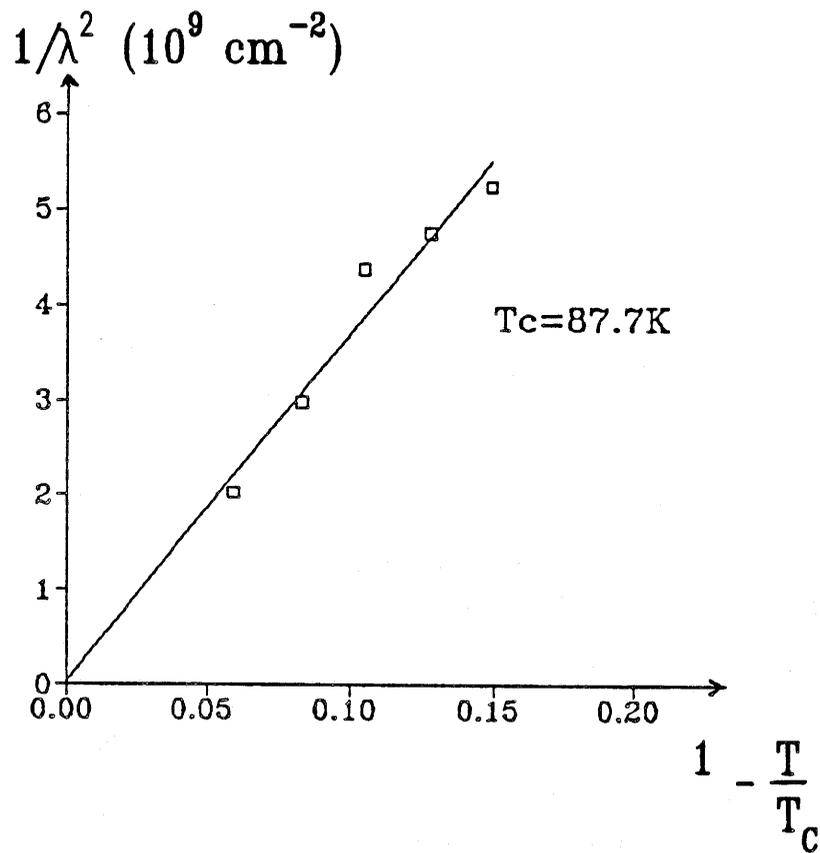


Figure.I.37.-Variations de l'inverse du carré de la profondeur de pénétration en fonction de $(1-T/T_c)$.

probablement dû à la nature granulaire de l'échantillon. En effet, d'après la définition même de la profondeur de pénétration (cf. annexe), nous considérons que l'intégration du champ magnétique se fait sur tout l'échantillon. Or, dans notre cas, cette intégration se limite à la taille du grain. Par conséquent, plus cette dernière est petite, plus la valeur de la profondeur de pénétration sera faible.

- Ensuite, selon la théorie de B.C.S., au voisinage de la température critique, l'inverse de la profondeur de pénétration $1/\lambda^2$ doit varier comme la quantité $(1 - T/T_c)$. Ceci se trouve parfaitement vérifié dans notre cas (Fig. I.37.). Il reste néanmoins un point à éclaircir. En effet, pour que ces courbes passent par l'origine, il faudrait prendre une température critique égale à 87.7 K. Cette valeur se trouve comprise entre celles de la température critique effective (84.5 K) et la température de l'onset et correspondrait vraisemblablement à la température de transition locale dans le voisinage de la jonction Josephson.

CONCLUSIONS

L'essor considérable qu'ont connu les oxydes supraconducteurs ces dernières années intéresse au tout premier plan les industriels de l'informatique et de la microélectronique en raison des nombreuses applications potentielles dans ces domaines. Pour rendre ces applications pratiques, le conditionnement de ces matériaux sous forme de couches minces ou épaisses est souvent indispensable.

C'est dans cette optique que notre étude a porté sur les conditions de réalisation de dépôts en couches minces de l'oxyde supraconducteur à haute température critique : l'YBaCuO.

Le but principal de cette étude était donc l'élaboration de couches minces d'"YBa₂Cu₃O_{7-δ}" présentant de très fortes densités de courant (J_c de l'ordre de 10^6 A/cm² à la température de l'azote liquide) et par conséquent une température critique élevée (supérieure à celle de l'azote liquide), une bonne orientation (axe \vec{c} perpendiculaire à leur plan) et un excellent état de surface.

Pour ce faire, nous avons envisagé successivement deux grandes voies de synthèse différant par la nature du recuit des couches :

- La première voie consistait à recuire les échantillons sous un flux d'oxygène dans un four situé à l'extérieur de l'enceinte de dépôt (voie ex-situ). Cette méthode a permis d'obtenir des couches minces présentant une transition supraconductrice au-dessus de la température de l'azote liquide ($T_c = 84K$) mais une mauvaise orientation de l'axe \vec{c} (\vec{c} dans le plan des couches), un très mauvais état de surface et des performances électriques médiocres.

- La seconde voie de synthèse diffère de la première par le fait que le recuit des couches a lieu sous 1 mbar d'oxygène à l'intérieur même de l'enceinte une fois le dépôt terminé (voie in-situ). Les couches minces ainsi obtenues présentent avant tout un excellent état de surface.

Deux modes d'élaboration in-situ baptisés mode "basse" et "haute" température ont été étudiés :

- Dans le mode "basse température", les échantillons étaient recuits à la température de 650°C pendant environ 6 heures. Les couches obtenues présentent une transition supraconductrice à la température de 84K. Cependant, elles étaient assez mal cristallisées avec une mauvaise orientation de l'axe \vec{c} à la surface (axe \vec{c} parallèle à leur plan). Leur densité de courant critique était d'environ 100 A/cm² au voisinage de la température critique. Cette valeur est très inférieure à celles qui constituaient notre objectif principal.

- Le mode "haute température" consistait à recuire les échantillons à la température de 780°C pendant environ 2 heures. Les couches ainsi élaborées transitaient à la même température (84K). Leurs densités de courant critique étaient légèrement supérieures à celles obtenues dans le cas du recuit à basse température mais restent néanmoins du même ordre de grandeur que celles-ci. En revanche, les échantillons présentaient une très bonne orientation de l'axe \vec{c} à leur surface (axe \vec{c} perpendiculaire à leur plan).

L'étude des propriétés physiques de ces échantillons texturés et orientés, en l'absence et en présence d'un champ magnétique révélait une grande dépendance de leur courant critique en fonction de la température et du champ appliqué. Ces variations ont été interprétées dans un modèle où un chemin de percolation est coupé par une jonction Josephson de type S-I-S (Supraconducteur-Isolant-Supraconducteur).

A partir de ce modèle simple, il a été possible de déterminer, dans un premier temps, les caractéristiques physiques de cette jonction. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que celle-ci présentait une très grande densité de courant critique (supérieure à un million d'ampères par centimètre carré à la température de l'azote liquide) : c'est un résultat très intéressant et très prometteur pour la suite de ces travaux.

Les valeurs de la profondeur de pénétration et du gap supraconducteur du matériau étudié ont été estimées sans aucun paramètre ajustable. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature et leur dépendance en fonction de la température, près de la température critique est conforme aux prédictions faites par la théorie B.C.S.

Reste à savoir ce qui se passe lorsque nous sommes en présence de deux grains où il n'y a pas de jonction Josephson, en d'autres termes à connaître la nature des joints de grains "non Josephson".

A ce sujet, Laval et ses collaborateurs (Ref. 24) ont développé un modèle selon lequel il existerait des joints de grains déplaçant très peu d'atomes appelés joints de grains à très basse énergie ou LECGB (Low Energy Coincidence Grain Boundaries). Ces joints de grains laisseraient donc passer une très forte densité de courant.

Il sera nécessaire de déterminer les facteurs susceptibles d'élever le taux des "bons" joints de grains et également de "bonnes" jonctions Josephson de manière à augmenter considérablement la densité de courant critique de l'échantillon par accroissement du seuil de percolation du matériau.

ANNEXE

Rappels sur la supraconductivité (Ref. 38)

1. Le phénomène fondamental

La supraconductivité apparaît dans un matériau lorsque celui-ci présente les effets suivants :

- Une absence totale de toute résistivité électrique.
- L'expulsion des champs magnétiques faibles dans lesquels il est plongé (Effet meissner).
- Une variation discontinue de sa chaleur spécifique.

Un tel matériau est alors caractérisé par trois valeurs critiques : T_c (température critique), J_c (densité de courant critique) et H_c (champ magnétique critique) au delà desquelles la supraconductivité disparaît.

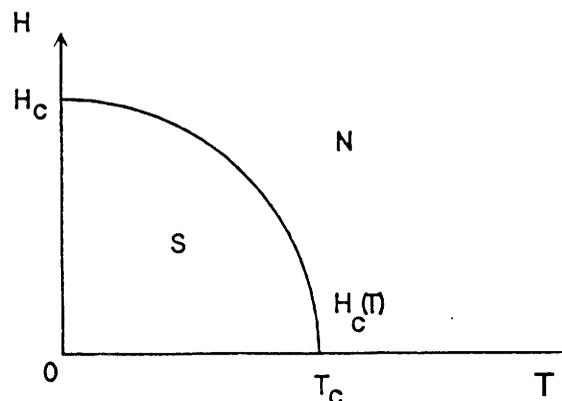
Du point de vue thermodynamique, H_c est relié à la variation de l'énergie libre entre l'état normal (n) et l'état supraconducteur (s) par :

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = U_{\text{normal}}(T) - U_{\text{suprac.}}(T) \quad (1)$$

où U est l'énergie libre d'Helmholtz par unité de volume.

Approximativement, la loi de variation en fonction de la température s'exprime par la relation suivante :

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \quad (2)$$



2. La théorie de London (1935) : (locale)

Les deux propriétés électrodynamiques qui donnent lieu à la supraconductivité sont :

- une conductivité parfaite,
- un diamagnétisme parfait.

Elles ont été bien décrites par les frères F. et H. London grâce à deux équations (dérivant des équations de Maxwell) qui gouvernent les champs électrique et magnétique microscopiques :

$$\mathbf{E} = \frac{d}{dt} (\mathbf{A} \mathbf{J}_s) \quad (3)$$

$$\mathbf{h} = -c \operatorname{rot} (\mathbf{A} \mathbf{J}_s) \quad (4)$$

où \mathbf{A} est un paramètre phénoménologique

$$\mathbf{A} = \frac{4\pi \lambda_L^2}{c} = \frac{m}{n_s e^2}$$

et où n_s est un paramètre d'ordre qui a les dimensions d'une fonction d'onde et mesure la densité d'électrons supraconducteurs. (Ce paramètre varie de façon continue de zéro à T_c , à une valeur limite de l'ordre de n qui est la densité des électrons de conduction, à $T \ll T_c$).

et enfin : \mathbf{h} = densité de flux magnétique à l'échelle microscopique.

L'équation (4) nous donne :

$$\nabla^2 \mathbf{h} = \frac{\mathbf{h}}{\lambda_L^2} \quad (5)$$

ce qui implique qu'un champ magnétique appliqué sera écranté, exponentiellement, de l'intérieur d'un échantillon avec une PROFONDEUR DE PÉNÉTRATION notée " λ_L " : c'est l'EFFET MEISSNER. Lorsque la température tend vers zéro, la limite de λ_L est liée à la densité totale d'électrons de conduction telle que :

$$\lambda_L(0) = \left(\frac{mc^2}{4\pi ne^2} \right)^{1/2}$$

3. La théorie de Pippard (non locale)

Pippard introduisit la notion de LONGUEUR de COHERENCE en proposant une généralisation non locale, des équations de London :

$$J_s = n_s e \langle v_s \rangle = \frac{-n_s e^2 A}{mc} = \frac{-A}{\Lambda c} \quad (6)$$

n_s étant la densité d'électrons à l'état fondamental.

Ceci a été fait par analogie avec la généralisation non locale de la loi d'Ohm par Chambers qui transforma l'équation :

$$J(r) = E(r) \quad (7)$$

en :

$$J(r) = \frac{3\sigma}{4\pi} \int \frac{R [R \cdot E(r')] e^{-R/l}}{R^4} \cdot dr' \quad (8)$$

où $R = r-r'$

Cette formule tient compte du fait que $E(r)$ dépend de $E(r')$ à l'intérieur d'un volume de rayon l voisin de r .

Pippard démontra ainsi que la fonction d'onde "supraconductrice" devait présenter une caractéristique ξ_0 , appelée longueur de cohérence qui peut être estimée, grâce à un principe d'incertitude comme suit :

Seuls les électrons ayant une énergie de Fermi de l'ordre de kT_c peuvent jouer un rôle important dans le processus de supraconductivité. La quantité de mouvement de ces électrons s'écrit :

$$\Delta p \approx \frac{kT_c}{v_F} \quad \text{où } v_F = \text{vitesse de la sphère de Fermi} \quad (9)$$

Le principe d'incertitude permet alors d'écrire :

$$x \geq \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar v_F}{kT_c} \quad (10)$$

ce qui conduit à la définition d'une longueur caractéristique :

$$\xi_0 = a \frac{\hbar v_F}{kT_c} \quad \text{où } a = \text{constante de l'ordre de l'unité} \quad (11)$$

(ξ_0 est l'analogie du libre parcours moyen dans les métaux).

Si ξ_0 représente le plus petit paquet d'onde que les porteurs de charge supraconducteurs peuvent former, nous pouvons nous attendre alors à une réponse faible du supercourant en présence d'un potentiel vecteur $A(r)$ qui ne garde pas sa valeur maximum dans tous le volume de rayon ξ_0 autour du point étudié. Pippard propose alors de remplacer l'équation (8) par :

$$J_s(r) = - \frac{3}{4\pi \xi_0 \Lambda C} \int \frac{R[R \cdot A(r')]}{R^4} e^{-R/\xi} dr' \quad (12)$$

La longueur de cohérence ξ du matériau est reliée à celle du matériau pur ξ_0 par :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l} \quad (13)$$

4. Le gap supraconducteur et la théorie de B.C.S.

L'étape importante qui suit dans la compréhension de la supraconductivité est l'établissement de l'existence d'un gap d'énergie entre l'état fondamental et les états excités des quasiparticules du système. Deux types de mesures permettent de mettre cela clairement en évidence :

- Des mesures de la chaleur spécifique électronique effectuées par Corak et coll. ont permis de montrer que celle-ci variait, en-dessous de la température critique, de façon exponentielle en fonction de la température :

$$C_{es} = \gamma T_c a e^{-b T_c / T} \quad (14)$$

où C_{en} = chaleur spécifique électronique à l'état normal = γT
 C_{es} = chaleur spécifique supraconductrice
 a = 10 et b = 1.5 sont des constantes

Une telle variation exponentielle implique une énergie d'excitation minimale d'environ $1.5 kT_c$.

- Des mesures d'absorption électromagnétique dans la région d'énergie $h\nu = kT_c$ ont permis à Glover et Tinkham travaillant sur des couches minces d'étain et de plomb ($T_c = 7K$), de mettre en évidence l'existence d'un gap d'énergie de l'ordre de 3 à 4 fois kT_c .

Ce résultat serait en accord avec les mesures calorimétriques si les excitations étaient toujours produites par paires comme prévu par la statistique de Fermi.

Les mesures spectrométriques donnent l'énergie totale minimale E_g nécessaire à la création des paires d'excitations alors que les mesures calorimétriques permettent d'obtenir l'énergie $E_g/2$ par particule statistiquement indépendante.

Ceci nous amène à la théorie de B.C.S. :

"Il suffit d'une faible interaction attractive entre électrons, telle que celle créée au second ordre par l'interaction électron-phonon pour provoquer l'instabilité de l'état fondamental de la sphère de Fermi (du gaz d'électrons) par rapport à la formation de paires d'électrons occupant des états de même spin et de même quantité de mouvement mais de signes opposés".

Ces paires appelées "paires de Cooper" ont une extension spatiale de l'ordre de ξ_0 et correspondent, schématiquement, aux porteurs de charge supraconducteurs prévus dans les théories phénoménologiques.

L'une des prédictions clef de cette théorie est le fait qu'un minimum d'énergie $E_g = 2\Delta(T)$ est nécessaire à la rupture d'une paire de Cooper et la création ainsi de 2 quasi particules excitées. Cette quantité $\Delta(T)$ devait alors croître, de 0 à T_c , jusqu'à une valeur limite telle que :

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.528 kT_c \text{ pour } T \ll T_c \quad (15)$$

5. La théorie de Ginzburg-Landau (1950)

Cette théorie est entièrement basée sur les électrons de supraconduction plutôt que sur les excitations.

Ginzburg et Landau ont introduit une pseudofonction d'onde complexe " ψ " comme un paramètre d'ordre pour les "électrons supraconducteurs" telle que la densité locale de ces électrons (définie par London) soit :

$$n_s = |\psi(x)|^2 \quad (16)$$

En utilisant ensuite le principe des variations, ils sont arrivés à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} A \right)^2 \psi + B |\psi|^2 \psi = -\alpha(T) \psi \quad (17)$$

qui est analogue à l'équation de Schrödinger d'une particule libre avec un terme non linéaire. L'équation correspondante pour le supercourant :

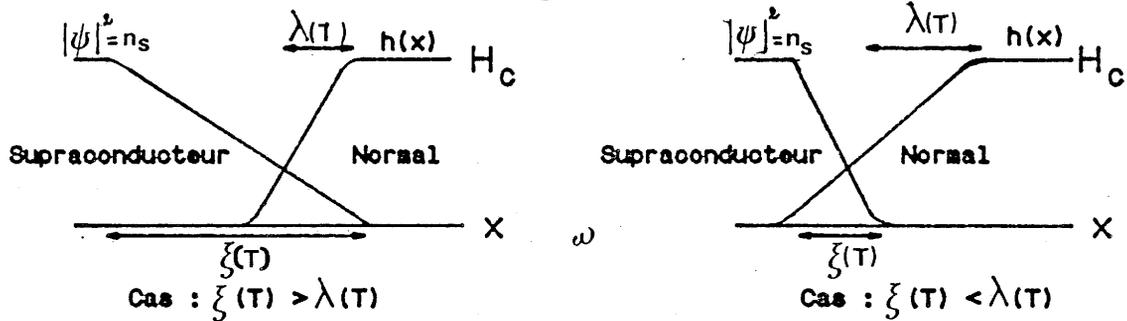
$$J_s = \frac{e^* \hbar}{i2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^*}{m^* c} |\psi|^2 A \quad (18)$$

est la même que celle donnée par la mécanique quantique pour les particules de charge e^* et de masse m^* .

Grâce à ce formalisme, Ginzburg et Landau ont pu traiter deux caractéristiques qui dépassaient le cadre de la théorie de London et qui sont :

a- Les effets non linéaires dans les champs assez forts capables de changer la valeur de n_s (ou $|\psi|^2$).

b- La variation spatiale de n_s .



Variations du paramètre d'ordre $|\psi|$ et du champ h au voisinage d'une interface Supraconducteur-Normal.

Un des succès de cette théorie réside dans le maniement de l'état dit intermédiaire, dans lequel les domaines normal et supraconducteur coexistent en présence d'un champ H voisin de H_c .

La théorie Ginzburg-Landau introduit une longueur caractéristique appelée à présent, la longueur de cohérence dépendante de la température :

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^* \alpha(T)|^{1/2}} \quad (19)$$

qui caractérise la distance au-delà de laquelle $\psi(r)$ peut varier sans impliquer un accroissement de l'énergie.

Dans un supraconducteur pur, on a :

- Loin de T_c : $\xi(T) = \xi_0 =$ longueur de cohérence de Pippard.
- Près de T_c : $\xi(T)$ diverge comme $(T_c - T)^{-1/2}$ puisque α tend vers 0 comme $(T - T_c)$.

Ces deux longueurs de cohérence sont reliées entre elles mais distinctes. Le rapport de ces deux paramètres définit le paramètre de Ginzburg-Landau donné par :

$$k = \frac{\lambda}{\xi} \quad (20)$$

Etant donné que λ et ξ divergent de la même façon à la température critique, ce rapport (sans dimension) est sensiblement indépendant de la température.

Dans le cas des supraconducteurs typiques purs (ancien supraconducteur), on a :

$$\lambda \approx 500 \text{ \AA} \text{ et } \xi \approx 3000 \text{ \AA} \quad \text{d'où } k \ll 1$$

On peut donc noter qu'il existe une surface d'énergie positive associée à un domaine d'énergie entre les matériaux normal et supraconducteur dans l'état intermédiaire. L'argument qualitatif est simple : on doit dépenser une énergie de l'ordre de $\xi H_c^2 / 8\pi$ pour faire varier ψ de sa valeur supraconductrice à zéro alors que l'énergie diamagnétique n'est réduite que d'environ $\lambda H_c^2 / 8\pi$.

Cette surface d'énergie positive stabilise une structure en domaine présentant une échelle de subdivision intermédiaire entre la longueur microscopique ξ et la taille macroscopique de l'échantillon.

Dans le cas des oxydes supraconducteurs à haute température critique, on a au voisinage de la température critique :

$$\lambda_{\text{plan}}(\vec{a}, \vec{b}) = 2000 \text{ \AA}$$

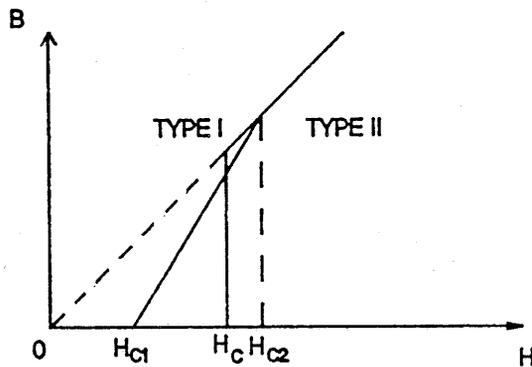
$$\lambda_{//c} = 8000 \text{ \AA}$$

$$\text{et } \xi = 10\text{-}20 \text{ \AA} \text{ d'où } k \gg 1$$

6. Les supraconducteurs de type II

En 1957, Abrikosov en étudiant le cas où k est grand, c'est-à-dire ξ est petit devant λ , infère l'existence d'une surface d'énergie négative telle que le processus de subdivision en domaines se produise jusqu'à ce qu'il soit limité par la longueur microscopique ξ . Il appela ces composés : "supraconducteurs de type II" pour les distinguer des "type I" précédemment décrits. Il montra alors que la séparation entre ces deux types se produisait exactement à : $k = \sqrt{2}/2$ et que :

- lorsque $k < \sqrt{2}/2$: on assiste à une transition brutale du premier ordre à $H=H_c$.
- lorsque $k > \sqrt{2}/2$: on assiste à une augmentation continue de la pénétration de flux qui commence à un premier champ critique noté H_{c1} , et atteint $B=H$ à un second champ critique H_{c2} .



A cause de la pénétration partielle du flux dans le matériau, l'énergie diamagnétique nécessaire à expulser le champ est faible, par conséquent H_{c2} peut être plus important que le champ critique thermodynamique H_c . Cette propriété a rendu possible la réalisation du solénoïde supraconducteur à champ élevé. L'une des conséquences des résultats précédents est l'existence de vortex.

7. Phase, effet Josephson, quantification du fluxoïde et courants persistants : l'essence de la supraconductivité.

La caractéristique essentielle de l'état supraconducteur est l'existence d'une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ de plusieurs particules condensées, d'une amplitude et une phase telles qu'il y ait maintien de cohérence de phase au-delà de distances macroscopiques :

$$\Delta N \Delta \varphi \geq 1$$

La signification physique de degré de liberté de la phase a été, tout d'abord, envisagée par Josephson :

"Les paires sont capables de passer, à travers un tunnel, entre deux supraconducteurs, même en l'absence d'une différence de potentiel, créant ainsi un supercourant dont la densité s'écrit :

$$J = J_0 \sin (\varphi_1 - \varphi_2)$$

où $J_0 =$ constante et $\varphi_i =$ phase de la fonction d'onde pour l' $i^{\text{ème}}$ supraconducteur au niveau de la jonction tunnel".

L'implication fondamentale de ce facteur de phase défini par :

$$\psi(r) = |\psi(r)| e^{i\varphi(r)}$$

n'est cependant effective que dans le cas d'un anneau supraconducteur. En effet, c'est le seul cas où les valeurs uniques de $\psi(r)$ se retrouvent, modulo 2π , à chaque tour entier de l'anneau.

Comme dans le cas d'un atome où la quantification du moment orbital angulaire "l" s'effectue par multiples entiers de h . Cette condition nécessite alors que le fluxoïde Φ prenne seulement des valeurs égales.

$$n\Phi_0 = \frac{nhc}{2e}$$

Le fluxoïde est une quantité introduite par F. London, tel que :

$$\Phi' = \Phi + \frac{m^*c}{e^*2} \oint \frac{J_s ds}{|\psi|^2}$$

où $\Phi = \oint A \cdot ds$ est le flux magnétique ordinaire à l'intérieur de la boucle d'intégration.

Ce concept forme la base de la compréhension de la nature quantifiée des courants persistants dans un anneau. Le courant ne peut pas décroître par quantités infinitésimales mais uniquement par sauts quantifiés dans lesquels le quantum fluxoïde diminue d'une ou plusieurs unités.

Dans un supraconducteur, un tel saut quantifie pour la fonction d'onde macroscopique ψ nécessite une transition collective de toutes les paires concernées.

La très longue vie des courants persistants résulte donc de la très faible probabilité pour qu'un tel saut fasse intervenir simultanément environ 10^{20} particules.

8. Les effets de fluctuation

La théorie ainsi que différentes mesures ont montré, qu'en général, les effets d'interactions supraconductrices persistent à haute température et qu'il existe, en moyenne, une nette interruption à la température d'environ $2T_c$.

Ainsi, il existe donc toujours une résistance résiduelle en dessous de T_c de même qu'une supraconductivité au dessus de T_c , même si la transition nette observée par Kamerling Onnes reste toujours une bonne approximation pour les différentes discussions.

REFERENCES

- Ref. 1 J.G. BEDNORZ et K.A. MULLER Z. Phys. B. Condensed Matter 64, 189-193 (1986).
- Ref. 2 P. BERNSTEIN et J.C. BOUCHAND. Proceed. ICMAS Conf., p. 253, Paris (1989).
- Ref. 3 H. KOINUMA et M. KAWASAKI. Jap. J. Appl. Phys. 26 (5) L763 (1987).
- Ref. 4 A. PERRIN, Z.Z. LI, J. PADIOU et M. SERGENT. Physica C153-155, 774 (1988).
- Ref. 5 K. TSUDA, M. MURDI, T. MATSUI, Y. KOINUMA, M. NAGANO et K. MUKAE. Physica C153-155, 788 (1988).
- Ref. 6 S.J. LEE, E.D. RIPPERT et B.Y. JIN. Appl. Phys. Letters 51 (15) 1194 (1987).
- Ref. 7 P.V. HUONG, J.C. BRUYERE, E. BUSTARRET et P. GRANCHAMP. Solid state comm. Vol. 72, n°2, pp. 191-195 (1989).
- Ref. 8 C. ESCRIBE-FILIPPINI, P.L. REYDET, J. MARCUS et M. BRUN. J. of Less Com. Metal, 151, 263 (1989).
- Ref. 9 C. THOMSEN, M. CARDONA, W. KRESS, R. LIU, L. GENZEL, M. BAUER, E. SCHRONHERR et U. SCHRODE. Solid state comm.65, 1139 (1988).
- Ref. 10 G. BURNS, F.H. PACOL, F. HOLTZBERG et D.L. KAISE. Solid state comm., 66, 217 (1988).
- Ref. 11 V.G. HADJIEV et M.N. ILIEV. Solid state comm., 4, 451 (1988).

- Ref. 12** P.V. HUONG (Communication privée).
- Ref. 13** P.V. HUONG, A.L. VERMA, J.P. CHAMINADE, L. NGANGA et J.C. FRISON. *Materials Science and Engineering*, B5, 255-260 (1990).
- Ref. 14** J. LASCOMBE et P.V. HUONG (eds). *Raman spectroscopy : linear and non-linear*, Wiley, Chichester and New-York, 1982.
- Ref. 15** R.J. CAVA, B. BATLOGG, C.H. CHEN, E.A. RIETMAN, S.M. ZAHURAK et D. WERDER. *Phys. Rev. B* 36 : 5719 (1987).
- Ref. 16** T.R. DINGER, T.K. WORTHINGTON, W.J. GALLAGHER et R.L. SANDSTROM. *Phys. Rev. Lett.* 58, 25, 2687-2690 (1987).
- Ref. 17** P. BERNSTEIN, S. LAMARTI et J. BOK. *Solid state com.*, vol. 75, n°7, pp. 587-592 (1990).
- Ref. 18** J.W.C. DEVRIES, G.M. STOLLMAN et M.A.M. GIJS. *Physica C* 157, 406 (1989).
- Ref. 19** J. GEERK, G. LINKER, O. MEYER, Q. LI, R.L. WANG et X.X. XI. *Physica C* 152-164, 837 (1989).
- Ref. 20** J.R. GAVALER, M.G. FORRESTER et J. TALVACCHIO. *Physica C* 162-164, 1051 (1989).
- Ref. 21** I.V. ALEKSANDROV, A.F. GONCHAROV, I.N. MAKARENK, A.J. SAPHIRO, S.M. STISHOV, I.P. ZIBROV, V.N. DENISOV, B.N. MAVRINE, V.B. PODOBEDOV, A.P. VOLODIN, V.A. MELK-SHAHCHNAZAROV et I.I. MIRZOEVA. *Physica C* 162-164, 1057 (1989).

- Ref. 22** B. BUMBINS, H. KELLER, W.K. UNDIG, W. ODERMATT, I.M. SAVIC, J.W. SCHNEIDER, P. ZIMMERMAN, J.G. BEDNOIZ, Y. MAENO, K.A. MULLER, C. ROSSEL, E. KALDIS, S. RUSIEKI, W. ASSMUS et J. KOWALEWSKI. *Physica C* 162-164, 151 (1989).
- Ref. 23** G.J. DOLAN, F. HOLTZBERG, C. FEILD et T.R. DINGER. *Physical review letters* 62, 218 (1989).
- Ref. 24** J.Y. LAVAL, M.H. BERGER, C. DELAMMARE et C. CABANEL. *Journal de Physique C* 1, 991 (1990).
- Ref. 25** P. BERNSTEIN et S. LAMARTI. *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n°9, 48-52 (1990).
- Ref. 26** P. BERNSTEIN, D. ROZE et S. HERPIN. *Physica C* 162-164, 611 (1989).
- Ref. 27** *Handbook of Chemistry and Physics* 67th edition (CRC Press 1986).
- Ref. 28** P.V. HUONG. *High Temp. Super. Materials*, Hebermeir et Kaldis (eds), Elsevier, Amsterdam (1990).
- Ref. 29** K.H. MULLER, B.W. RICKETTS, J.C. MAC FARLAN et R. DRIVER. *Physica C* 162-164, 1177-1178 (1989).
- Ref. 30** M. TOKUMOTO, H. IHARA, T. MATSUBARA, M. HIRABOYASH, N. TERADAN, M. OYANAGI, K. MURATA et Y. KIMURA. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L1566 (1987).
- Ref. 31** B. RAVEAU, F. DESLANDES, C. MICHEL et M. MERVIEU. *High Tc Superconductors*, Ed. H.W. Weber, Plenum Press New-York, p.3 (1988).

- Ref. 32** J.M. TARASCON, L.H. GREENE, B.G. BAGLEY, W.R. MC KINNON, P. BARBOUX et G.W. HULL. Novel Super Conductivity, Ed. A. WOLF and V. KRESIN, Plenum Press, New-York, p.10 (1987).
- Ref. 33** P. MONOD, M. RIBAUT, F. D'YVOIRE, J. JEGAUDEZ, G. COLLIN et A. REVCOLEVSCHI. J. Phys., 48, p. 1369 (1987).
- Ref. 34** R.J. CAVA, B. BATLOGG, C.H. CHEN, E.A. RIETMAN, S.M. ZAHURAK et D. WERDER. Nature, 329, p. 42 (1987).
- Ref. 35** V. AMBEGAOKAR et A. BARATOFF. Phys. Rev. Letters 10, 486 (1963).
- Ref. 36** P.V. HUONG. J. Less Common Metals, 164, 1193 (1990).
- Ref. 37** H. OHLSEN, L. STOLT, J. HUDNER et M. OSTLING. Physica C153-155 (1988), 772.
- Ref. 38** M. TINKHAM. Introduction to superconductivity, Mc Graw-Hill, Inc., (1975).

2ème PARTIE

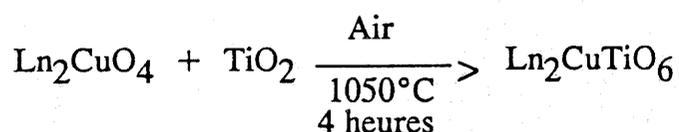
**Etude de nouvelles perovskites
oxygénées comportant du cuivre
et du titane**

CHAPITRE I

LES COMPOSES " $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " ou $\text{Ln} = \text{Terre rare}$

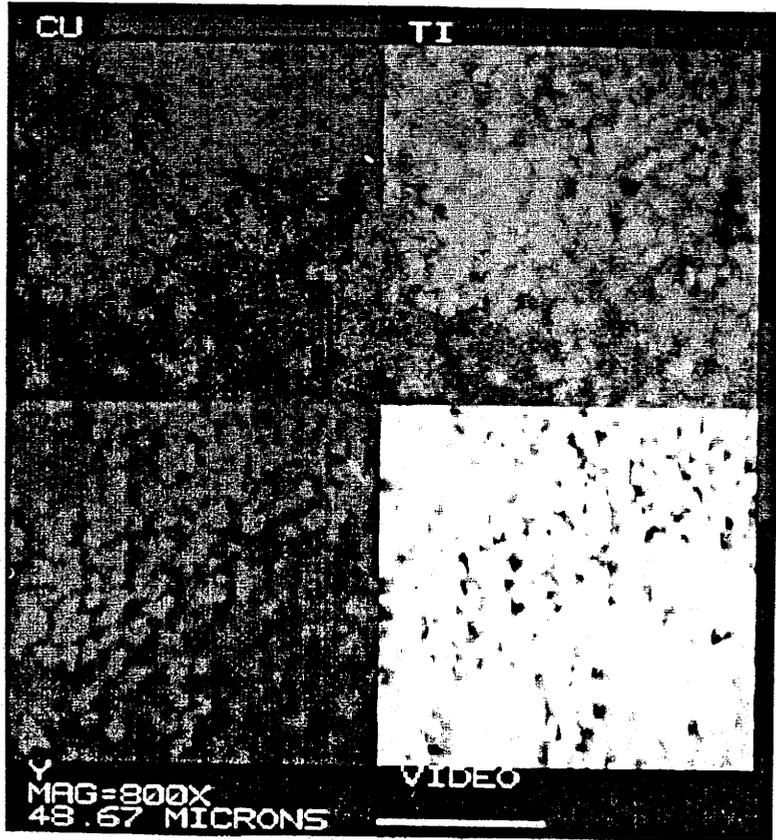
I. ELABORATION DES MATERIAUX

Les composés de formule générale $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_6$ (où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ et Gd) ont été préparés par action, par voie solide, de l'oxyde de titane TiO_2 sur l'oxyde mixte de cuivre et de terre rare, de type K_2NiF_4 , Ln_2CuO_4 . Le mélange de ces oxydes est porté à la température de 1050°C , sous air, pendant 4 heures environ. La réaction a lieu selon le schéma suivant :



Cette voie d'élaboration est préconisée car elle permet d'éviter la formation d'oxydes mixtes de titane et de terre rare, de type pyrochlore. Ces oxydes sont très stables à l'air, leur formule générale est $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. ($\text{Ln} = \text{Terre rare}$).

Les produits obtenus sont de couleur ocre dans le cas du composé au gadolinium. Cette couleur devient de plus en plus foncée lorsque la taille de la terre rare augmente. Le composé du lanthane est ainsi pratiquement noir.



II. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

Lors de chaque préparation, les pertes éventuelles de poids ont été contrôlées et sont négligeables. Cependant, afin de vérifier la composition de ces phases et leur stoechiométrie, différentes analyses ont été entreprises.

A. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Les variations du poids de l'échantillon en fonction de la température ont été enregistrées entre la température ambiante et celle du recuit (1050°C) sous une atmosphère d'air puis d'oxygène. Dans le premier cas, on assiste à une faible perte de poids (1% en masse environ) alors que dans le cas de l'oxygène, la masse de l'échantillon reste pratiquement inchangée.

B. ANALYSE PAR MICROSONDE X

α - Analyse qualitative

Les images X des différents cations ont été enregistrées grâce à la microsonde X (cf. photo). Le principe de cette imagerie consiste à détecter l'émission X de l'élément choisi, en chaque point de l'échantillon ; plus cette émission est importante, plus le point considéré sera blanc sur la photo. Les images des différents cations sont superposables entre elles, ce qui témoigne bien de l'homogénéité de ces phases.

β - Analyse quantitative

Le dosage des différents cations par l'intermédiaire de la microsonde X a permis de vérifier que les rapports cationiques sont bons, puisque l'on trouve pour $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ par exemple :

La/Cu # 2 La/Ti # 2 et Cu/Ti # 1

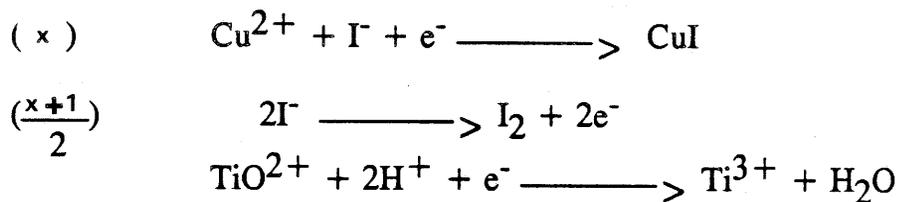
En ce qui concerne l'oxygène, son taux a été approché de manière indirecte par détermination du degré d'oxydation du cuivre. Celui-ci a été analysé par un dosage d'oxydo-réduction. Les analyses chimiques ont été corroborées par une étude magnétique.

C. DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION DU CUIVRE

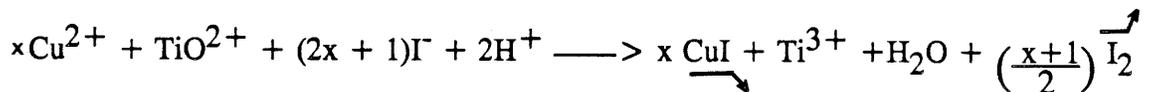
En supposant un mélange de cuivre monovalent et de cuivre divalent, la formule générale des phases contenant uniquement des ions terres rares, titane et cuivre s'écrit : $\text{Ln}_2\text{Cu}_x^{2+}\text{Cu}^{1+}_{1-x}\text{TiO}_{\frac{11+x}{2}}$

Le taux de cuivre divalent présent dans ces phases a été déterminé par un dosage d'oxydo-réduction en milieu acide (HCl), après dissolution de l'échantillon à analyser dans une solution réductrice d'iodure de potassium (Ref. 1).

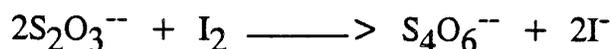
Les réactions électrochimiques mises en jeu sont les suivantes :



L'équation globale s'écrit alors :



L'iode ainsi libéré au sein de la solution est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon soluble comme indicateur :



La valeur de x obtenue par cette méthode de dosage est dans tous les cas égale à : $x = 0.25 \pm 0.02$.

D'autre part, une étude R.P.E. effectuée à 4K n'a détecté aucune trace de Ti^{3+} .

Il en résulte donc un état de valence mixte pour les ions de cuivre dans lequel un quart environ de ces ions serait au degré d'oxydation +II, les trois quarts restants étant monovalents. Cet état engendrerait, par conséquent, un taux de lacunes en oxygène de 6.25%.

La susceptibilité magnétique χ du composé " $La_2CuTiO_{6-\delta}$ " a été mesurée au laboratoire à l'aide d'un susceptomètre utilisant la méthode de Faraday, entre 4 et 300K. La variation thermique de χ^{-1} corrigée du diamagnétisme est représentée à la figure II.1. La courbe $\chi^{-1} = f(T)$ passe par l'origine en s'incurvant progressivement pour des températures croissantes. Cette évolution résulte de l'influence croissante du terme caractérisant un paramagnétisme indépendant de la température (T.I.P.). Après affinement des valeurs, la loi de variation s'exprime par l'équation :

$$\chi^{La_2CuTiO_{6-\delta}} = \frac{0.0947}{T} + 295 \times 10^{-6} \text{ uem CGS}$$

Le composé " $La_2CuTiO_{6-\delta}$ " est donc paramagnétique dans tout le domaine de température. La valeur de la constante de Curie C mesurée ($C_{exp} = 0.0947$) représente exactement le quart de la valeur théorique calculée pour un Cu^{2+} dans le cas de l'approximation du spin seul ($C_{th} = 0.375$). Ce résultat confirme celui de l'analyse chimique selon lequel le quart des atomes de cuivre présents serait au degré d'oxydation +II, les trois quarts restants étant monovalents.

D'autre part, une telle évolution exclut toute interaction magnétique entre deux ions Cu^{2+} voisins et par conséquent la formation de clusters de Cu^{2+} en quantité importante.

$1/\chi_m$ (u.e.m. C.G.S.)



Figure.II.1.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

III. ANALYSE CRISTALLOCHIMIQUE

A. DIFFRACTION DES RAYONS X

α - Analyse radiocristallographique

1. Techniques expérimentales

Les diffractogrammes X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatique, PHILIPS PW 1050, à anticathode de cuivre, muni d'un compteur proportionnel et une baie de mesure PW1710. Le faisceau diffracté passe à travers une fente de largeur 0.2 mm et est intercepté par un monochromateur en graphite.

L'ensemble de l'installation a été réalisé au laboratoire par P. Gravereau et L. Trut.

2. Résultats

Les phases $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gn}$) présentent un spectre de poudre analogue à celui de la perovskite déformée GdFeO_3 (Fig. II.2.). Nous les avons indexées par isotypie avec celle-ci. Ces phases possèdent la symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pbnm , V_h^{16}). Les distances réticulaires de ces différentes phases sont données en annexe à la fin de ce chapitre avec leur indexation. (Tableaux A, B et C).

Les valeurs des paramètres obtenus, et affinés à partir des valeurs expérimentales des distances interréticulaires grâce au programme AFPAR mis au point au laboratoire par B. Lestienne, M. Saux et R. Von der Mühl, sont reportées ci-dessous :

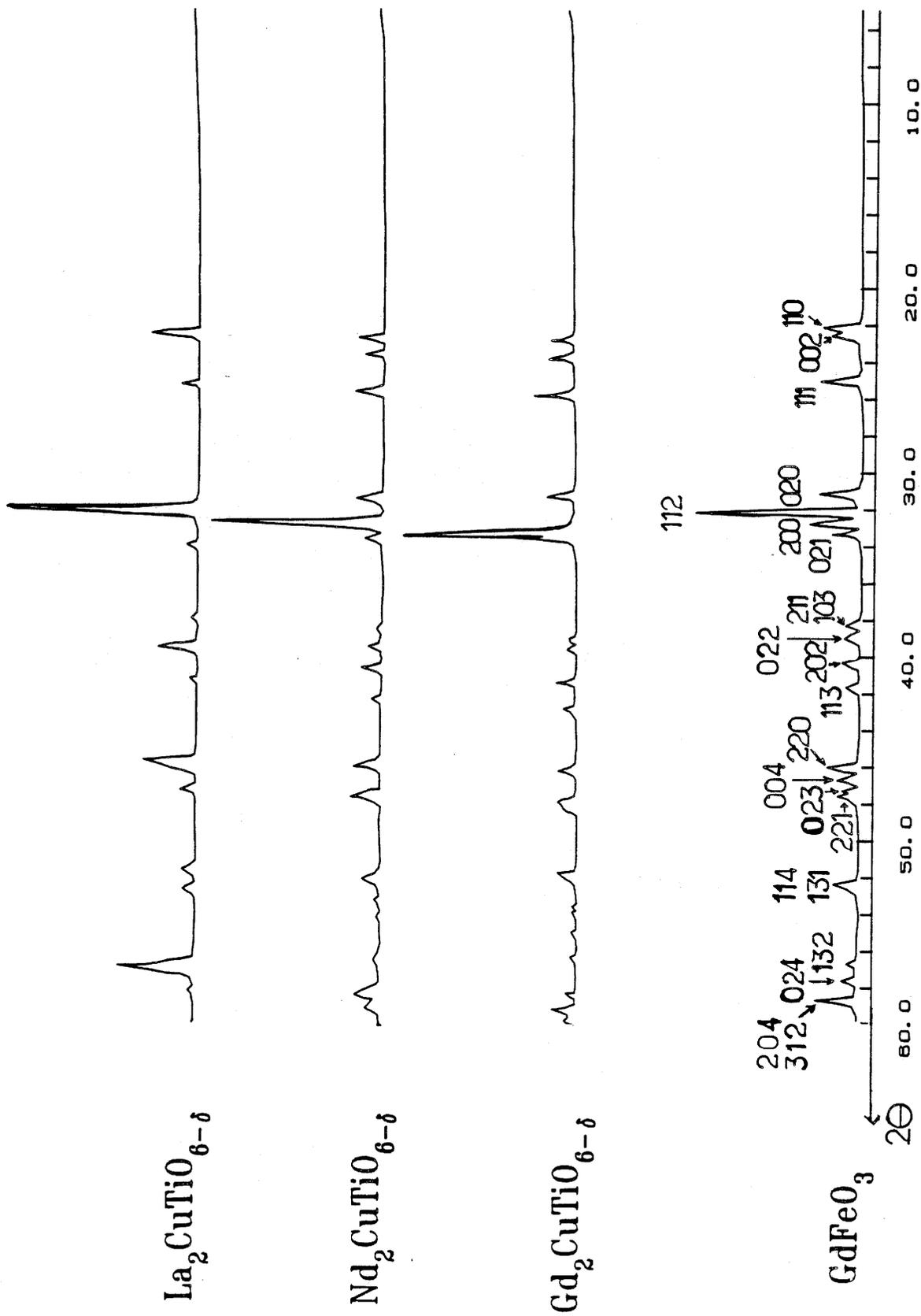


Figure.II.2.-Comparaison des spectres R.X. des phases $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et GdFeO_3 .

Tableau II-1

Ln	a(A) \pm 0.001 Å	b(A) \pm 0.001 Å	c(A) \pm 0.001 Å
La	5.569	5.600	7.850
Nd	5.474	5.733	7.642
Gd	5.362	5.746	7.514

Ces paramètres sont en très bon accord avec ceux calculés à partir de la formule de P. Poix (Ref. 2, 3 et 4).

$$\langle a \rangle = \frac{1}{1.207} (\theta + \beta)$$

où $\langle a \rangle$ est le paramètre moyen d'une maille perovskite cubique ou pseudo-cubique,
 θ et β deux invariants caractérisant les distances des cations, respectivement en coordination 12 et 6, aux oxygènes.

Les valeurs trouvées, en prenant le paramètre β moyen du cuivre et du titane, sont présentées dans le Tableau II-2 :

Tableau II-2

Ln	$\langle a \rangle$ exp. (Å)	$\langle a \rangle$ de P. Poix (Å)
La	3.944	3.938
Nd	3.909	3.905
Gd	3.863	3.873

La structure perovskite déformée de type GdFeO_3 est représentée sur la figure II-3. La distorsion se caractérise par l'angle β dans le plan (a,b) et par l'angle α de basculement des octaèdres MO_6 le long de l'axe \vec{c} .

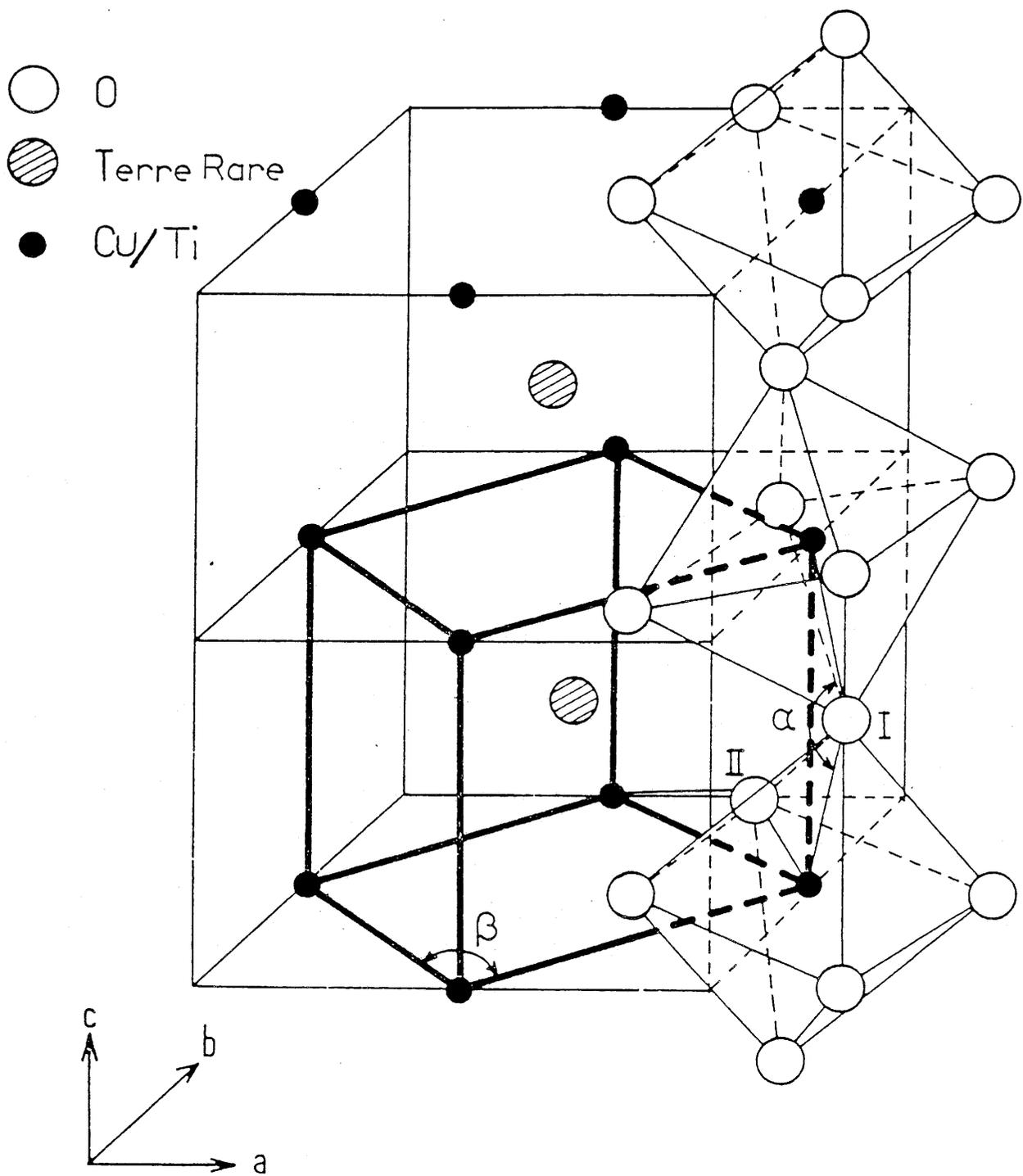


Figure.II.3.-Structure des phases orthorhombiques de type $GdFeO_3$.

En se basant sur des considérations géométriques fondées sur la taille des ions dans leurs divers sites, V.M. Goldschmidt définit un facteur de tolérance t tel que :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs de la terre rare, du cation en site octaédrique et de l'oxygène.

t est égal à 1 pour une maille cubique et diminue progressivement lorsque la distorsion augmente, c'est-à-dire lorsque les angles α et β diminuent.

Pour un cation donné, en site octaédrique, cette distorsion devient donc de plus en plus importante lorsque la taille de la terre rare diminue. La figure II-2 illustre bien cette tendance où l'on remarque la disparition du "splitting" de certaines raies lorsqu'on passe du composé au gadolinium à celui au lanthane.

Par ailleurs, les variations des paramètres lorsque l'on passe d'un composé à son homologue (cf. Tableau II-1) montrent que a et c décroissent régulièrement lorsque la taille de la terre rare décroît, alors que b augmente. Ceci est une conséquence de la contraction de l'ion Ln^{3+} et de la diminution des angles (Cu,Ti) - O - (Cu,Ti) le long de l'axe \vec{c} (Ref. 5). Le facteur t égale 0.93 pour le composé au lanthane et diminue jusqu'à 0.88 pour le composé au gadolinium.

3. Mesures de densité

Ces mesures ont été effectuées au laboratoire par J. Villot et L. Rabardel.

Les valeurs moyennes des densités obtenues pour les divers composés étudiés ainsi que les valeurs théoriques correspondant à la composition limite en O_6 ont été reportées dans le Tableau II-3 suivant :

Tableau II -3

Composé	"La ₂ CuTiO _{6-δ} "	"Nd ₂ CuTiO _{6-δ} "	"Gd ₂ CuTiO _{6-δ} "
Densité théorique correspondant à une formule en O ₆ (g/cm ³)	6.590	6.868	7.486
Densité théorique correspondant à une formule en O _{5.625} (g/cm ³)	6.508	6.785	7.400
Densité mesurée (g/cm ³)	6.425±0.07	6.781±0.07	7.423±0.07
Taux d'oxygène correspondant à la densité mesurée O _x	5.1<x<5.6	5.3<x<5.9	5.4<x<6

La dernière ligne de ce Tableau indique le taux en oxygène x correspondant aux densités mesurées. On constate qu'il y a un bon recoupement entre les valeurs calculées et observées pour les composés au néodyme et au gadolinium. Dans le cas du composé au lanthane, la densité mesurée suppose un taux en Cu^{2+} inférieur à celui donné par l'analyse chimique (0.2 au lieu de 0.25). En fait, on se trouve aux limites d'utilisation de ces deux méthodes lorsque les erreurs s'additionnent. La mesure de densité confirme néanmoins le caractère lacunaire très net de ces matériaux.

β- Affinement de la structure de la phase "La₂CuTiO_{6-δ}" par la méthode Rietveld

1. Techniques expérimentales

La méthode Rietveld (Ref. 7) est une technique d'affinement des structures cristallines qui permet, avant tout, de tester une hypothèse structurale. Cette hypothèse va contenir des informations concernant :

- Les positions des pics : celles-ci sont fonction des paramètres cristallins de la maille. Les valeurs obtenues sont celles reportées dans le Tableau A.

- Leurs intensités : celles-ci dépendent des positions atomiques, des facteurs de diffusion atomique et des éventuelles orientations préférentielles. Les règles d'existence des raies du diffractogramme de poudre ($h0l$: $h+l = 2n$; $0kl$: $k = 2n$; $h00$: $h = 2n$; $0k0$: $k = 2n$; $00l$: $l = 2n$) étant compatibles

avec le groupe d'espace de GdFeO_3 (Pbnm), les positions atomiques de départ étaient celles données par M. Marezio et coll. (Ref. 24) dans le cas de LaFeO_3 (Tableau II-4).

Tableau II-4 - Positions atomiques de LaFeO_3

	La	Fe	O(1)	O(2)
x	0.0061(9)	0.5	0.0731(8)	0.2809(5)
y	0.0284(6)	0	0.4875(9)	0.2815(6)
z	0.25	0	0.25	0.0394(6)

Par ailleurs, pour minimiser l'influence des éventuelles orientations préférentielles, les échantillons ont été préparés de la façon suivante : une première couche est tassée au fond du porte-échantillon ; une seconde couche tamisée à $40 \mu\text{m}$ est superposée à la première. Les microcristallites sont ainsi orientés aléatoirement.

* Pour analyser la largeur de raie et le bruit de fond, les profils de raies ont été représentés par la fonction pseudo-Voigt. La largeur de raie à mi-hauteur varie en fonction de l'angle Θ de Bragg suivant la forme quadratique :

$$(\tau)^2 = U \cdot \text{tg}^2 \Theta + V \cdot \text{tg} \Theta + W$$

où U, V et W sont des paramètres affinés.

L'intensité du fond continu est corrigée par interpolation linéaire entre des valeurs mesurées correspondant à des positions pour lesquelles les contributions de Bragg sont pratiquement nulles.

L'ensemble de ces informations permet de calculer un spectre hypothétique qui sera ensuite comparé, point par point, au spectre observé. Il en résulte alors une fonction différence qui sera minimisée par la méthode des moindres carrés.

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	f
La	4c	0.0057(04)	0.0356(01)	0.25	0.87(3)	2
Cu/Ti	4b	0.5	0	0	0.39(4)	1
O(1)	4c	0.9227(26)	0.4843(15)	0.25	0.9(2)	1.825
O(2)	8d	0.2858(19)	0.2795(17)	0.0398(10)	0.9(2)	4

Tableau II-6

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	f
La	4c	0.0055(04)	0.0356(02)	0.25	0.85(3)	2
Cu/Ti	4b	0.5	0	0	0.34(4)	1
O(1)	4c	0.9224(31)	0.4850(18)	0.25	-1.17(2)	1.625
O(2)	8d	0.2840(20)	0.2791(19)	0.0398(11)	1.16(2)	4

Tableau II-7

Les calculs font appel au programme DBW3-2S-8711 mis au point au laboratoire par P. Gravereau (Ref. 9). Ils sont effectués sur un ordinateur de type microVax 2000.

2. Résultats et discussions

a) Résultats de l'affinement Rietveld

Deux types d'affinement ont été envisagés pour cette étude structurale :

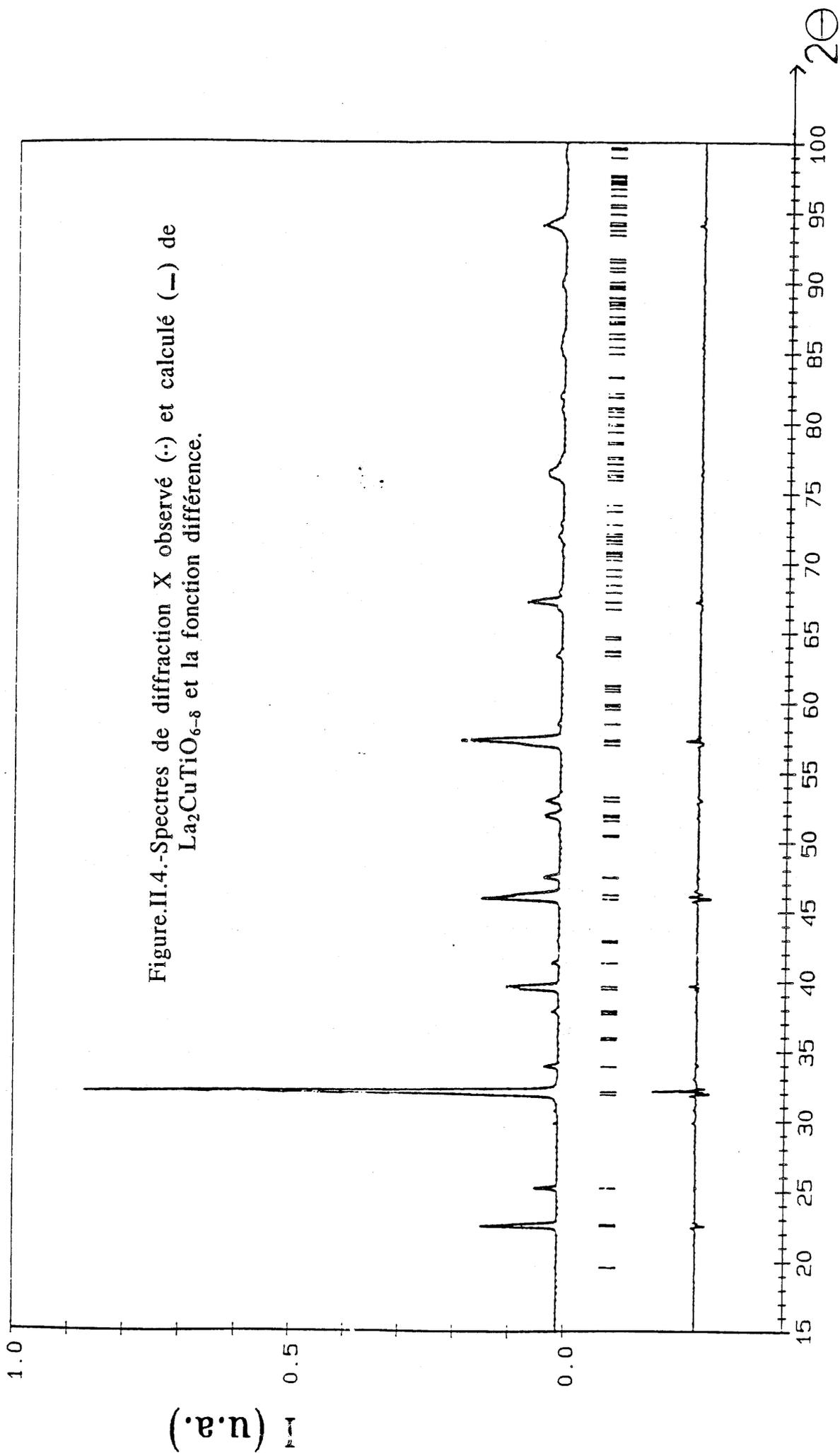
- Le premier consistait à assurer la minimisation de la fonction différence sans se préoccuper du taux d'oxygène présent dans la structure. Cela revient, pour faire le calcul, à libérer les valeurs des facteurs d'occupation "f" des atomes d'oxygène. Ces valeurs sont alors affinées par le calcul en même temps que les positions atomiques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II-6.

- La deuxième méthode d'affinement consistait à fixer les facteurs d'occupation des atomes d'oxygène aux valeurs données par l'analyse chimique, en faisant l'hypothèse que le déficit en oxygène porte exclusivement sur ceux en position O(1) comme semble l'indiquer le calcul précédent. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II-7.

Les facteurs de reliabilité de Bragg obtenus par ces deux méthodes pour 138 réflexions comprises entre 15° et 100° sont respectivement de 3,56% et 3,65%. Ces résultats permettent donc de confirmer l'hypothèse structurale de départ pour ces phases (type $GdFeO_3$; Groupe d'espace Pbnm).

Le facteur d'agitation thermique négatif relevé pour l'oxygène O_1 n'a aucune signification physique. Il est sans doute lié à la limite du modèle d'affinement qui ne distingue pas clairement les contributions respectives de l'agitation thermique proprement dite et du taux en lacune.

Les spectres R.X. expérimental et calculé par la première méthode ainsi que la fonction différence sont représentés sur la figure II.4.



Diffractomètre	Philips PW1820
Longueur d'onde	λ K α Cu
Intervalle 2θ ; pas ($^\circ$)	15-100 ; 0.02
Programme de calcul	DBW.2S (Wiles & Young , 1981) Ref.9
Groupe d'espace	Pbnm
Z	2
a(Å)	5.569(9)
b(Å)	5.600(9)
c(Å)	7.850(8)
V(Å^3)	244.81(3)
Nbre de réflexions	138
Nbre de paramètres affinés	27
Fonction de profil	Pseudo-Voigt(PV) (PV= η L+(1- η)G)
Correction du bruit de fond	Fonction polynômiale
Fonction de largeur à mi-hauteur	Loi de Caglioti $H^2=Utg^2\theta+Vtg\theta+W$
$R_p=\frac{\sum y_i - y_{ci} }{\sum y_i}$	0.0497
$R_{wp}=\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}^{1/2}$	0.0653
$R_I=\frac{\sum I_0'' - I_c }{\sum I_0''}$	0.0356

Tableau II-5

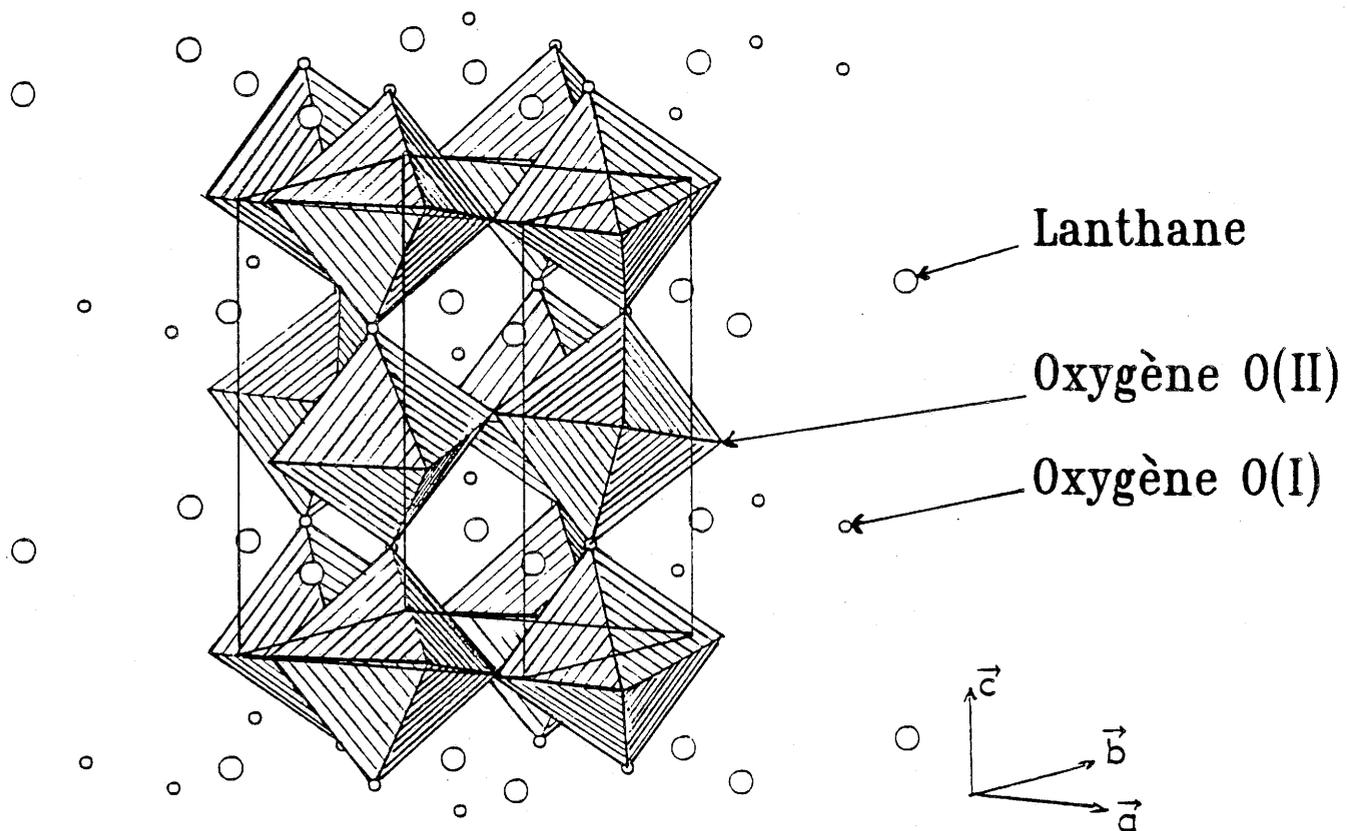


Figure.II.5.-Structure de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

b) Description de la structure

La structure des composés stoechiométriques " $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_6$ " où ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd et Gd) se présenterait donc comme un empilement de couches d'octaèdres CuO_6 et TiO_6 perpendiculairement à l'axe \vec{c} . Ces octaèdres sont tous reliés entre eux par des sommets et basculent les uns par rapport aux autres dans les trois directions de l'espace.

Dans une même couche les octaèdres basculent alternativement les uns par rapport aux autres suivant des plans contenant deux arêtes voisines.

Entre deux couches voisines, les octaèdres présentent des faces "tiltées" alternativement les unes par rapport aux autres.

L'arrangement de ces octaèdres dans une couche est représenté à la figure II.5. Ceux-ci délimitent entre eux des cavités dans lesquelles se trouvent les ions de terre rare.

Le départ des oxygènes conduisant à la non-stoechiométrie se traduirait au niveau de la structure par le remplacement de certains octaèdres par des pyramides à base carrée, voire des plans carrés. L'environnement cationique sera discuté au dernier chapitre. On peut cependant remarquer que celui-ci sera égal à 4, 5, ou 6 et en parallèle celui de la terre rare varie en générale entre 8 et 12 pour ce type de composé.

c) Discussions

Quel que soit le modèle d'affinement proposé, les positions atomiques trouvées diffèrent peu de celles de LaFeO_3 (Tableaux II-6 et II-7). Comme dans tous les exemples proposés dans ce mémoire, il s'agit d'une structure "moyenne" ne permettant pas de distinguer les environnements spécifiques des ions Cu^{1+} , Cu^{2+} et Ti^{4+} .

Ces modèles permettent de localiser les lacunes dans les positions des seuls oxygènes O(1) c'est-à-dire aux sommets des octaèdres oxygénés situés le long de l'axe \vec{c} .

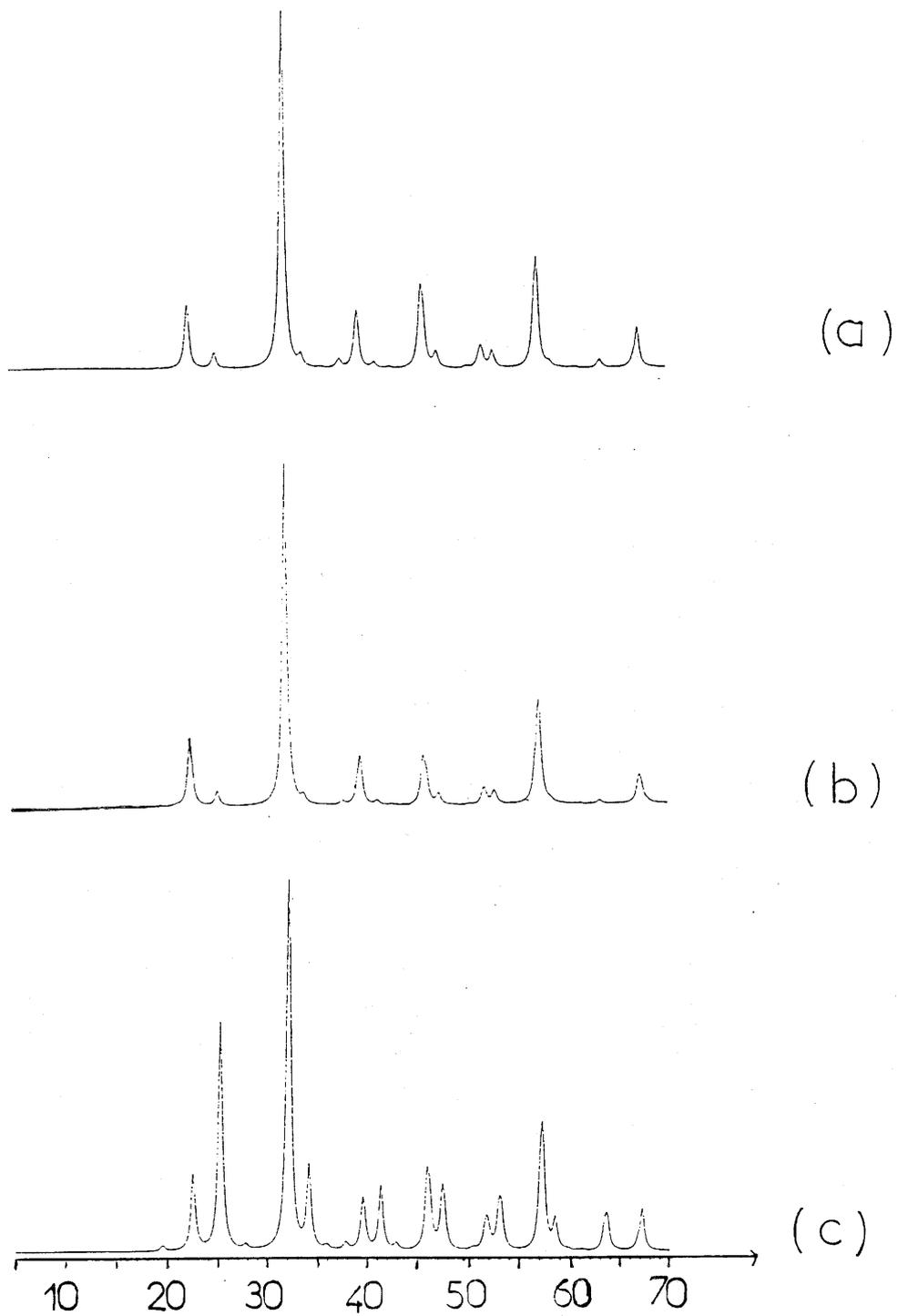


Figure.II.6.-Spectres R.X. de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$:

a-observé aux rayons X.

b-simulé dans l'hypothèse structurale du groupe d'espace Pbnm .

c-simulé dans l'hypothèse structurale du groupe d'espace $\text{P}_{21/n}$.

Le problème d'un ordonnancement des ions titane et cuivre en site octaédrique qu'induirait leur différence de charges a été analysé en détail. Pour des composés appartenant à la même famille structurale, ce type d'étude n'a été à notre connaissance que rarement envisagé et les résultats publiés peuvent être contradictoires comme dans le cas de la phase $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ (Ref. 19 et 20). A l'évidence, la résolution de ces problèmes doit tenir compte de l'histoire thermique de l'échantillon mais également de la qualité de la collecte des données : nombre et finesse des raies analysées.

Un ordre 1-1 entre cuivre et titane dans le cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ peut être décrit à l'aide du groupe d'espace $P_{2_1/n}$ dont les règles d'existence sont compatibles avec le dépouillement du spectre R.X. dans le système monoclinique équivalent ($h0l : h + 1 = 2n ; 0k0 : k = 2n$).

A partir des positions atomiques relevées pour $\text{Nd}_2\text{MgTiO}_6$ (Ref. 15) et données au Tableau II-8, la figure II.6. compare le spectre expérimental avec les spectres calculés dans le cas d'un ordre Cu-Ti : 1-1 dans les trois directions de l'espace (Groupe d'espace $P_{2_1/n}$) et d'un désordre statistique (Groupe d'espace Pbnm). Le résultat obtenu est sans équivoque. Les ions cuivre et titane se répartissent statistiquement dans les sites octaédriques oxygénés. Ce résultat est lié à la température élevée d'élaboration des échantillons.

Les Tableaux (II-9, II-10, II-11 et II-12) donnent les principales distances et angles interatomiques.

Comme dans le cas de LaFeO_3 , le lanthane est entouré de 12 oxygènes (abstraction faite du taux de lacunes) avec des distances La-O comprises entre 2.39 et 3.33 Å ($\text{La FeO}_3 : 2.41 \text{ à } 3.27 \text{ Å}$).

Le site $[\text{Cu-Ti O}_6]$ peut être décrit comme un octaèdre légèrement allongé comportant quatre distances cation-oxygène équatoriales : deux courtes de 1.99 Å et deux longues de 2.04 Å, et deux distances axiales de 2.01 Å, ce qui correspond à une distance moyenne de 2.01 Å. Sans être en mesure d'approfondir l'analyse structurale à ce niveau, il est intéressant de noter que :

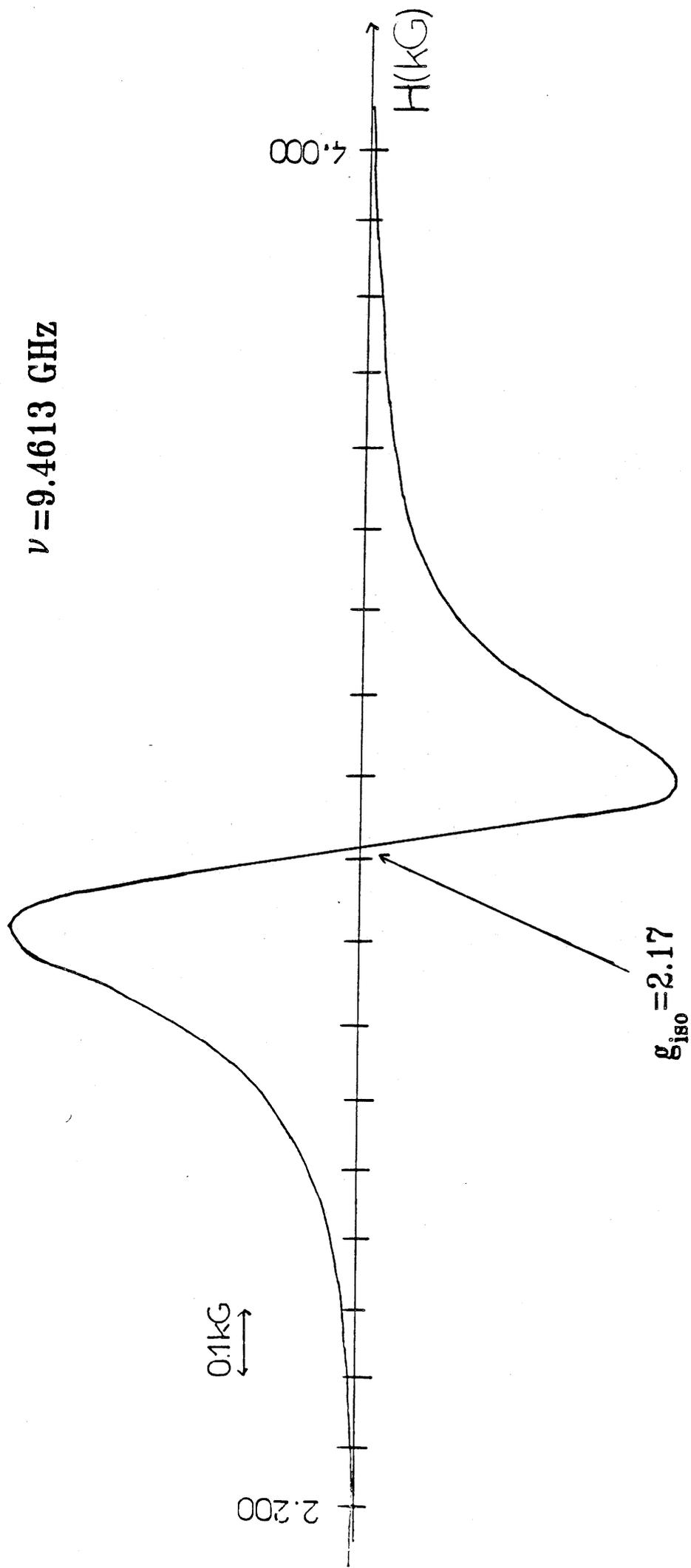


Figure.II.7.-Spectre R.P.E. de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-s}$ enregistré à $T=4\text{K}$.

- (i)- dans $\text{Nd}_2\text{MgTiO}_6$, la distance moyenne Ti-O égale 1.967 \AA .
- (ii)- la géométrie de l'octaèdre oxygéné exclut la marque d'un effet Jahn-Teller tel qu'on le rencontre habituellement pour les oxydes de cuivre divalent.

Le spectre R.P.E. enregistré à 4.2K et à température ambiante est isotrope (figure II.7.) :

$$g_{\text{iso}} = 2.17 \text{ à } T = 4.2\text{K}$$

ce qui confirme la distribution statistique des ions cuivre et titane dans la structure. En effet, D.J. Reinen (Ref. 8) a clairement démontré que dans l'elpasolite ordonnée $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_6$, le spectre R.P.E. était bien résolu même pour les compositions les plus riches en cuivre en raison des distances cuivre-cuivre importantes 5.60 \AA . Cette évolution est à opposer à celle observée par exemple pour le système $\text{KZn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_3$ où pour les valeurs de x les plus élevées, le spectre R.P.E. devient trop large pour donner une information structurale. Dans le cas étudié, la forme du spectre R.P.E. est sans doute liée à la richesse en Cu^{2+} du matériau mais pourrait être également l'indice d'un effet Jahn-Teller dynamique. Ce point sera discuté au dernier chapitre.

La cristalochimie des oxydes de cuivre monovalent est bien connue : l'ion Cu^+ comporte généralement une coordinance linéaire (Cu_2O , delafossite) avec une distance Cu-O de l'ordre de 1.85 \AA (Réf. 28). Lorsqu'il est introduit dans une cavité large, par exemple l'antiprisme M_1 de $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ou $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$, l'ion se déplace hors du centre de ce site pour donner naissance à deux liaisons courtes Cu-O d'environ 2 \AA (Réf. 29).

Dans $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$, aucune anomalie dans le facteur d'agitation thermique au centre du site octaédrique n'a été décelée, ce qui exclut un déplacement notable de Cu^+ .

Il apparaît donc que l'on pourrait se trouver dans un système où les ions Cu^+ et Cu^{2+} ont en moyenne le même environnement ce qui conduirait à envisager l'existence d'un complexe de transfert de charge de classe II au sens de Robin et Day (Ref. 30).

L'absence de conductivité électronique suppose l'existence de clusters comportant Cu^+ et Cu^{2+} de taille limitée séparés les uns des autres par les groupements TiO_6 . Un modèle de tels clusters sera proposé au dernier chapitre.

	x	y	z	B(\AA^2)
Nd	0.5103(7)	0.5472(4)	0.2503(6)	0.24(6)
Mg	0.5	0	0	0.8(2)
Ti	0	0.5	0	0.5(3)
O(1)	0.196(1)	0.210(1)	-0.0494(9)	0.9(2)
O(2)	0.2852(9)	0.698(1)	-0.042(1)	0.6(2)
O(3)	0.4130(6)	0.9746(4)	0.2559(9)	0.52(9)

Tableau II-8

Tableau II-9: Distances et angles interatomiques dans l'octaèdre Cuivre/Titane

Liaisons	Distances(Å)
CuTi-O1	2,011(x2)
CuTi-O2	1,993(x2)
CuTi-O2	2,039(x2)
O1-O2	2,818(x2)
O1-O2	2,845(x2)
O1-O2	2,851(x2)
O1-O2	2,876(x2)
O2-O2	2,873(x4)

Liaisons	Angles(degrés)
O2-CuTi-O1	90,54
O2-CuTi-O1	89,46
O1-CuTi-O1	180
O1-CuTi-O2	89,49
O1-CuTi-O2	90,51

Tableau II-10 : Distances La-O dans le polyèdre de lanthane

Liaisons	Distances (Å)
La-O1	2.403
La-O1	2.555
La-O1	3.122
La-O1	3.196
La-O2	2.475(x 2)
La-O2	2.650(x 2)
La-O2	2.783(x 2)
La-O2	3.305(x 2)

Tableau II-11 : Distances cation - terre rare

Liaisons	Distances (Å)
CuTi-La	3.258 (x2)
CuTi-La	3.387 (x2)
CuTi-La	3.438 (x2)
CuTi-La	3.585 (x2)

Tableau II-12 : Angles CuTi-O-CuTi et CuTi-O-La

Liaisons	Angles (Degrés)	
	La ₂ CuTiO ₆	LaFeO ₃
CuTi-O1-CuTi	154.8	156.4
CuTi-O2-CuTi	156.8	157.2
CuTi-O1-La	102.0	101.4
CuTi-O1-La	90.2	90.0
CuTi-O2-La	106.2	104.4
CuTi-O2-La	92.6	91.8
CuTi-O2-La	84.3	84.2
CuTi-O2-La	96.8	98.1
CuTi-O2-La	87.0	88.3
CuTi-O2-La	89.6	89.6

B. DIFFRACTION DES ELECTRONS

α- Généralités

1. Particularités de la diffraction des électrons

La théorie géométrique de la diffraction est valable quelle que soit la nature du rayonnement. Elle peut donc être appliquée aux électrons.

Contrairement aux autres rayonnements, les électrons présentent une très forte interaction avec la matière. Cette interaction intense conduit aux conséquences suivantes :

- elle met en défaut les hypothèses fondamentales de la théorie cinématique de la diffraction qui sont :

- 1- l'amplitude incidente est la même pour toutes les mailles du cristal, l'absorption étant négligeable,
- 2- l'onde diffusée n'est pas rediffusée par le cristal : il n'y a pas de diffusion secondaire ou multiple,
- 3- les ondes incidente et diffusée n'ont pas d'interaction mutuelle.

- la théorie cinématique peut néanmoins être appliquée en microscopie électronique dans le cas où l'énergie incidente est très supérieure au potentiel interne du cristal (= 10 eV), et le parcours des électrons dans le cristal très inférieur à leur libre parcours moyen (= distance entre deux interactions successives). C'est le cas des électrons de haute énergie dits électrons rapides (10 à 1000 keV) diffractés par microscopie en transmission sur des préparations minces. Souvent, l'interaction intense de ces électrons avec la matière se traduit par des diffractions multiples. Dans la diffraction multiple, un faisceau diffracté par une famille de plans joue le rôle de faisceau incident secondaire pour une autre famille de plans. L'interprétation de ce phénomène nécessite d'appliquer la théorie dynamique de la diffraction qui tient compte de l'interaction de N ondes dans le cristal. D'autre part, il est très difficile d'interpréter l'intensité diffractée du fait, notamment, de l'absorption.

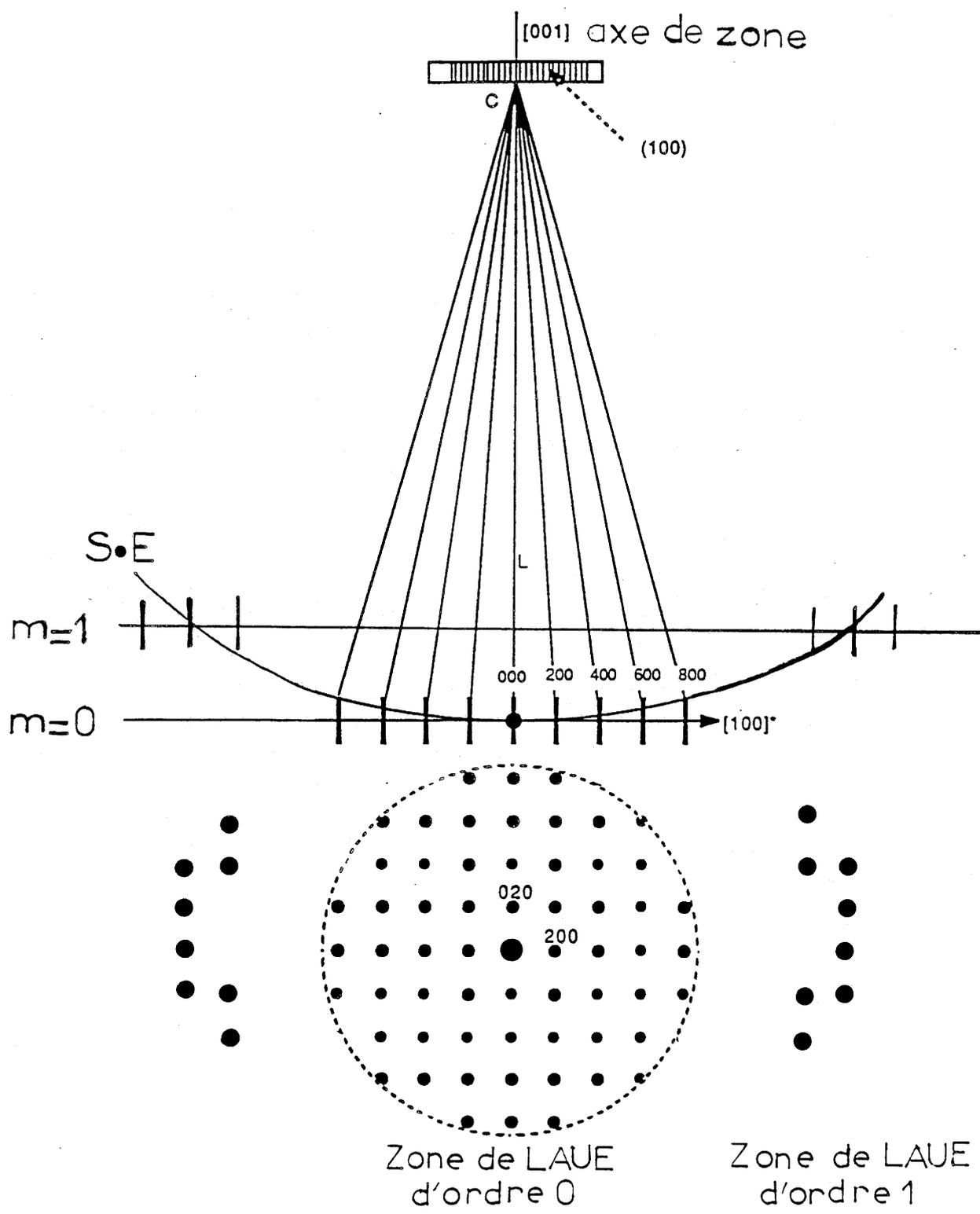


Figure.II.8.-Diffraction électronique suivant une zone $[0\ 0\ 1]$ d'un cristal cubique.

2. Relâchement des conditions de diffraction

Pour un cristal de dimensions infinies, l'équation donnant la valeur de l'amplitude diffractée montre qu'elle s'annule instantanément lorsque le vecteur de diffraction n'est plus un vecteur du réseau réciproque. Par contre, pour un cristal fini, l'intensité diffractée ne s'annule pas immédiatement lorsqu'on s'écarte de la condition de diffraction exacte correspondant à une réflexion hkl. La réflexion reste excitée tant que le vecteur de diffraction est dans un volume entourant le noeud réciproque hkl. Ce volume est appelé le domaine de diffraction, il correspond à un relâchement des conditions de Bragg.

En diffraction électronique par transmission, l'échantillon doit être très mince suivant une direction (cristal de dimension finie suivant cette direction), il y a donc un relâchement important des conditions de diffraction suivant la normale à l'échantillon. Il en résulte, qu'en incidence normale, des domaines de diffraction ayant la forme de fins bâtonnets apparaîtront perpendiculairement à la préparation. Pour qu'il y ait excitation d'une réflexion sélective hkl d'intensité non nulle, il suffit que la sphère de réflexion (sphère d'Ewald) coupe le domaine de diffraction correspondant, sans nécessairement passer par la position exacte du noeud (Fig. II.8.).

β. Diagrammes de diffraction de monocristaux

1. Diagrammes - Zones de Laue

Le diagramme de diffraction est déterminé par l'intersection de l'espace réciproque de diffraction avec la sphère d'Ewald. Lorsque le faisceau incident est parallèle à une rangée [uvw], le diagramme observé reproduit une section plane du réseau réciproque passant par l'origine.

Les réflexions produites par les plans hkl sont telles que :

$$hu + kv + lw = 0 = m$$

Cette équation est la représentation analytique du plan réciproque $(uvw)^*$ passant par l'origine ($m=0$). La rangée $[uvw]$ est appelée "axe de Zone". C'est la rangée commune à tous les plans (hkl) du réseau réel.

Lorsque les plans réciproques $(uvw)^*$ observés sont denses en faisceaux diffractés et d'équidistance $d^*(uvw)$ faible, l'observation des réflexions correspondant à des tâches des plans $(uvw)^*$ pour $m=0$ est quelquefois possible. Les réflexions qui correspondent à $m=0$ forment la zone de Laue d'ordre zéro ; pour $m=1, 2, 3$, ce sont les zones de Laue respectivement d'ordre 1, 2, 3 (figure II.8.).

2. Surstructures

L'interaction intense électrons-matière permet l'observation de faibles réflexions de surstructure plus facilement qu'avec les rayons X.

Une surstructure peut être considérée comme une répartition ordonnée de défauts de composition ou de fautes d'empilement dans une, deux ou trois dimensions de l'espace avec tous les stades intermédiaires entre une répartition désordonnée et une répartition parfaitement ordonnée. Dans les diagrammes de diffraction, l'ordre nouveau se manifeste par l'apparition de maxima de diffusion d'autant plus fins que l'ordre est meilleur. Une surstructure d'ordre n dans une direction du cristal introduit dans la direction correspondante de l'espace réciproque de diffraction une nouvelle périodicité, sous-multiple d'ordre n de la périodicité fondamentale.

3. Applications

a) Détermination des indices d'un axe de zone $[uvw]$

L'identification d'un diagramme de diffraction permet dans un premier temps l'orientation du cristal observé. En pratique, cela revient à rechercher l'axe de zone.

Les indices u, v, w de l'axe de zone (intersection d'au moins deux plans du réseau réel) peuvent être déterminés à partir des indices $h_1 k_1 l_1$ et $h_2 k_2 l_2$ de deux noeuds réciproques (ou réflexions) situés dans le plan $(uvw)^*$ passant par l'origine ($m=0$). Il suffit d'écrire les relations mathématiques qui traduisent que les points $h_1 k_1 l_1$ et $h_2 k_2 l_2$ sont dans le plan réciproque $(uvw)^*$:

$$h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0$$

$$h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0$$

$$\text{soit } u = k_1 l_2 - l_1 k_2 \quad v = l_1 h_2 - h_1 l_2 \quad w = h_1 k_2 - k_1 h_2$$

b) Détermination du réseau réciproque

Pour déterminer le réseau réciproque, il suffit d'obtenir plusieurs diagrammes de diffraction pour divers axes de zone. La meilleure méthode consiste à faire tourner un cristal autour d'une rangée intense d'un plan réciproque $(uvw)^*$. Au cours de la rotation, chaque fois que la sphère d'Ewald coïncide avec un plan réticulaire réciproque, nous observons un nouveau diagramme de diffraction symétrique. A partir de la détermination des indices des axes de zone de chaque diagramme de diffraction et de la mesure des angles de rotation lors du passage d'un diagramme à un autre, il est possible de reconstituer le réseau réciproque.

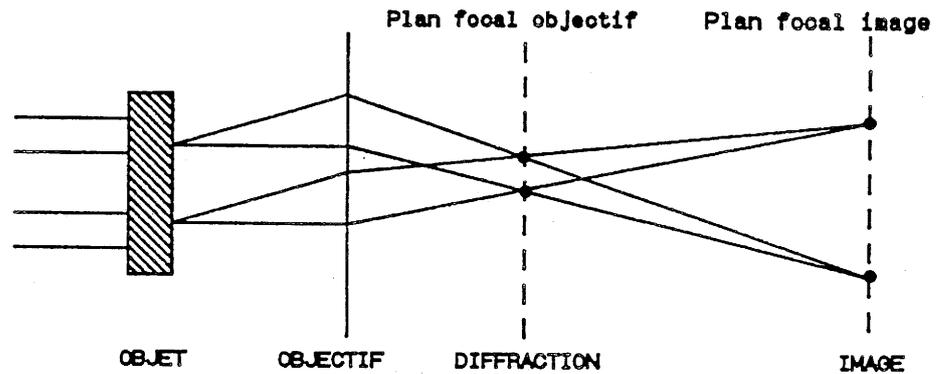
L'obtention de la maille du réseau réel se fait à partir de la maille de base du réseau réciproque en appliquant les relations fondamentales qui définissent les vecteurs de base du réseau réciproque par rapport à ceux du réseau réel.

Remarque : la détermination du groupe d'espace par diffraction électronique est souvent difficile car le phénomène de double diffraction fait apparaître des réflexions normalement interdites par les règles d'extinction du groupe.

γ -Formation de l'image

En microscopie électronique en transmission, on peut utiliser deux modes d'observation : le mode diffraction et le mode image.

Le fonctionnement de la lentille objectif du microscope permet de bien comprendre l'origine de cette double information.



Pour un objet situé en amont de la lentille et éclairé par un faisceau parallèle d'électrons, on recueille dans le plan focal arrière de la lentille, le diagramme de diffraction de l'objet. L'image de l'objet est obtenue dans le plan image conjugué de l'objet par rapport à l'objectif. Pour une lentille idéale, l'amplitude de l'image se confond, au grandissement près, avec l'objet.

Il est aisé d'obtenir sur l'écran ou sur le film photographique l'un de ces deux modes. A l'aide d'une lentille de projection (en réalité plusieurs lentilles), l'information issue de la lentille objectif peut être transmise sur l'écran. Pour observer en mode imagé, il suffit de régler la distance focale de la lentille projection de telle sorte que le conjugué du plan d'observation soit le plan image objectif. Pour le mode diffraction, il faut que le conjugué du plan observation soit le plan focal de l'objectif.

En mode image haute résolution, le contraste est obtenu en introduisant un diaphragme au niveau du plan focal de l'objectif et en sélectionnant le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Pour un cristal périodique sont obtenues des images dites images de franges, dont les distances interfranges sont reliées aux distances réticulaires des faisceaux diffractés choisis pour les former.

δ . Etude par diffraction électronique de la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$

L'étude par diffraction X de la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ a permis son indexation dans le système orthorhombique avec les paramètres cristallins suivants :

$$a = 5.569 \pm 0.001 \text{ \AA} \quad b = 5.600 \pm 0.001 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 7.850 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

L'étude par diffraction électronique a montré que ces paramètres ne permettaient pas de décrire entièrement le réseau. La figure II.9. rassemble quatre diagrammes de diffraction d'un même cristal de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$. Ils ont été obtenus par rotations successives du cristal sous le faisceau d'électrons du microscope. Leur examen fait apparaître l'existence d'un réseau de tâches fortes qui peut être décrit avec les paramètres déterminés par diffraction X. La présence de tâches d'intensité beaucoup plus faible qui s'intercalent dans le réseau des tâches fortes est caractéristique d'une surstructure.

Pour indexer la totalité des tâches de ces diagrammes de diffraction, il est nécessaire de déterminer les paramètres cristallins d'une maille multiple.

Le schéma suivant qui reproduit le diagramme de diffraction (Fig. II.9(a).) montre géométriquement comment la nouvelle maille se déduit de l'ancienne. Cela revient à poser :

$$\begin{aligned} a^{*'} &= 1/2 a^* + 1/2 b^* \\ b^{*'} &= -1/2 a^* + 1/2 b^* \\ c^{*'} &= c^* \end{aligned}$$

où les paramètres $a^{*'}$, $b^{*'}$ et $c^{*'}$ correspondent à la maille multiple et a^* , b^* et c^* correspondent à la maille simple.

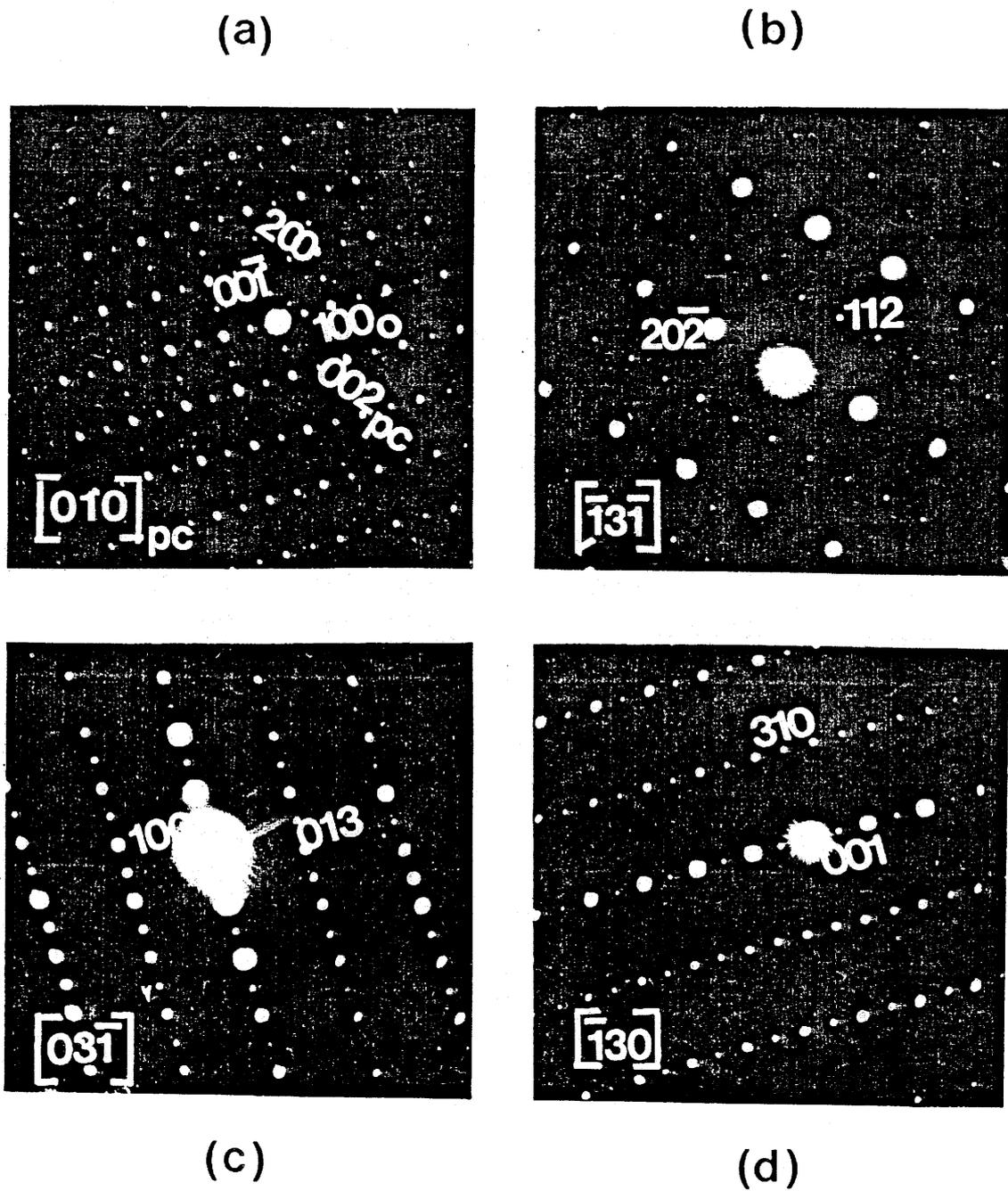


Figure.II.9.-Clichés de diffraction électronique du composé La_2CuTiO_6 s pour différents axes de zones.

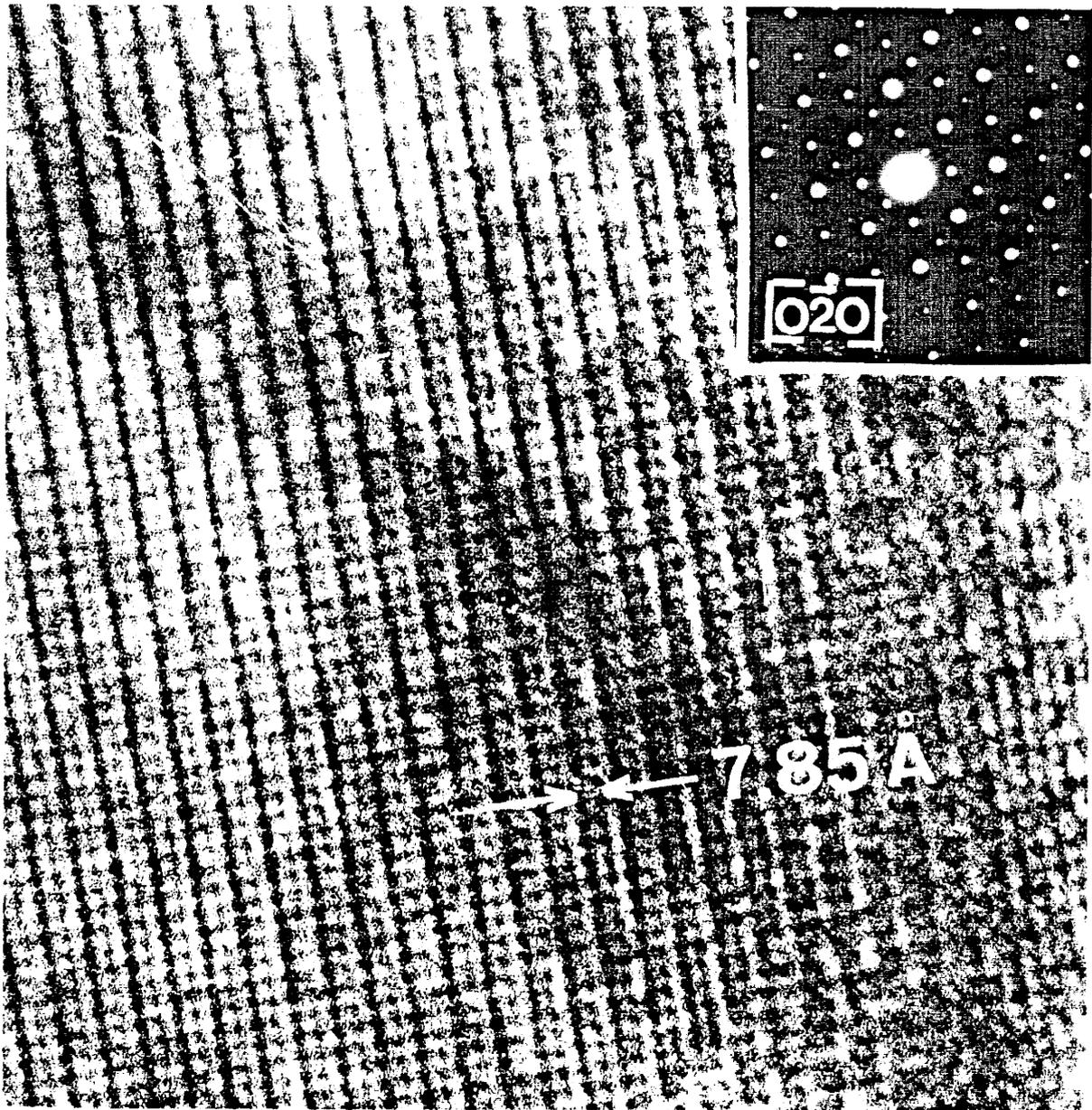


Figure.II.10.-Image d'un microcristal de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

Dans l'espace réel, le passage de la maille orthorhombique à cette nouvelle maille de symétrie monoclinique "pseudocubique" (pc) peut se décrire par l'expression matricielle suivante :

$$(\vec{a}\vec{b}\vec{c})_{pc} = (\vec{a}\vec{b}\vec{c})_o \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{d'où : } \vec{a}_{pc} = \vec{a}_o + \vec{b}_o ; \vec{b}_{pc} = -\vec{a}_o + \vec{b}_o \text{ et } \vec{c}_{pc} = \vec{c}_o$$

La valeur des paramètres de cette nouvelle maille se déduit des relations précédentes :

- les longueurs sont les normes des vecteurs de base \vec{a}_{pc} , \vec{b}_{pc} et \vec{c}_{pc} ,
- l'angle γ correspond à l'angle supplémentaire de celui que font entre elles les directions $[110]^*_o$ et $[\bar{1}\bar{1}0]^*_o$ (cf. schéma).

Ainsi, les paramètres de la maille multiple pseudocubique sont :

$$a = 7.898 \pm 0.001 \text{ \AA} ; b = 7.898 \pm 0.001 \text{ \AA} ; c = 7.850 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

et $\gamma = 90.32^\circ$

La figure II.10. est l'image du réseau réel obtenu à partir du diagramme de diffraction dont l'axe de zone est $[0\bar{2}0]$. A l'instar de toutes les autres images prises sur ce matériau, elle présente une très grande homogénéité et une absence totale de défauts.

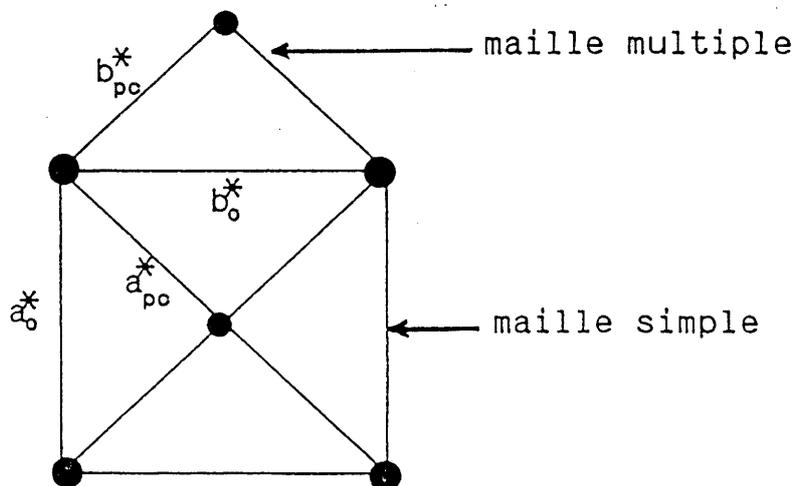


Tableau A :Spectre de diffraction de la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{5.625}$

$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	I/I_0	h k l
3.94	3.95	14	1 1 0
3.92	3.93	9	0 0 2
3.522	3.528	5	1 1 1
2.805	2.800	13	0 2 0
2.780	2.784	100	1 1 2/2 0 0
2.637	2.637	2	0 2 1
2.374	2.376	1	2 1 1
2.281	2.280	8	0 2 2
2.269	2.271	11	2 0 2
2.181	2.181	1	1 1 3
2.108	2.110	1	1 2 2/2 1 2
1.974	1.974	13	2 2 0
1.960	1.963	7	0 0 4
1.914	1.915	3	2 2 1
1.756	1.758	3	1 1 4
1.730	1.727	2	1 3 1
1.607	1.607	20	0 2 4
1.603	1.604	14	2 0 4
1.468	1.466	1	1 3 3
1.393	1.392	7	2 2 4

Tableau B : Spectre de diffraction de la phase Nd₂CuTiO_{5.625}

d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	h k l
3.96	3.96	1 1 0
3.82	3.82	0 0 2
3.514	3.515	1 1 1
2.865	2.866	0 2 0
2.748	2.749	1 1 2/2 0 0
2.683	2.684	0 2 1
2.293	2.293	0 2 2
2.225	2.225	2 0 2
2.141	2.142	1 1 3
1.980	1.980	2 2 0/0 0 4
1.910	1.910	2 2 1
1.754	1.756	1 3 1
1.586	1.590	0 2 4
1.581	1.583	2 0 4
1.565	1.563	2 2 3
1.471	1.472	1 3 3

Tableau C : Spectre de diffraction de la phase $Gd_2CuTiO_{5.625}$

$d_{obs.}(\text{\AA})$	$d_{calc.}(\text{\AA})$	h k l
3.92	3.92	1 1 0
3,76	3.76	0 0 2
3.478	3.476	1 1 1
2.874	2.873	0 2 0
2.712	2.713	1 1 2/2 0 0
2.682	2.684	0 2 1
2.285	2.282	0 2 2
2.184	2.182	2 0 2
2.113	2.111	1 1 3
1.961	1.960	2 2 0/0 0 4
1.897	1.897	2 2 1
1.755	1.754	1 3 1
1.574	1.572	0 2 4
1.554	1.554	2 0 4
1.539	1.544	2 2 3
1.464	1.464	1 3 3

L'étude des phases $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ trouvait son prolongement évident dans des tentatives de variation du rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ par remplacement d'une partie de plus en plus importante d'ions Terres rares par un ion alcalino-terreux. Les mesures magnétiques ayant un rôle déterminant dans l'évaluation du taux de cuivre divalent, seules les phases comportant le lanthane ont été élaborées, les autres Terres rares (yttrium et lutetium exceptés) pouvant apporter une contribution paramagnétique masquant celle des ions cuivre.

La phase $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuTiO}_{6-\delta}$ existe pour $0 \leq x \leq 0.5$. La substitution du lanthane par le baryum est possible pour des taux plus importants jusqu'à $x = 1$. Dans un but de simplification, les résultats obtenus seront décrits en détail pour les composés : $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ ($x = 0.25$) ; $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ ($x = 0.5$) et $\text{LaBaCuTiO}_{6-\delta}$ ($x = 1$).

CHAPITRE II

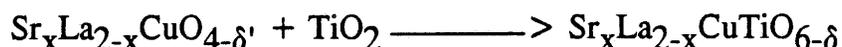
LES COMPOSES DE SUBSTITUTION



I. ELABORATION DES MATERIAUX

1. Les composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuTiO}_{6-\delta}$

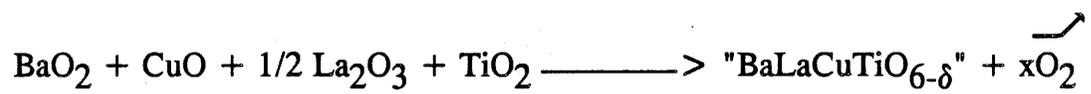
Les composés correspondant à $x = 0.25$ et $x = 0.5$ ont été obtenus par action de l'oxyde de titane TiO_2 sur l'oxyde mixte de cuivre, de strontium et de lanthane, de type $\text{K}_2\text{NiF}_4 : \text{Sr}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$. Le mélange de ces oxydes est porté à la température de 1100°C , à l'air pendant 48 heures. Après broyage, un recuit d'environ deux heures à cette même température est nécessaire pour éliminer les dernières traces des produits de départ. Le schéma réactionnel peut s'écrire :



Les produits obtenus sont de couleur noire.

2. Le composé $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$

La préparation de ce composé diffère un peu dans la mesure où les produits de départ sont ici tous des oxydes simples de baryum BaO , de lanthane La_2O_3 , de cuivre CuO et de titane TiO_2 . Par ailleurs, la température de réaction est légèrement inférieure aux précédentes ; en effet, le mélange de ces oxydes est traité d'abord à 900°C pendant 15 heures, et est ensuite recuit à 950°C pendant le même temps. Aucune trace des produits de départ ne subsiste alors. Cette réaction peut s'écrire :



Le produit obtenu est de couleur noire.

II. DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION DU CUIVRE

Pour tous ces matériaux, deux systèmes de valences mixtes pouvaient être envisagés $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$. Les pertes de poids enregistrées lors des préparations entre 1.5 et 3% impliqueraient très probablement le deuxième système.

Le taux en Cu^{2+} a été déterminé par la méthode décrite au chapitre précédent. Pour les deux composés au strontium, le taux de cuivre divalent par rapport à la totalité du cuivre a été trouvé égal à $25\% \pm 2\%$. Pour $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$, il est un peu plus faible et égal à 22%.

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités magnétiques molaires sont représentées aux figures II.11., II.12. et II.13. Les courbes présentent la même allure que celle décrite dans le cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et peuvent être paramétrées par les équations suivantes :

$$\chi_{\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}} = \frac{0.0979}{T} + 235 \times 10^{-6} \text{ uem CGS}$$

$$\chi_{\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}} = \frac{0.0982}{T} + 250 \times 10^{-6} \text{ uem CGS}$$

$$\chi_{\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}} = \frac{0.078}{T} + 216 \times 10^{-6} \text{ uem CGS}$$

En partant de la valeur théorique de la constante de Curie calculée pour la seule contribution du spin pour un ion Cu^{2+} , il apparaît un très bon recouplement entre les taux de Cu^{2+} donnés par l'analyse chimique et ceux déduits des mesures magnétiques :

$1/X_m$ (u.e.m. C.G.S.)

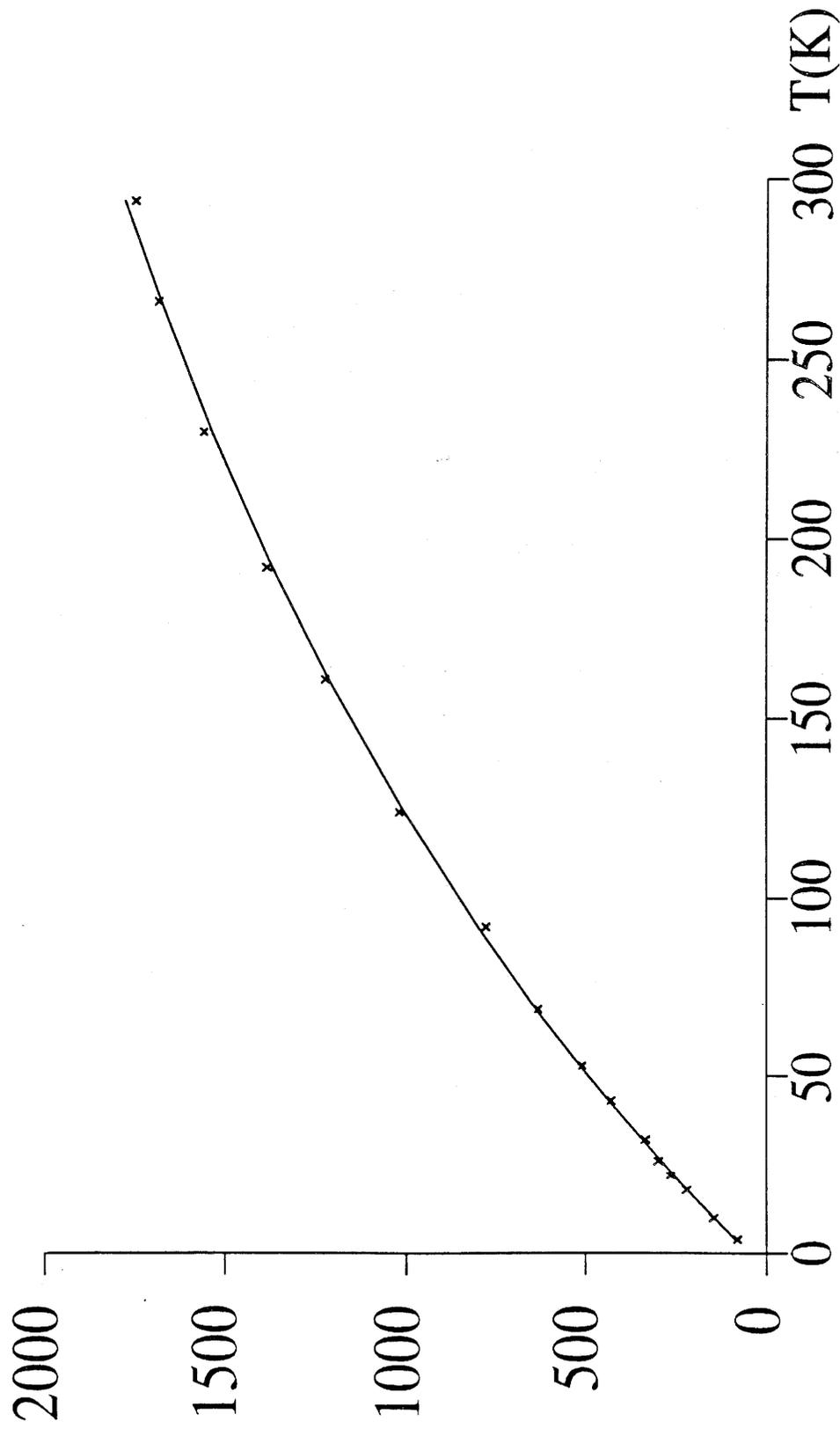


Figure.II.11.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Sr_{0.25}La_{1.75}CuTiO_{6-\delta}$.

$1/X_m$ (u.e.m. C.G.S.)

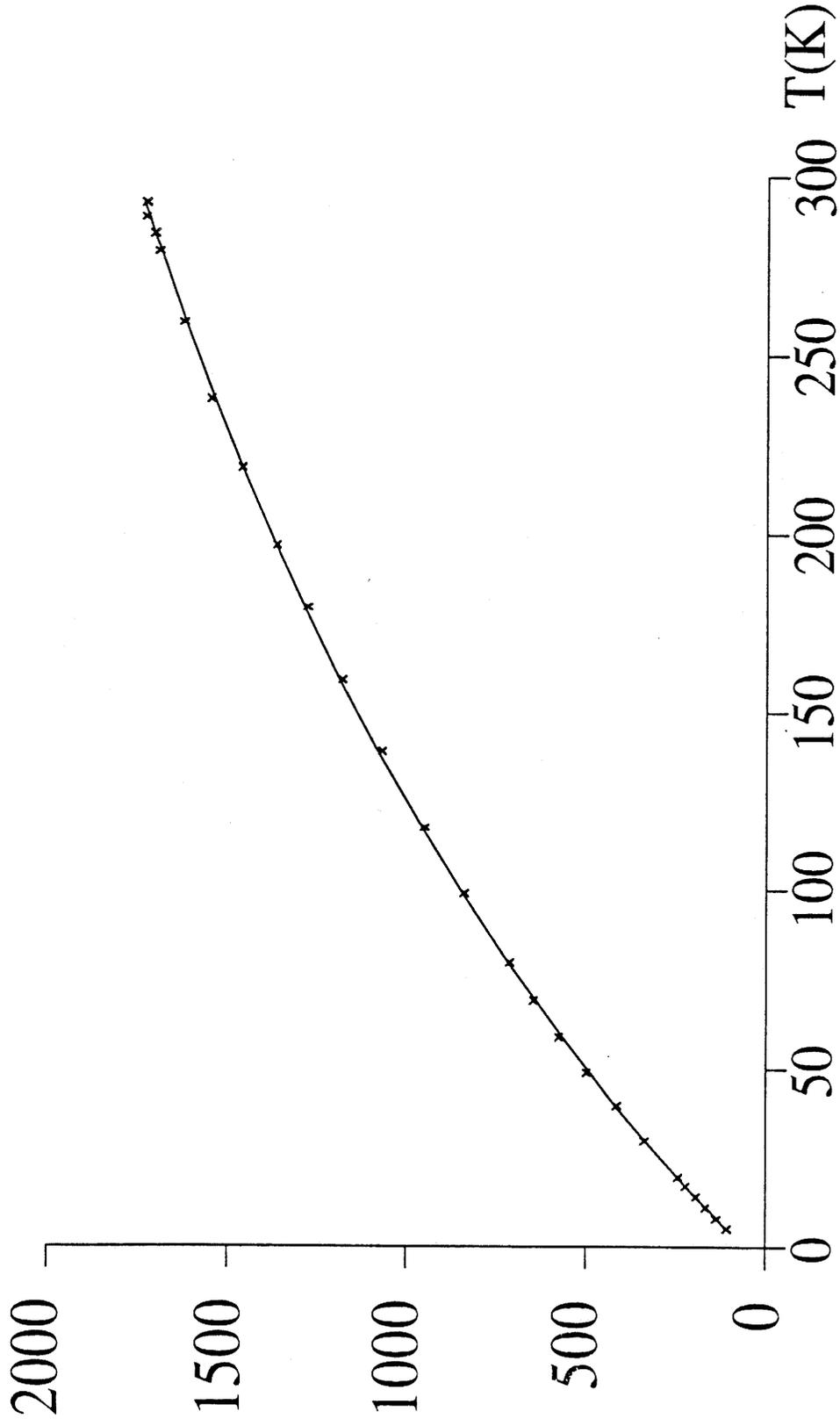


Figure.II.12.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Sr_{0.50}La_{1.50}CuTiO_{6-8}$.

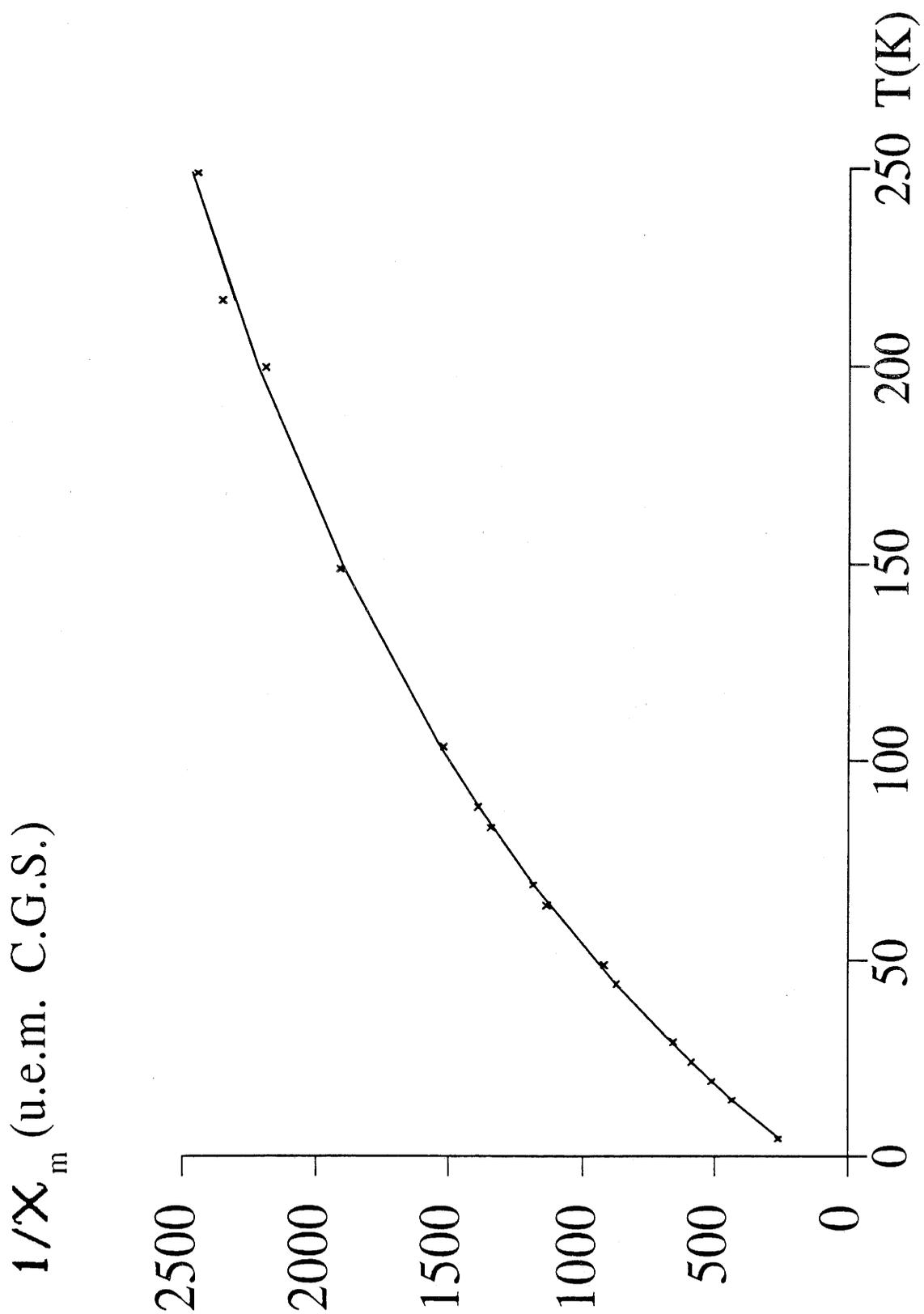
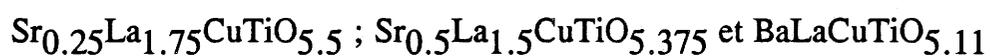


Figure.II.13.- Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de BaLaCuTiO_{6-δ}.

Tableau II-13

Composé	Analyse chimique	Mesures magnétiques
$\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$	25%	25%
$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$	25%	25%
$\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$	22%	21%

La formule chimique de ces trois composés peut donc formellement s'écrire :



Comme dans le cas précédent, il a été vérifié par R.P.E. l'absence d'ions Ti^{3+} .

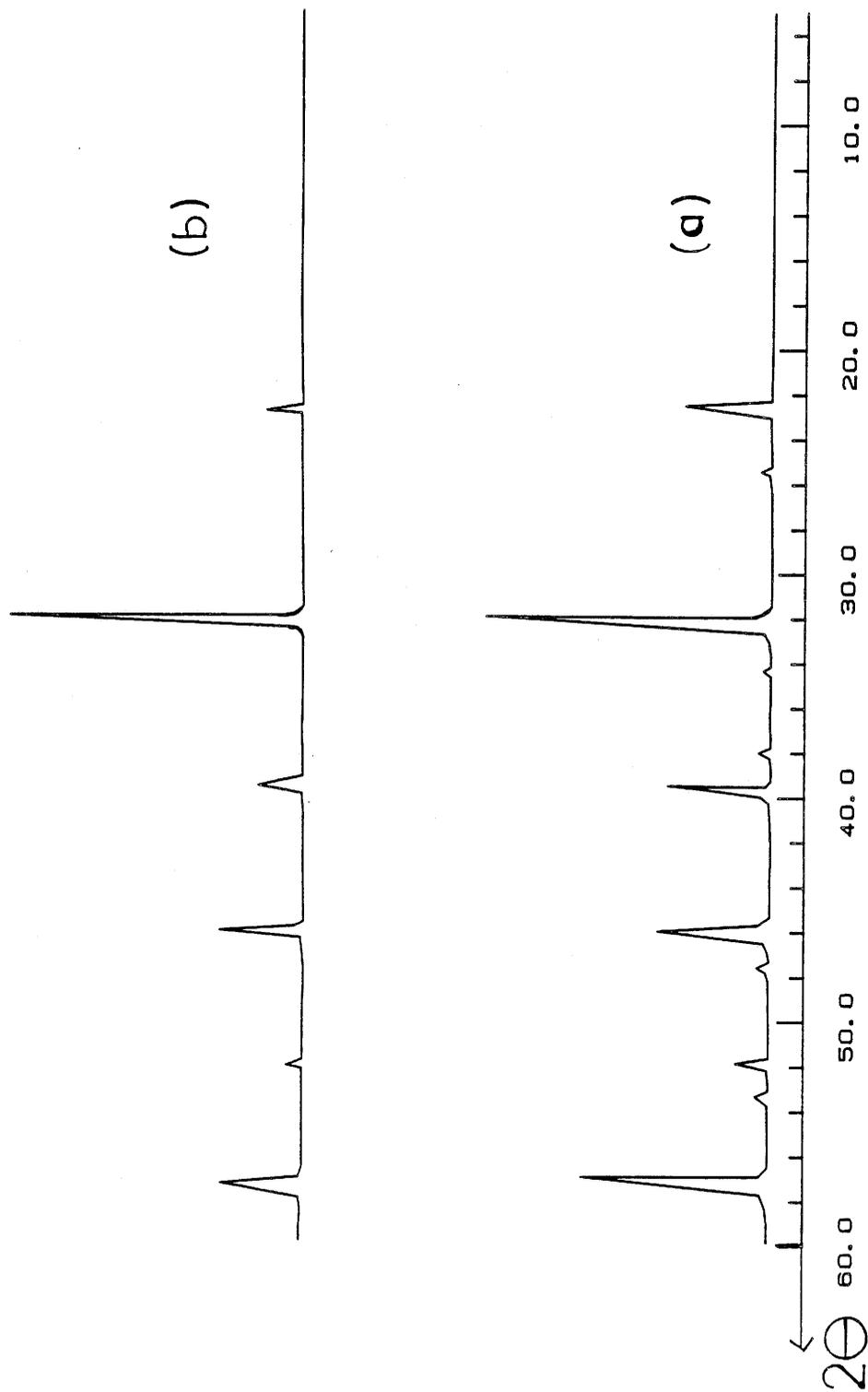


Figure.II.14.-Spectres R.X. des phases $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ (a) et $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ (b).

III. ANALYSE CRISTALLOCHIMIQUE

A. DIFFRACTION DES RAYONS X

1. Les composés $Sr_{0.25}La_{1.75}CuTiO_{5.5}$ et $Sr_{0.5}La_{1.5}CuTiO_{5.375}$

a) Analyse radiocristallographique

Ces deux composés cristallisent dans le système quadratique. Les paramètres de maille sont les suivants :

Tableau II-14

Composé	$a(\text{Å}) \pm 0.001$	$c(\text{Å}) \pm 0.001$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$	$c/2$
$Sr_{0.25}La_{1.75}CuTiO_{6-\delta}$	5.579	7.870	3.945	3.935
$Sr_{0.5}La_{1.5}CuTiO_{6-\delta}$	5.554	7.854	3.927	3.927

En fait, ces mailles présentent une symétrie de plus en plus proche de la symétrie cubique comme le montre le tableau précédent.

Les spectres R.X illustrent parfaitement cette tendance (Fig. II.14.). Dans le cas du composé $Sr_{0.5}La_{1.5}CuTiO_{5.375}$, la distorsion quadratique n'a pu être décelée que grâce à l'éclatement de certaines raies situées aux très grands angles (Fig. II.15.).

Les indexations des raies du diffractogramme de poudre sont données en annexe à la fin de ce chapitre (Tableaux D et E).

Les densités observées et calculées confirment le nombre de motifs par maille ($Z=2$). Les densités mesurées permettent également une bonne estimation du taux de sites lacunaires (Tableau II-15).

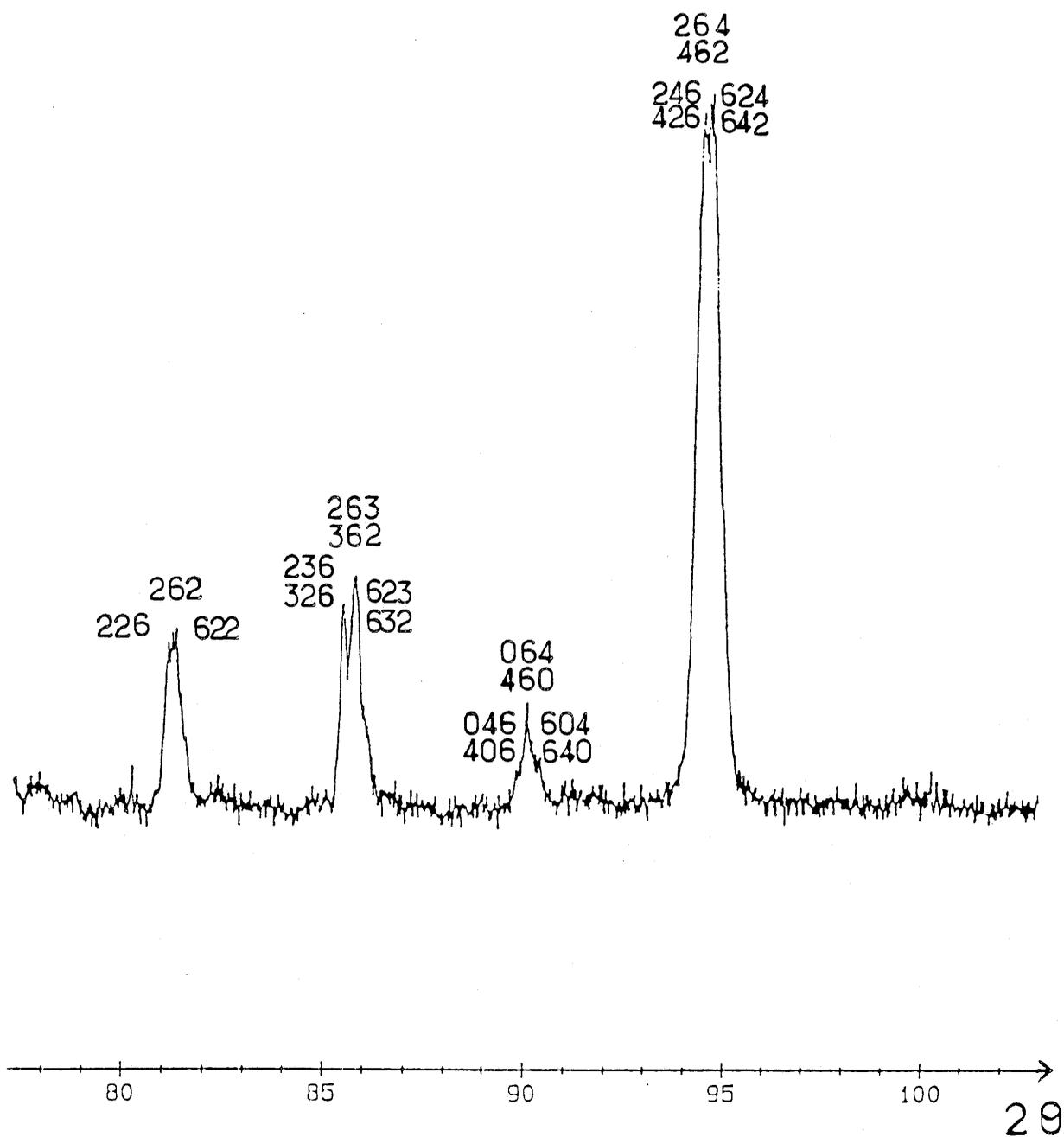


Figure.II.15.-Mise en évidence du dédoublement de certaines raies du spectre R.X. de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

Tableau II-15

Composé	"Sr _{0.25} La _{1.75} CuTiO _{6-δ} "	"Sr _{0.5} La _{1.5} CuTiO _{6-δ} "
Densité théorique correspondant à une formule en O ₆ (g/cm ³)	6.405	6.438
Densité théorique correspondant à la formule donnée par l'analyse chimique (g/cm ³)	6.296	6.163
Densité mesurée (g/cm ³)	6.286±0.07	6.180±0.07

Les valeurs des paramètres permettent d'estimer le facteur de Goldschmidt en supposant les taux de Cu²⁺ donnés par l'analyse chimique (Tableau II-16).

Tableau II-16

Composé	t
Sr _{0.25} La _{1.75} CuTiO _{5.5}	0.95
Sr _{0.5} La _{1.5} CuTiO _{5.375}	0.96

Les règles d'existence relevées sur les diffractogrammes de poudre restent compatibles avec le groupe d'espace Pbnm, choisi pour effectuer le calcul d'intensité, dans le cas d'une indexation dans le système orthorhombique équivalent (a≠b, c).

b) Affinement des structures par la méthode Rietveld

Ce calcul a été rendu possible en différenciant les paramètres a et b d'un millièbre d'Angström.

α- Le composé Sr_{0.25}La_{1.75}CuTiO_{6-δ}

Les positions atomiques de départ prises dans ce cas sont celles obtenues pour La₂CuTiO_{6-δ}.

Diffractomètre	Philips PW1820
Longueur d'onde	λ K α Cu
Intervalle 2θ ; pas (°)	10-110 ; 0.02
Programme de calcul	DBW.2S (Wiles & Young , 1981) Ref.9
Groupe d'espace	Pbnm
Z	2
a(Å)	5.578(2)
b(Å)	5.579(2)
c(Å)	7.870(3)
V(Å ³)	244.91(1)
Nbre de réflexions	166
Nbre de paramètres affinés	27
Fonction de profil	Pseudo-Voigt(PV) (PV= η L+(1- η)G)
Correction du bruit de fond	Fonction polynômiale
Fonction de largeur à mi-hauteur	Loi de Caglioti $H^2=Utg^2\theta+Vtg\theta+W$
$R_p=\frac{\sum y_i - y_{ci} }{\sum y_i}$	0.0451
$R_{wp}=\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}^{1/2}$	0.0590
$R_I=\frac{\sum I_0 - I_c }{\sum I_0}$	0.0379

Tableau II-17

Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	f
La/Sr	4c	0.0025(09)	0.0276(01)	0.25	0.10(2)	2
Cu/Ti	4b	0.5	0	0	-0.07(3)	1
O(1)	4c	0.9022(32)	0.4957(16)	0.25	-0.9(2)	1.979
O(2)	8d	0.2802(29)	0.2832(28)	0.0253(15)	-0.9(2)	4

Tableau II-18

Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	f
La/Sr	4c	0.0040(07)	0.0268(02)	0.25	0.5	2
Cu/Ti	4b	0.5	0	0	0.5	1
O(1)	4c	0.9263(49)	0.4950(24)	0.25	1	1.5
O(2)	8d	0.2736(39)	0.2774(37)	0.0262(20)	1	4

Tableau II-19

Deux méthodes de calcul ont été envisagées :

- La première consistait à libérer les valeurs des facteurs d'agitation "B" et des facteurs d'occupation "f" des oxygènes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II-18.

Le facteur de reliabilité de Bragg obtenu ainsi pour 166 réflexions comprises entre 10 et 110° est de 3.8%. Cependant, il faut noter que :

- les facteurs d'occupation obtenus pour les oxygènes O(1) et O(2) sont respectivement de l'ordre de 2 et 4, ce qui est en désaccord avec l'existence de lacunes d'oxygène.

- certains facteurs d'agitation obtenus sont négatifs ce qui n'a pas de signification physique. Cette solution n'était donc pas satisfaisante.

- Une deuxième méthode de calcul a été envisagée qui consistait à fixer les paramètres B à des valeurs voisines de celles obtenues pour $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$, et les facteurs d'occupation des atomes d'oxygène aux valeurs déduites des différents dosages chimiques tout en faisant l'hypothèse que les lacunes d'oxygène soient exclusivement en position O(1) comme dans le cas de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$. Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le Tableau II-19.

Dans ce cas, le facteur de reliabilité de Bragg se trouve légèrement augmenté et atteint la valeur de 7.4%.

Le Tableau II-20 montre que les positions atomiques calculées par les deux méthodes sont très voisines.

Tableau II-20

Atomes		x	y	z
La/Sr	1ère méthode	0.0025(09)	0.0276(01)	0.25
	2ème méthode	0.0040(07)	0.0268(02)	
O(1)	1ère méthode	0.9022(32)	0.4957(16)	0.25
	2ème méthode	0.9263(49)	0.4950(24)	
O(2)	1ère méthode	0.2802(29)	0.2832(28)	0.0253(15)
	2ème méthode	0.2736(39)	0.2774(37)	0.0262(20)

L'hypothèse structurale de départ est donc valable pour décrire ce composé.

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus pour $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ (Tableau II-6), nous constatons que seuls les sites de la Terre rare (La/Sr) présentent un écart notable en ce qui concerne les positions atomiques.

Les spectres R.X. théorique et calculé par la deuxième méthode, ainsi que la fonction différence sont représentés sur la figure II.16.

Les distances interatomiques ainsi que les angles entre les différentes liaisons obtenus par cette méthode sont reportés dans les Tableaux II-21, II-22, II-23 et II-24.

β - Le composé $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$

Comme dans le cas précédent, deux méthodes de calcul ont été envisagées :

- Le premier calcul a été effectué dans le cadre des hypothèses de la deuxième méthode précédente mais en tenant compte du taux de lacunes d'oxygène déterminé par analyse chimique. Le Tableau II-26 présente les résultats obtenus.

Le facteur de reliabilité de Bragg ainsi obtenu pour 165 réflexions comprises entre 5 et 110° est de 5.62%.

- Dans les mêmes conditions, mais en libérant les facteurs d'agitation, les résultats obtenus sont à peu près identiques (Tableau II-27).

Le facteur de reliabilité de Bragg obtenu dans ce cas est très voisin du précédent et est égal à 5.68%.

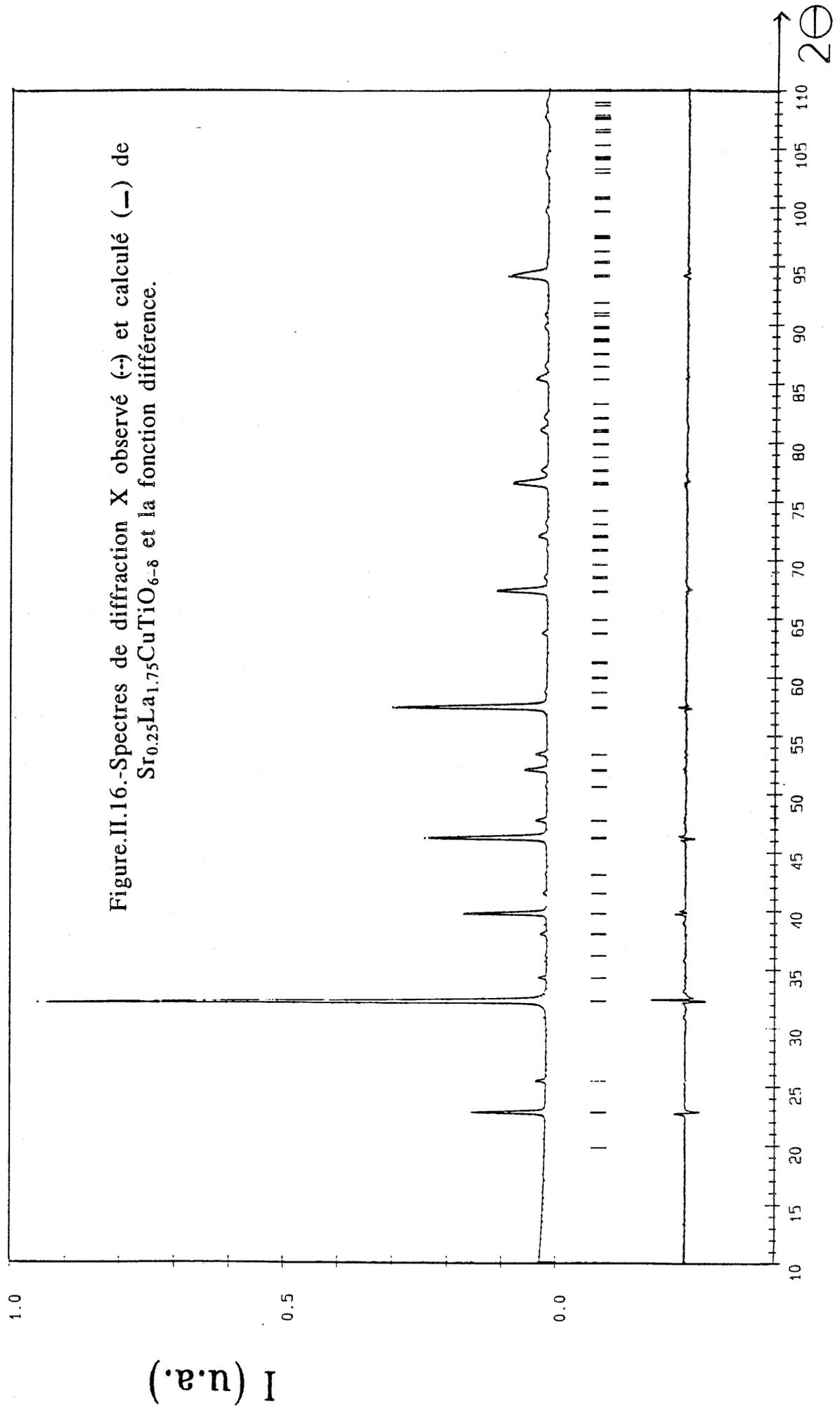


Figure.II.16.-Spectres de diffraction X observé (---) et calculé (—) de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-8}$ et la fonction différence.

Tableau II-21 : Distances et angles interatomiques dans l'octaèdre Cuivre/Titane

Liaisons	Distances(Å)
CuTi-O1	2,042(x2)
CuTi-O2	1,986(x2)
CuTi-O2	2,010(x2)
O1-O2	2,693(x2)
O1-O2	2,753(x2)
O1-O2	2,973(x2)
O1-O2	2,996(x2)
O2-O2	2,842(x4)

Liaisons	Angles(degrés)
O2-CuTi-O1	96,12
O2-CuTi-O1	83,88
O1-CuTi-O1	180
O1-CuTi-O2	85,60
O1-CuTi-O2	94,40

Tableau II-22 : Distances LaSr-O dans le polyèdre de lanthane

Liaisons	Distances (Å)
LaSr-O1	2.265
LaSr-O1	2.671
LaSr-O1	3.020
LaSr-O1	3.326
LaSr-O2	2.541(x2)
LaSr-O2	2.710(x2)
LaSr-O2	2.750(x2)
LaSr-O2	3.192(x2)

Tableau II-23 : Distances cation - terre rare

Liaisons	Distances (Å)
CuTi-LaSr	3.289 (x2)
CuTi-LaSr	3.406 (x2)
CuTi-LaSr	3.428 (x2)
CuTi-LaSr	3.540 (x2)

Tableau II-24 : Angles CuTi-O-CuTi et CuTi-O-LaSr

Liaisons	Angles (Degrés)	
	$\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{5.5}$	LaFeO_3
CuTi-O1-CuTi	149.0	156.4
CuTi-O2-CuTi	161.6	157.2
CuTi-O1-LaSr	105.4	101.4
CuTi-O1-LaSr	87.5	90.0
CuTi-O2-LaSr	101.5	104.4
CuTi-O2-LaSr	92.5	91.8
CuTi-O2-LaSr	86.4	84.2
CuTi-O2-LaSr	96.8	98.1
CuTi-O2-LaSr	87.0	88.3
CuTi-O2-LaSr	90.0	89.6

Diffractomètre	Philips PW1820
Longueur d'onde	λ K α Cu
Intervalle 2θ ; pas ($^\circ$)	5-110 ; 0.02
Programme de calcul	DBW.2S (Wiles & Young , 1981) Ref.9
Groupe d'espace	Pbnm
Z	2
a(Å)	5.554(1)
b(Å)	5.555(1)
c(Å)	7.854(4)
V(Å^3)	242.31(5)
Nbre de réflexions	165
Nbre de paramètres affinés	23
Fonction de profil	Pseudo-Voigt(PV) (PV= η L+(1- η)G)
Correction du bruit de fond	Fonction polynômiale
Fonction de largeur à mi-hauteur	Loi de Caglioti $H^2=Utg^2\theta+Vtg\theta+W$
$R_p=\frac{\sum y_i - y_{ci} }{\sum y_i}$	0.0512
$R_{wp}=\frac{[\sum w_i(y_i - y_{ci})^2]^{1/2}}{[\sum w_i y_i^2]^{1/2}}$	0.0718
$R_I=\frac{\sum I_0 - I_c }{\sum I_0}$	0.0562

Tableau II.25

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	f
La/Sr	4c	-0.0058(05)	0.0102(04)	0.25	0.5	2
Cu/Ti	4b	0.5	0	0	0.5	1
O(1)	4c	0.9839(118)	0.4976(46)	0.25	1	1.375
O(2)	8d	0.2575(66)	0.2536(70)	0.0354(15)	1	4

Tableau II-26

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	f
La/Sr	4c	-0.0041(10)	0.0096(04)	0.25	0.61(3)	2
Cu/Ti	4b	0.5	0	0	0.19(4)	1
O(1)	4c	0.9712(108)	0.4960(48)	0.25	0.4(2)	1.375
O(2)	8d	0.2593(63)	0.2542(67)	0.0382(16)	0.4(2)	4

Tableau II-27

Plusieurs essais d'affinement visant à placer les lacunes d'oxygènes en position O(2) ou à les répartir entre les deux positions O(1) et O(2) ont abouti à une augmentation significative de ces facteurs de reliabilité.

L'aspect le plus intéressant de ces résultats réside dans le fait que pour ce composé, les positions atomiques du lanthane et des oxygènes tendent à se rapprocher très progressivement des positions idéales de la perovskite cubique qui seront atteintes, comme nous le verrons au paragraphe suivant, pour $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$.

Les Tableaux II-28, II-29, II-30 et II-31 présentent les principales distances et angles interatomiques.

A titre d'exemple, les spectres R.X. théorique et calculé avec la première méthode, ainsi que la fonction différence sont représentés sur la figure II.17.

2. Le composé "BaLaCuTiO_{6-δ}"

Ce composé cristallise dans le système cubique avec un paramètre : $a = 3.942 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Le spectre de rayons X est représenté sur la figure II.18.

Cette évolution est cohérente avec l'augmentation du facteur de Goldschmidt qui atteint la valeur de 0.98.

Les distances interréticulaires ainsi que leur indexation sont regroupées au Tableau F à la fin de ce chapitre. Toutes les raies d'indexation possible d'un système cubique simple ont été identifiées. L'absence d'extinction systématique suppose le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

Les intensités calculées des raies du spectre de poudre ont été comparées aux intensités mesurées à l'aide du programme CMINT mis au point au laboratoire par B. Lestienne et R. Von der Mühl.

Son principe est le suivant : un spectre hypothétique est calculé à partir des éventuelles positions atomiques, des facteurs de diffusion atomique et de la symétrie cristalline.

Tableau II-28 : Distances et angles interatomiques dans l'octaèdre Cuivre/Titane

Liaisons	Distances(Å)
CuTi-O1	1,966(x2)
CuTi-O2	1,968(x2)
CuTi-O2	1,999(x2)
O1-O2	2,631(x2)
O1-O2	2,643(x2)
O1-O2	2,924(x2)
O1-O2	2,955(x2)
O2-O2	2,832(x4)

Liaisons	Angles(degrés)
O2-CuTi-O1	96,03
O2-CuTi-O1	83,97
O1-CuTi-O1	180
O1-CuTi-O2	83,62
O1-CuTi-O2	96,38

Tableau II-29 : Distances LaSr-O dans le polyèdre de lanthane

Liaisons	Distances (Å)
LaSr-O1	2.656
LaSr-O1	2.707
LaSr-O1	2.847
LaSr-O1	~ ~
LaSr-O2	2.603 (x2)
LaSr-O2	2.609 (x2)
LaSr-O2	2.911 (x2)
LaSr-O2	3.021 (x2)

Tableau II-30 : Distances cation - terre rare

Liaisons	Distances (Å)
CuTi-LaSr	3.355 (x2)
CuTi-LaSr	3.375 (x2)
CuTi-LaSr	3.428 (x2)
CuTi-LaSr	3.447 (x2)

Tableau II-31 : Angles CuTi-O-CuTi et CuTi-O-LaSr

Liaisons	Angles (Degrés)	
	$\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{CuTiO}_{5,37}$	LaFeO_3
CuTi-O1-CuTi	174,7	156.4
CuTi-O2-CuTi	163,7	157.2
CuTi-O1-LaSr	92,6	101.4
CuTi-O1-LaSr	90,3	90.0
CuTi-O2-LaSr	96,9	104.4
CuTi-O2-LaSr	92,5	91.8
CuTi-O2-LaSr	84,5	84.2
CuTi-O2-LaSr	95,4	98.1
CuTi-O2-LaSr	84,7	88.3
CuTi-O2-LaSr	92,5	89.6

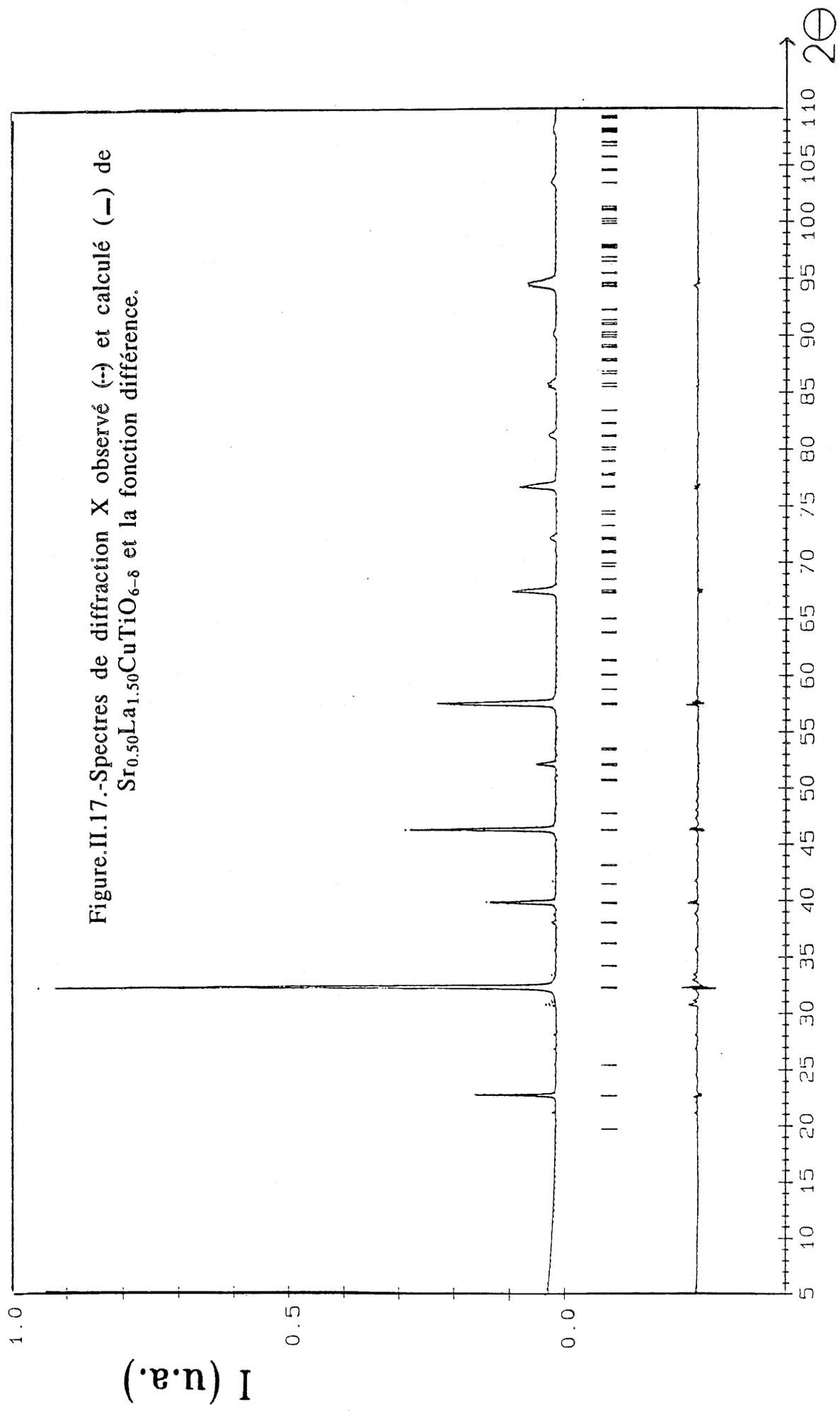


Figure.II.17.-Spectres de diffraction X observé (---) et calculé (—) de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-s}$ et la fonction différence.

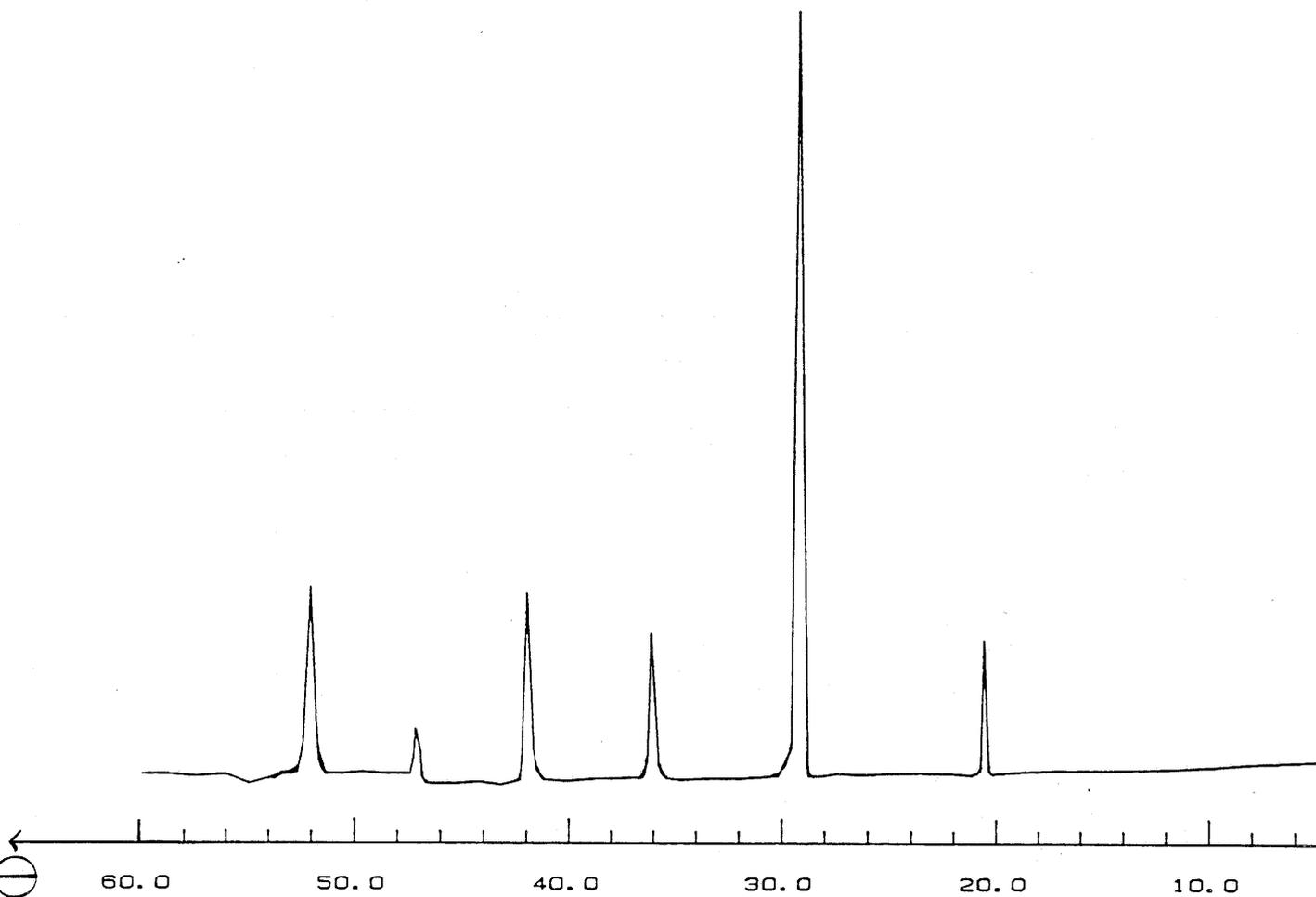


Figure.II.18.-Spectre R.X. de $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$.

Partant de cette hypothèse structurale (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) et en prenant les positions atomiques suivantes pour les différents atomes (Tableau II-32), nous avons obtenu un spectre théorique identique au spectre expérimental (Tableau II-33).

Tableau II-32

Atomes	Site	x	y	z
Ba/La	1 a	0	0	0
Cu/Ti	1 b	0.5	0.5	0.5
O	3 c	0	0.5	0.5

Tableau II-33

d(Å)	h k l	I/I ₀ obs.	I/I ₀ calc.
3.9425	1 0 0	14	16
2.7896	1 1 0	100	100
2.2772	1 1 1	19	19
1.9708	2 0 0	32	31
1.7634	2 1 0	8	7
1.6098	2 1 1	36	35
1.3939	2 2 0	15	16

La comparaison point par point de ces deux spectres donne un facteur de fiabilité de 2.7%. Ce résultat confirme donc l'hypothèse structurale de départ. Toutefois, l'importance du facteur de diffusion atomique du lanthane et surtout du baryum empêchait tout affinement quant à la teneur en oxygène de ce matériau. Néanmoins, les mesures de densité confirment le caractère fortement lacunaire de ce composé. En effet, la densité mesurée est de l'ordre de

grandeur de celle calculée pour le taux de lacunes donné par les analyses chimique et magnétique (Tableau II-34).

Tableau II-34

Composé	Densité mesurée (g/cm ³)	Densité théorique pour une formule en O ₆ (g/cm ³)	Densité théorique pour une formule en O _{5.11} (g/cm ³)
BaLaCuTiO _{6-δ}	6.257 ± 0.07	6.56	6.34

3. Conclusions

L'ensemble de ces résultats montre une nette élévation de symétrie au fur et à mesure de la substitution du lanthane par le strontium puis par le baryum. En faisant abstraction de la position des lacunes d'oxygène, l'environnement des ions lanthane et baryum tend alors vers 12 alors que les ions de transition occupent des octaèdres de plus en plus réguliers.

Cette substitution lanthane-alcalinoterreux s'accompagne par ailleurs :

- d'une augmentation progressive du taux de lacunes d'oxygène qui atteint une valeur importante pour le composé au baryum,
- d'un rapport cationique Cu⁺/Cu²⁺ à peu près constant est voisin de 3.

B. ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DES PHASES Sr_{0.25}La_{1.75}CuTiO_{6-δ} ET Sr_{0.5}La_{1.5}CuTiO_{6-δ}

L'étude par diffraction des rayons X a montré que ces composés cristallisent dans un système quadratique avec les paramètres cristallins suivants :

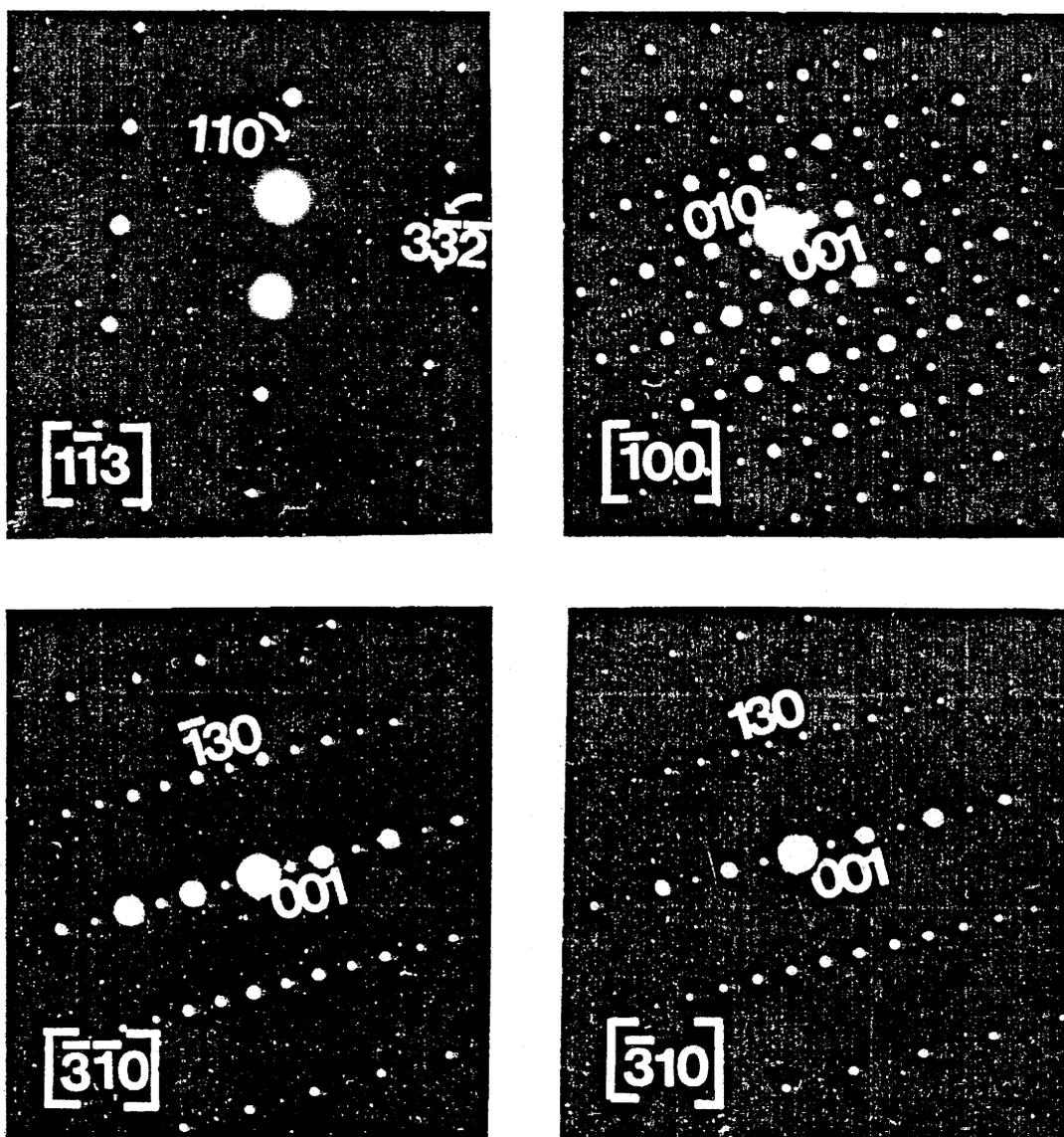


Figure.II.19.-Clichés de diffraction électronique du composé $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ pour différents axes de zones.

Composé	a(Å) ± 0.001	c(Å) ± 0.001
Sr _{0.25} La _{1.75} CuTiO _{6-δ}	5.579	7.870
Sr _{0.5} La _{1.5} CuTiO _{6-δ}	5.554	7.854

De même que dans le cas de La₂CuTiO_{6-δ}, l'étude par diffraction électronique effectuée sur différents cristaux a révélé l'existence d'une surstructure dans ces composés au strontium. L'indexation des divers diagrammes de diffraction obtenus (figures II.19. et II.21.) et le passage d'un diagramme à l'autre au sein du même cristal ne peuvent être expliqués qu'en prenant une maille cristallographique multiple deux fois plus importante que celle donnée par les rayons X et dont la construction découle de celle-ci selon le même principe que dans I-III-B-δ (cf. schéma).

Cette nouvelle maille présente une symétrie quadratique "pseudocubique". Le passage de la maille simple à la maille multiple ainsi définie se fait à l'aide de la même matrice de transfert que précédemment.

$$(a \ b \ c)_{pc} = (a \ b \ c)_{qu} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{d'où : } \vec{a}_{pc} = \vec{a}_{qu} + \vec{b}_{qu} ; \vec{b}_{pc} = \vec{a}_{qu} - \vec{b}_{qu} \text{ et } \vec{c}_{pc} = \vec{c}_{qu}$$

Il s'en suit en prenant les normes de ces vecteurs :

$$a_{pc} = b_{pc} = \sqrt{a_{qu}^2 + b_{qu}^2} = \sqrt{2a_{qu}^2} = a_{qu} \cdot \sqrt{2} \text{ et } c_{pc} = c_{qu}$$

Les paramètres de la maille pseudocubique obtenus sont donc :

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Sr _{0.25} La _{1.75} CuTiO _{6-δ}	7.890	7.890	7.870
Sr _{0.5} La _{1.5} CuTiO _{6-δ}	7.855	7.855	7.870

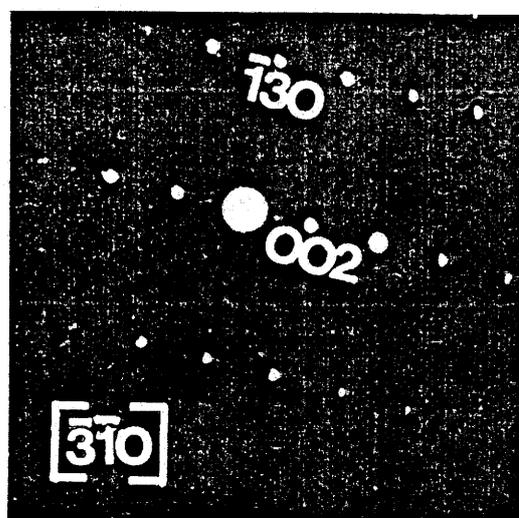
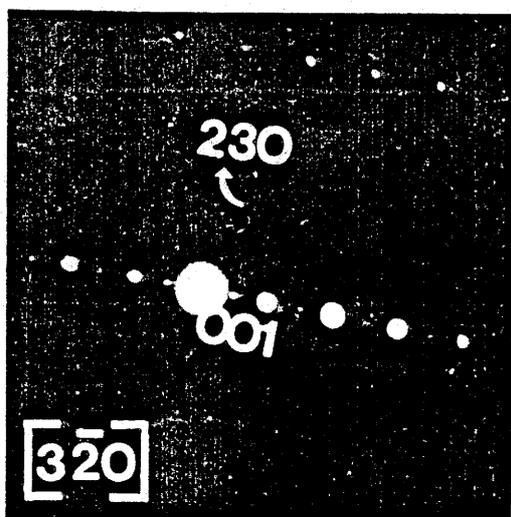
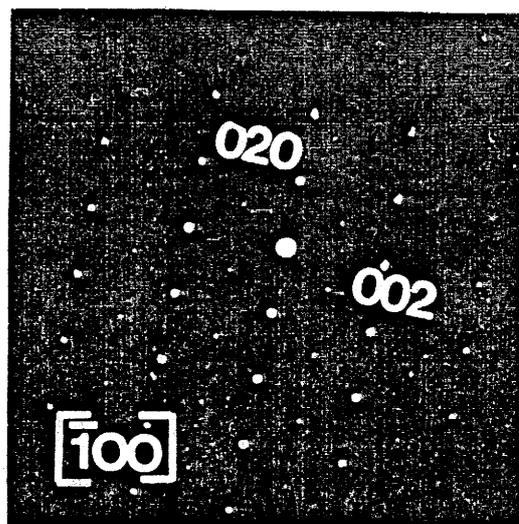
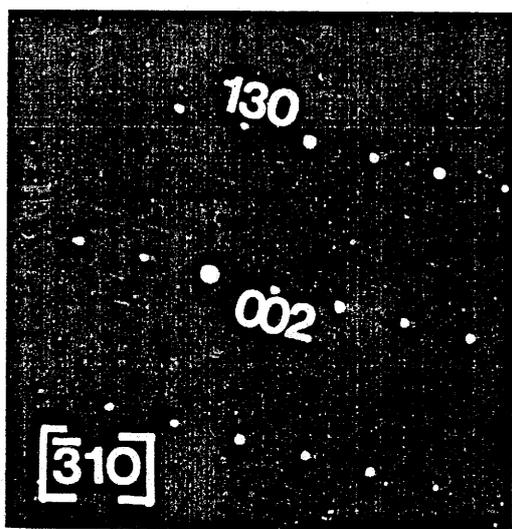


Figure.II.21.-Clichés de diffraction électronique du composé $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ pour différents axes de zones.

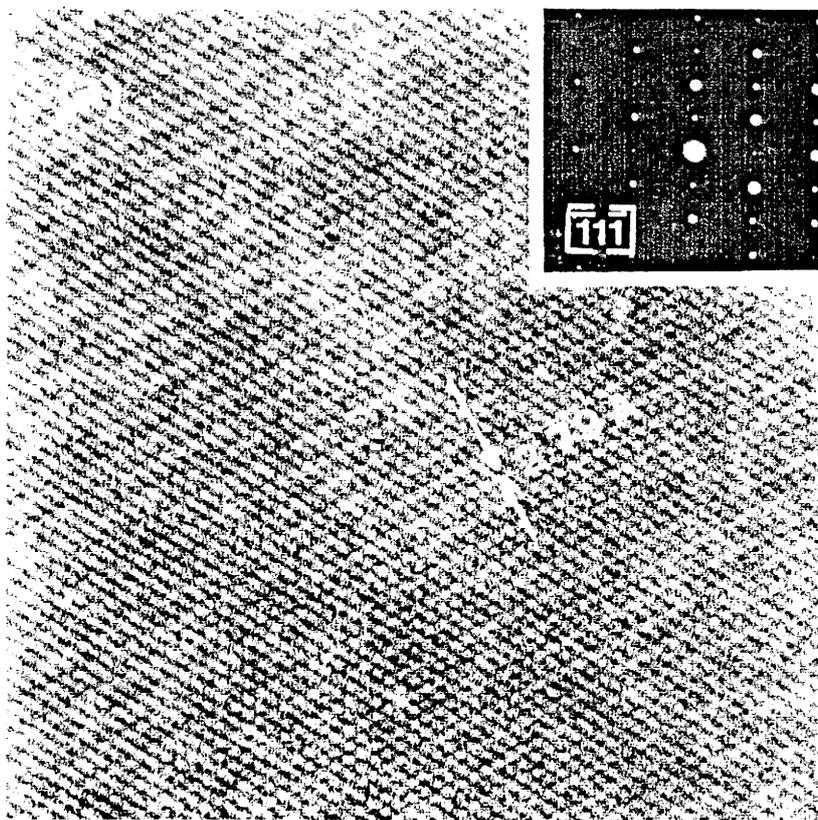


Figure.II.20.-Image d'un microcristal de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

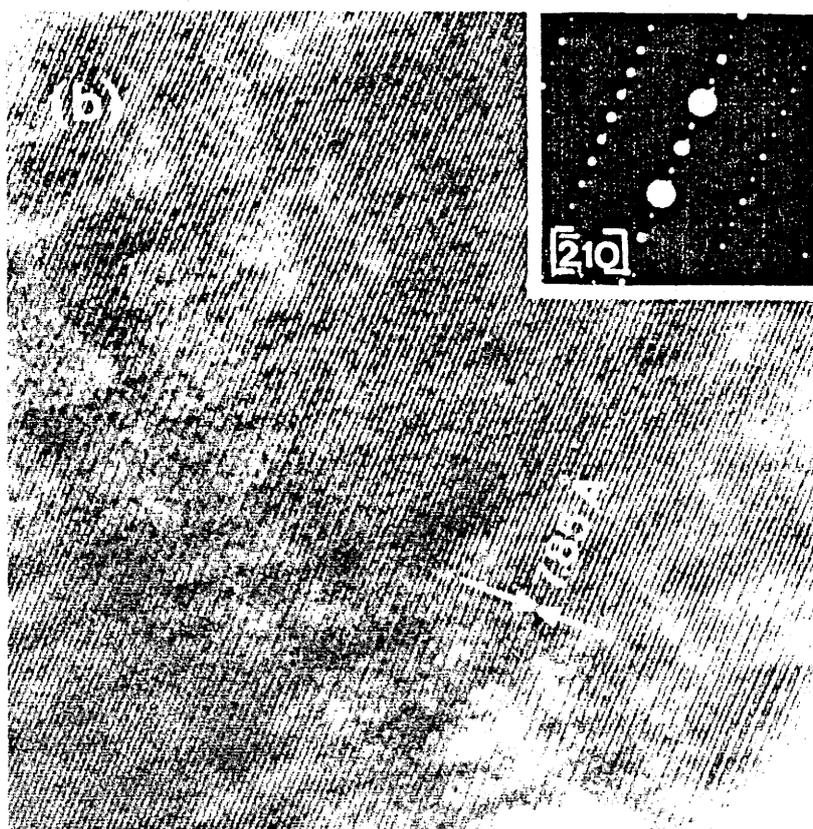


Figure.II.22.-Image d'un microcristal de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

Les images représentées sur les figures II.20. et II.22 correspondent à celles obtenues respectivement sur les composés $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ à partir des diagrammes de diffraction dont l'axe de zone est respectivement [111] et [210]. De même que pour toutes les autres images prises sur ces matériaux, elles sont homogènes et aucun défaut n'y a été relevé.

IV. MESURES ELECTRIQUES

La conductivité électrique σ des trois composés étudiés a pu être mesurée entre 4 et 300K. Les courbes représentant le logarithme de cette conductivité en fonction de l'inverse de la température sont reportées sur les figures II.23. et II.24.. L'allure de ces courbes est la même pour tous les composés et est caractéristique du comportement semiconducteur.

Les énergies d'activation calculées entre 100 et 300K ainsi que les conductivités électriques relevées à la température ambiante sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II-35

Composés	Energie d'activation ΔE en eV	Conductivité électrique mesurée à T = ambiante ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$	0.01	4×10^{-4}
$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$	0.01	1.5×10^{-2}
$\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$	0.05	3×10^{-2}

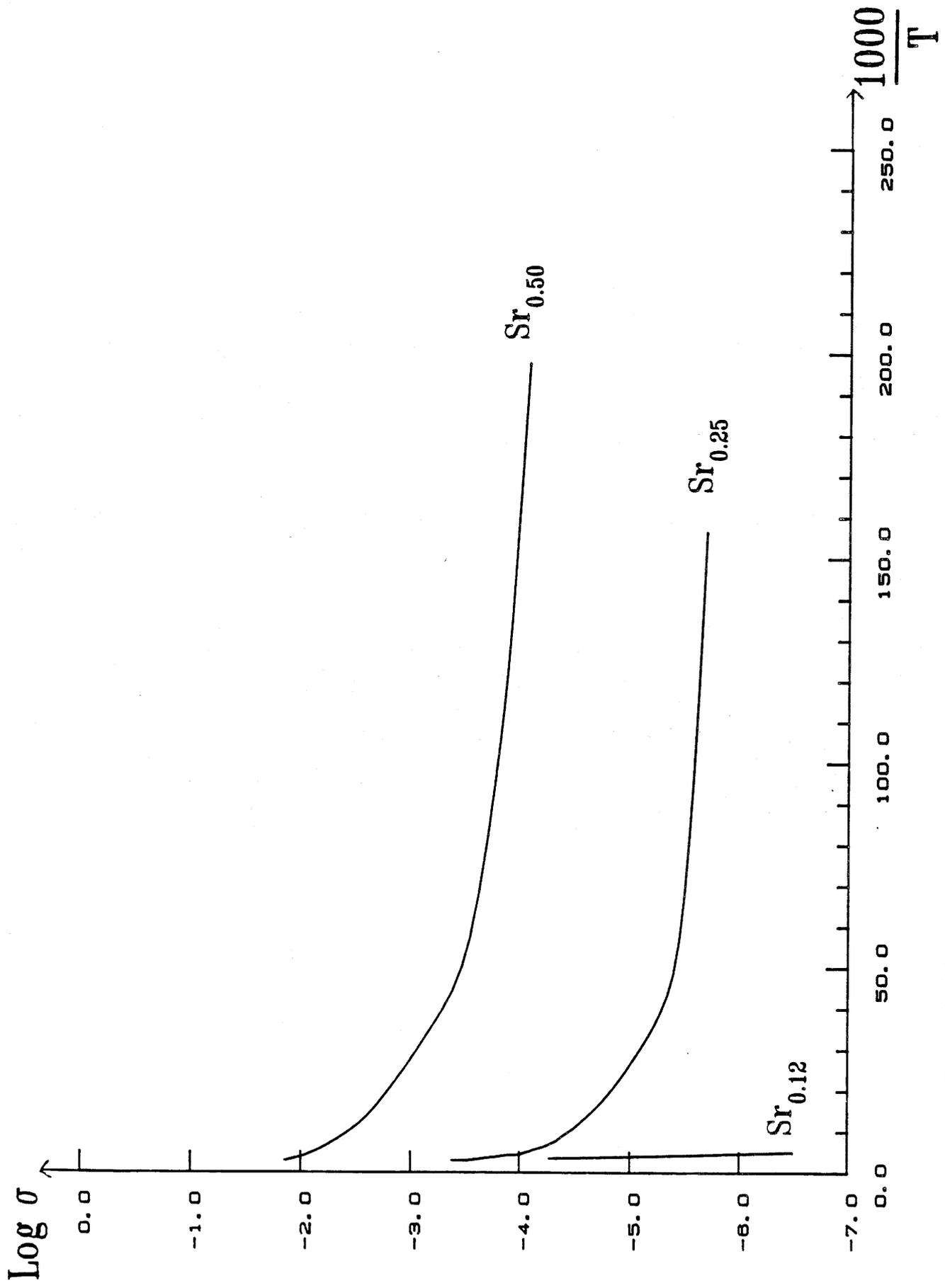


Figure.II.23.-Evolution du logarithme de la conductivité électronique des phases $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ en fonction de l'inverse de la température.

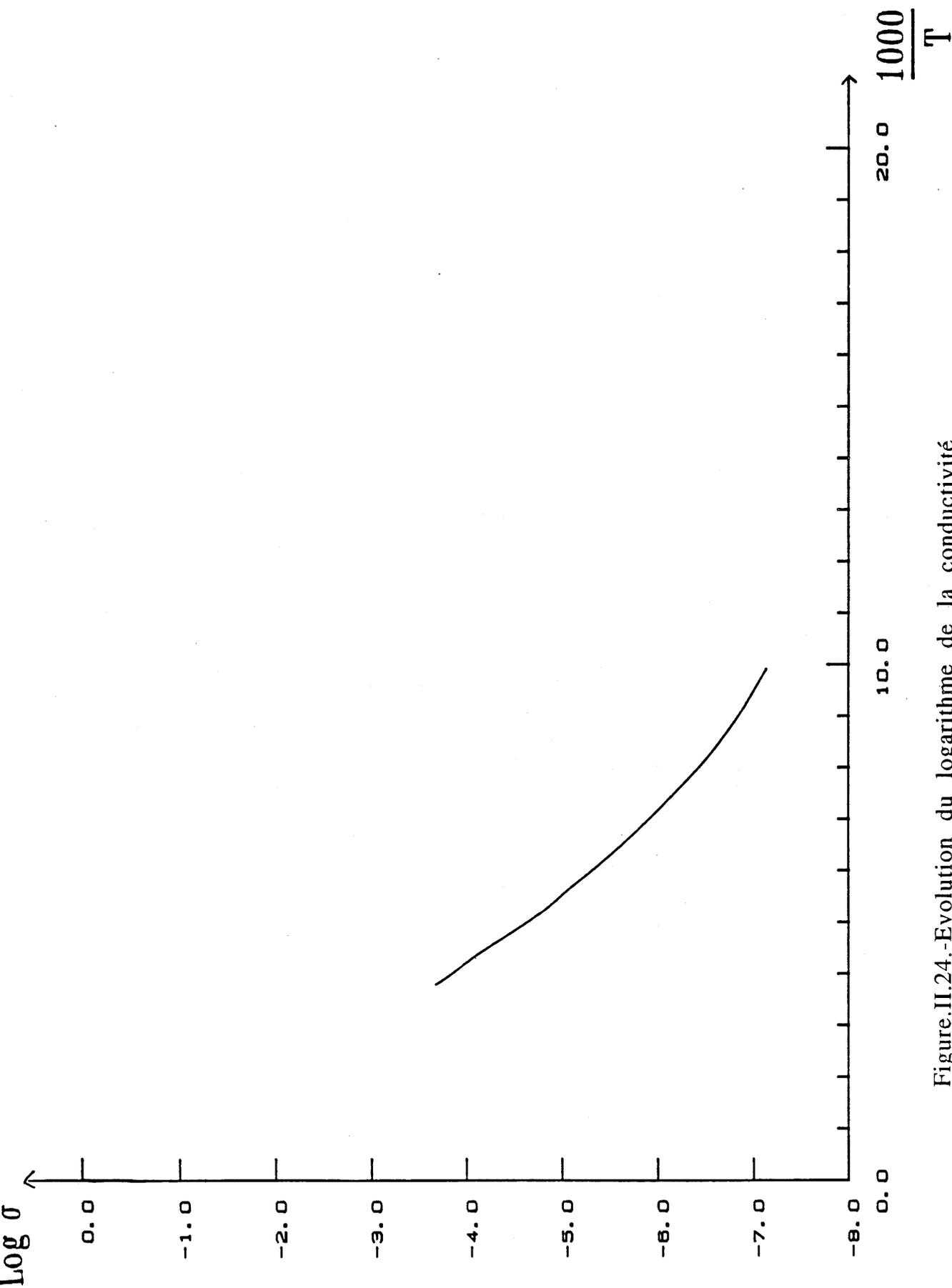


Figure.II.24.-Evolution du logarithme de la conductivité électronique de BaLaCuTiO_{6-s} en fonction de l'inverse de la température.

$\nu = 9.451 \text{ GHz}$

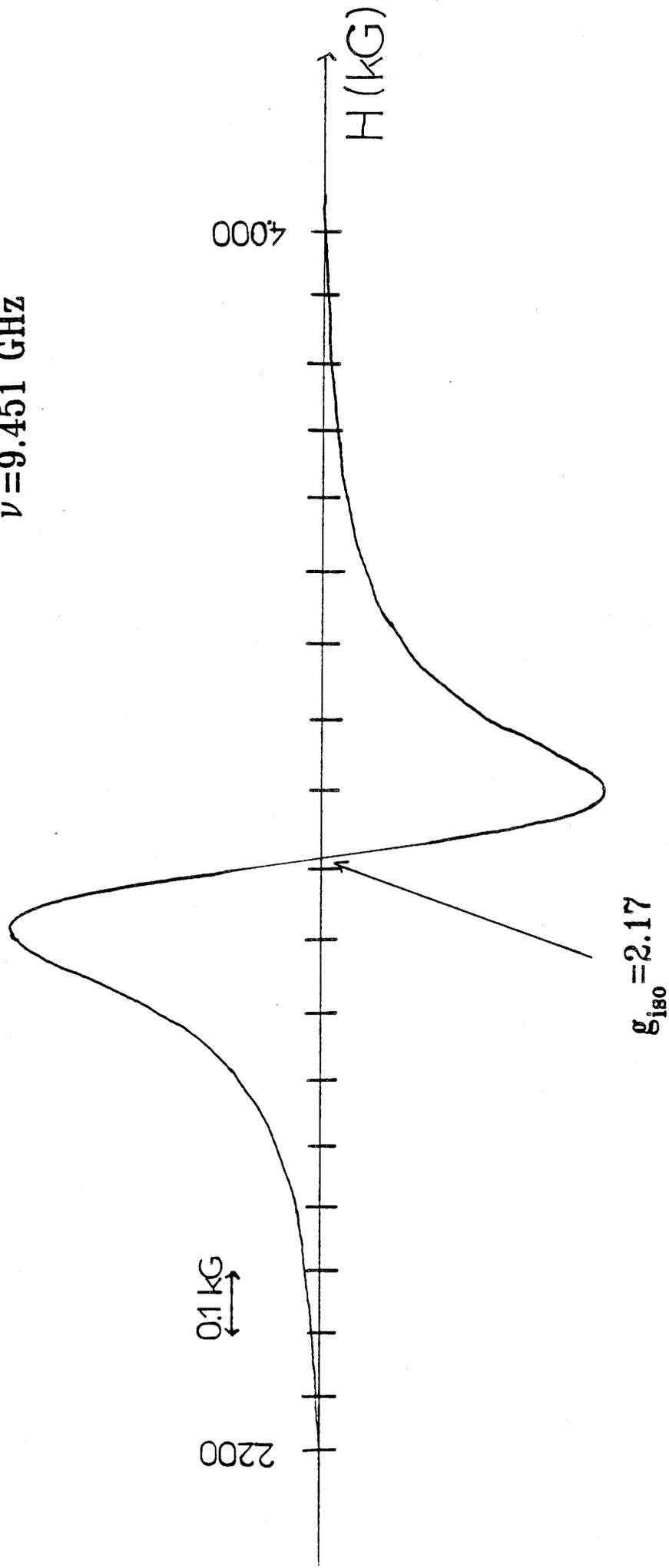


Figure.II.25.-Spectre R.P.E. de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-s}$ enregistré à $T=4\text{K}$.

V. ETUDE PAR R.P.E.

A. LES COMPOSES $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$

Les spectres R.P.E. de ces deux composés enregistrés à 4.2K (figure II.25. et II.26.) sont isotropes et identiques à celui obtenu avec $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$. La valeur du tenseur g reste la même :

$$g_{\text{iso}} = 2.17 \text{ à } 4.2 \text{ K}$$

B. LE COMPOSE $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$

Le spectre R.P.E. de " $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$ " représenté sur la figure II.27. est différent de celui des composés étudiés auparavant. En effet, le signal enregistré est caractéristique d'un ion cuivre Cu^{2+} en site déformé axialement. Les valeurs trouvées pour le tenseur g correspondent à celles rencontrées habituellement pour Cu^{2+} et sont égales à :

$$g_{\perp} = 2.075 \quad \text{et} \quad g_{\parallel} = 2.397$$

En fait ce spectre peut être considéré comme la superposition d'un signal isotrope doublé d'un signal correspondant à la présence de trace de phase parasite contenant Cu^{2+} BaCuO_2 par exemple.

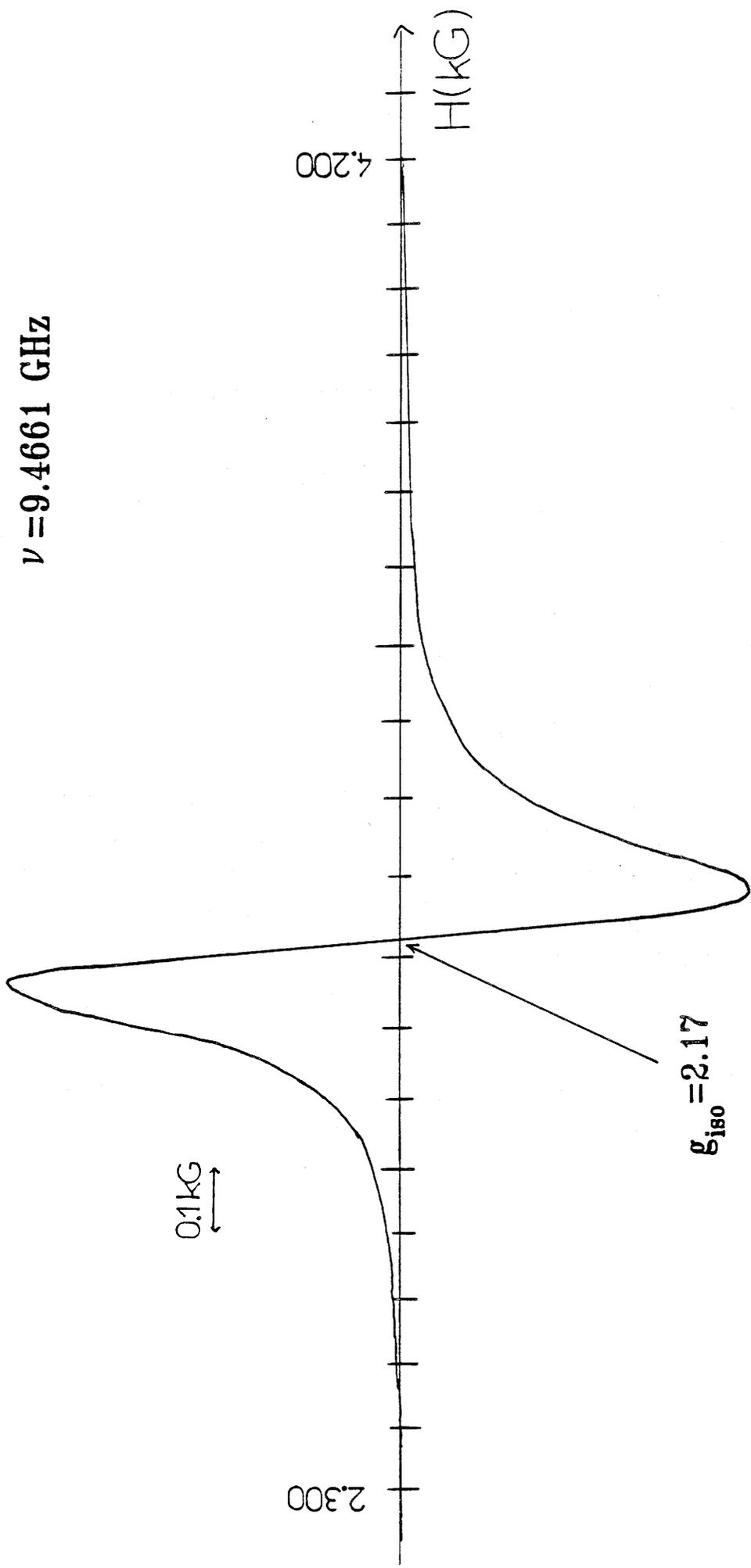


Figure.II.26.-Spectre R.P.E. de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ enregistré à $T=4\text{K}$.

$\nu = 9.722 \text{ GHz}$

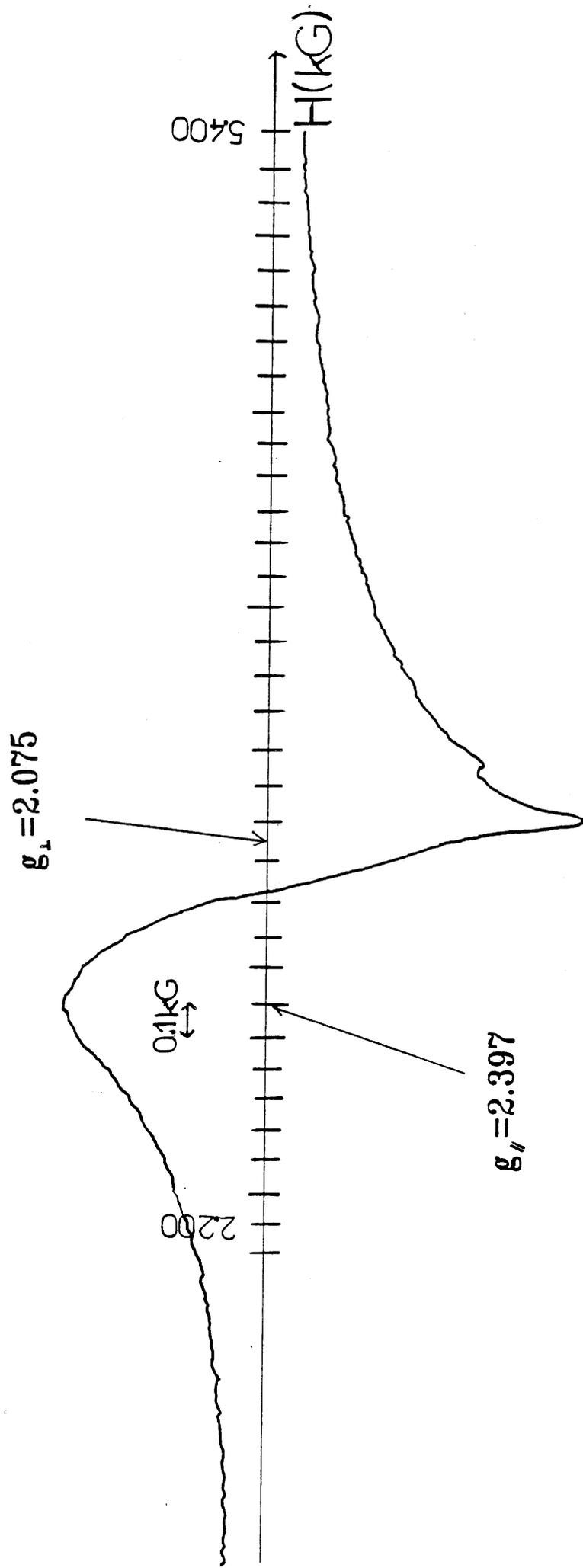


Figure.II.27.-Spectre R.P.E. de BaLaCuTiO_{6-s} enregistré à $T=4\text{K}$.

Tableau D : Spectre de diffraction de la phase
 $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{5.5}$

$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	I/I_0	h k l
3.91	3.94	13	1 1 0/0 0 2
3.50	3.53	2	1 1 1
2.767	2.790	100	020/200/112
2.612	2.629	2	0 2 1
2.364	2.378	1	2 1 1
2.264	2.276	16	0 2 2/2 0 2
2.174	2.184	1	1 1 3
2.097	2.107	<1	1 2 2/2 1 2
1.961	1.972	23	2 2 0/0 0 4
1.904	1.913	2	2 2 1/0 2 3
1.756	1.763	5	2 2 2/1 1 4
1.715	1.721	2	1 3 1
1.604	1.610	30	0 2 4
1.600	1.608	17	2 0 4
1.459	1.464	1	1 3 3/1 1 5
1.390	1.395	10	0 4 0
1.386	1.393	6	2 2 4

Tableau E : Spectre de diffraction de la phase
 $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{5,375}$

$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	I/I_0	h k l
3.91	3.93	16	1 1 0/0 0 2
2.771	2.777	100	020/200/112
2.368	2.368	1	2 1 1
2.267	2.267	25	0 2 2/2 0 2
1.962	1.964	42	2 2 0/0 0 4
1.755	1.756	4	2 2 2/1 1 4
1.604	1.603	42	0 2 4/2 0 4
1.387	1.389	9	0 4 0
1.384	1.388	6	2 2 4

Tableau F : Spectre de diffraction de la phase BaLaCuTiO_{5.125}

$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	I/I_0	h k l
3.943	3.942	14	1 0 0
2.790	2.787	100	1 1 0
2.277	2.276	19	1 1 1
1.971	1.971	32	2 0 0
1.763	1.763	8	2 1 0
1.610	1.609	36	2 1 1
1.394	1.394	15	2 2 0

CHAPITRE III

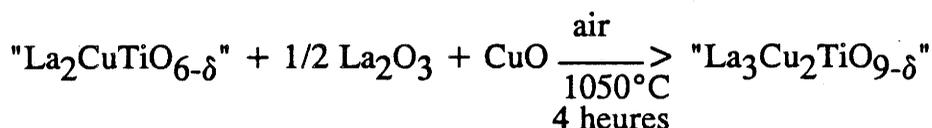
LES COMPOSES ENRICHIS EN CUIVRE

"La₃Cu₂TiO_{9-δ} et BaLa₂Cu₂TiO_{9-δ}"

I. LE COMPOSE "La₃Cu₂TiO_{9-δ}"

A. ELABORATION DU MATERIAU

Le composé "La₃Cu₂TiO_{9-δ}" a été obtenu par action des oxydes de cuivre CuO et de lanthane La₂O₃ sur le composé "La₂CuTiO_{6-δ}". Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans le cas de l'élaboration des phases "Ln₂CuTiO_{6-δ}". Le schéma réactionnel s'écrit donc :



Le produit obtenu est de couleur noire.

B. DOSAGE CHIMIQUE PAR DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION DU CUIVRE

Selon la valeur de δ , le composé "La₃Cu₂TiO_{9-δ}" peut présenter deux systèmes de valence mixte pour le cuivre Cu²⁺/Cu³⁺ ou Cu⁺/Cu²⁺. Le "basculement" d'un système à l'autre a lieu pour $\delta = 0.5$. Dans le cas du système Cu²⁺/Cu³⁺, la valeur de δ serait donc inférieure à 0.5 et la formation de "La₃Cu₂TiO_{9-δ}" se traduirait alors par un gain de poids lors de la réaction. Or, comme aucun gain ni perte de poids n'a été enregistré pendant cette élaboration, le degré d'oxydation du cuivre devrait être compris entre 1 et 2.

Partant de cette hypothèse, le taux de cuivre +2 présent dans cette phase qui peut être formellement écrite "La₃Cu_{2x}²⁺Cu¹⁺_{2(1-x)}TiO_{(15+2x)/2}" a été

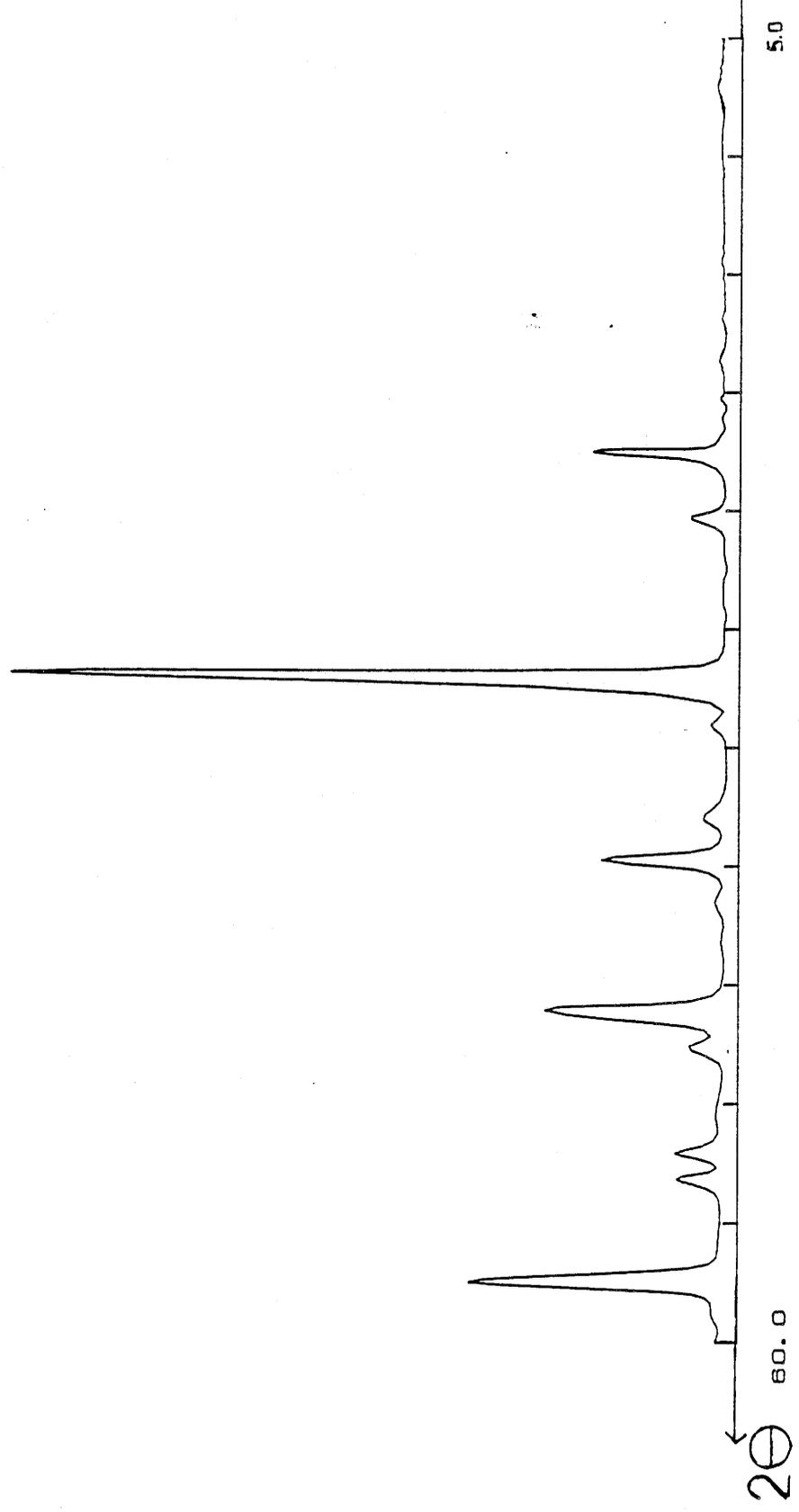


Figure.II.28.-Spectre R.X. de $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$.

déterminé, par iodométrie, selon le même dosage d'oxydo-réduction décrit dans la partie précédente (I-II-C).

Les réactions électrochimiques mises en jeu restent les mêmes. La valeur de x obtenue par cette méthode de dosage est sensiblement égale à celle trouvée dans le cas de " $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " :

$$x = 0.23 \pm 0.02$$

Il s'en suit donc un état de valence mixte pour les atomes de cuivre identique au précédent : le quart environ de ces atomes serait au degré d'oxydation +2, les trois quarts restants étant monovalents. Le taux de lacunes d'oxygène est cependant plus important dans le cas du composé enrichi en cuivre : il serait de 13.9%, et la formule chimique s'écrirait : $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{7.75}$.

C. ANALYSE CRISTALLOCHIMIQUE PAR DIFFRACTION X

Le composé " $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ " présente un spectre de rayons X identique à celui de " $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " (Fig. II.28.). Aucune trace des oxydes CuO et La_2O_3 ni d'autre phase intermédiaire n'a été relevée. Nous avons donc indexé ce spectre par isotypie avec ce dernier. Les distances réticulaires relevées ainsi que leur indexation sont données au Tableau II-37.

Les valeurs des paramètres obtenus sont très légèrement différentes de celles de " $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " (Tableau II-36).

Cette très légère variation s'explique par le fait que les rayons ioniques du Cu^{2+} et du Ti^{4+} , en site octaédrique, sont très voisins (Ref. 21).

De plus, les calculs des paramètres effectués à partir de la formule de P. Poix (Ref. 2, 3 et 4) montrent qu'il n'y a pas une grande différence lorsqu'on passe d'un composé à l'autre et que les valeurs calculées pour " $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ " sont voisines de celles observées par les rayons X (Tableau II-36).

Tableau II-36

Paramètres expérimentaux			Paramètre moyen observé	Paramètre calculé d'après P.Poix
a(Å)-0.001	b(Å)±0.001	c(Å)±0.001	<a> (Å)	<a> (Å)
5.5842	5.6137	7.8854	3.955	3.966

La structure du composé "La₃Cu₂TiO_{9-δ}" serait donc la même que celle de "La₂CuTiO_{6-δ}" c'est-à-dire une perovskite déformée de type GdFeO₃. La symétrie est orthorhombique et le groupe d'espace est probablement le même que celui de "La₂CuTiO_{6-δ}" (Pbnm, V¹⁶_h) correspondant à un désordre cationique.

Un calcul d'affinement CMINT effectué dans cette hypothèse structurale en prenant les mêmes positions atomiques que celles trouvées pour "La₂CuTiO_{6-δ}" a donné un spectre théorique très proche de celui obtenu expérimentalement (Tableau II-37). La comparaison point par point de ces deux spectres nous donne un facteur de fiabilité de 11.6%.

Tableau II-37

d(A)	h k l	I/I ₀ obs.	I/I ₀ calc.
3.9383	1 1 0/0 0 2	17	13
3.5253	1 1 1	5	4
2.7820	1 1 2	100	100
2.6347	0 2 1	3	3
2.3663	1 2 1	4	2
2.2738	0 2 2	18	14
2.1789	1 1 3	2	1
1.9724	2 2 0	31	27
1.9130	2 2 1	4	4
1.7597	1 1 4	9	6
1.7283	1 3 1	6	5
1.6063	1 3 2/0 2 4	42	34

Les distances interatomiques ainsi que les angles entre les différentes liaisons calculés dans ce cas sont très voisins de ceux trouvés pour "La₂CuTiO_{6-δ}".

La valeur moyenne de densité mesurée pour "La₃Cu₂TiO_{9-δ}" est voisine de 6.4 g/cm³ ce qui correspond à un taux en oxygène de l'ordre de O_{7.8}.

$1/\chi_m$ (u.e.m. C.G.S.)

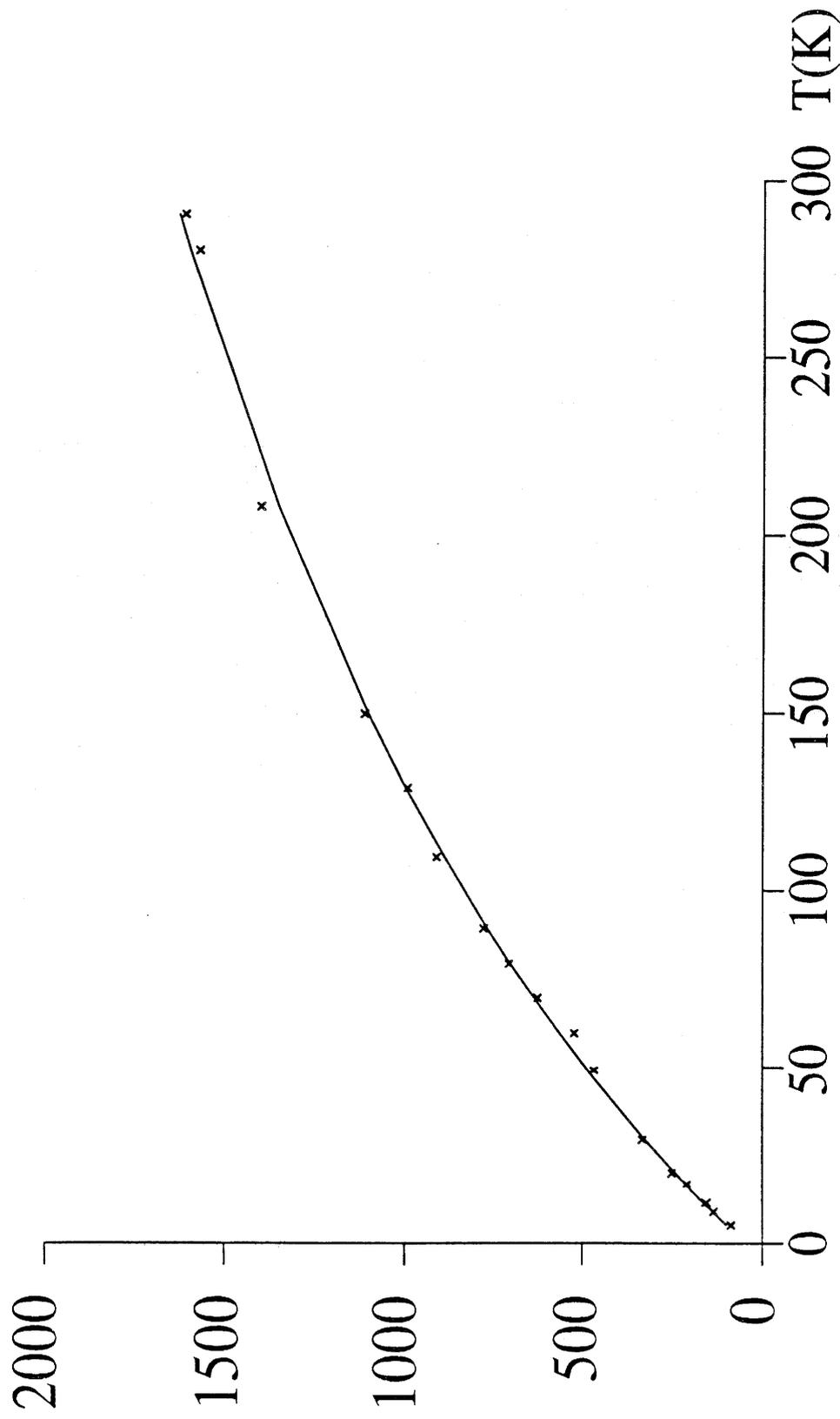


Figure.II.29.- Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$.

D. PROPRIETES PHYSIQUES

a) Mesures magnétiques

La susceptibilité magnétique du composé "La₃Cu₂TiO_{9-δ}" a été mesurée entre 4 et 300K (Fig. II.29.). Au-dessous de 100K, celle-ci obéit à la loi de Curie. Au-dessus de cette température, un écart à cette loi est observé, celui-ci est dû au terme caractérisant le paramagnétisme indépendant de la température (T.I.P.), de plus en plus important lorsque la température croît.

La valeur de la constante de Curie C, ramenée à un atome de cuivre et mesurée à partir de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ est identique à celle trouvée dans le cas de "La₃Cu₂TiO_{9-δ}" ($C_{\text{exp}} = 0.095$). Elle correspond au quart de la valeur théorique calculée pour un atome de Cu²⁺ ($C_{\text{th}} = 0.375$) dans le cas de la seule approximation du spin.

Là encore, l'hypothèse selon laquelle le quart des atomes de cuivre présents serait sous la forme de Cu²⁺ et les trois quarts restants sous forme de Cu⁺ se trouve vérifiée.

Comme dans le cas de La₂CuTiO_{6-δ}, aucun ordre magnétique n'a été observé dans le domaine de température considéré.

b) Mesures électriques

La conductivité électrique du composé "La₃Cu₂TiO_{9-δ}" a pu être mesurée entre 100 et 300K. La figure II.32. montre la variation du logarithme de cette conductivité en fonction de l'inverse de la température. Cette variation thermique est linéaire dans l'intervalle de température étudié et correspond à l'expression typique d'un comportement semiconducteur : $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$. L'énergie d'activation déduite de cette droite est faible et est égale à environ 0.06 eV. La valeur de σ à la température ambiante est de l'ordre de $3.10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

E. ETUDE PAR R.P.E.

Les spectres R.P.E. du composé " $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ " enregistrés à 4 et 300K présentent la même allure que ceux obtenus précédemment. La valeur trouvée pour le tenseur isotrope g est égale à :

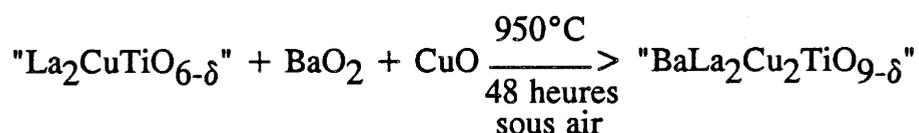
$$g_{\text{iso}} = 2.17$$

Le cation Cu^{2+} aurait donc le même environnement que dans le cas de " $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ ".

II. LE COMPOSE "BaLa₂Cu₂TiO_{9-x}"

A. ELABORATION DU MATERIAU

"BaLa₂Cu₂TiO_{9-δ}" a été préparé par action des oxydes de cuivre CuO et de baryum BaO₂ sur le composé "La₂CuTiO_{6-δ}". Les conditions expérimentales sont cependant légèrement différentes dans la mesure où la réaction a lieu à 950°C pendant 48 heures à l'air. Le schéma réactionnel peut s'écrire :



Aucune trace des produits de départ n'a été relevée et le composé obtenu est de couleur noire.

B. DOSAGE CHIMIQUE PAR DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION DU CUIVRE

La perte de poids relativement importante (2.7%) enregistrée lors de cette élaboration nous permet de penser que, là encore, les atomes de cuivre se trouvent dans le même état de valence mixte que précédemment, c'est-à-dire Cu¹⁺/Cu²⁺. Le dosage par iodométrie du taux de cuivre Cu²⁺,_x, présent dans cette phase a abouti à la même valeur que pour les phases étudiées auparavant :

$$x = 0.23 \pm 0.02$$

C. ANALYSE CRISTALLOCHIMIQUE PAR DIFFRACTION X

Le spectre R.X. de "BaLa₂Cu₂TiO_{9-δ}" est identique à celui de BaLaCuTiO_{6-δ} (Fig. II.30.). On retrouve en effet un spectre simple correspondant à une symétrie cubique de type SrTiO₃. Cependant, comme dans

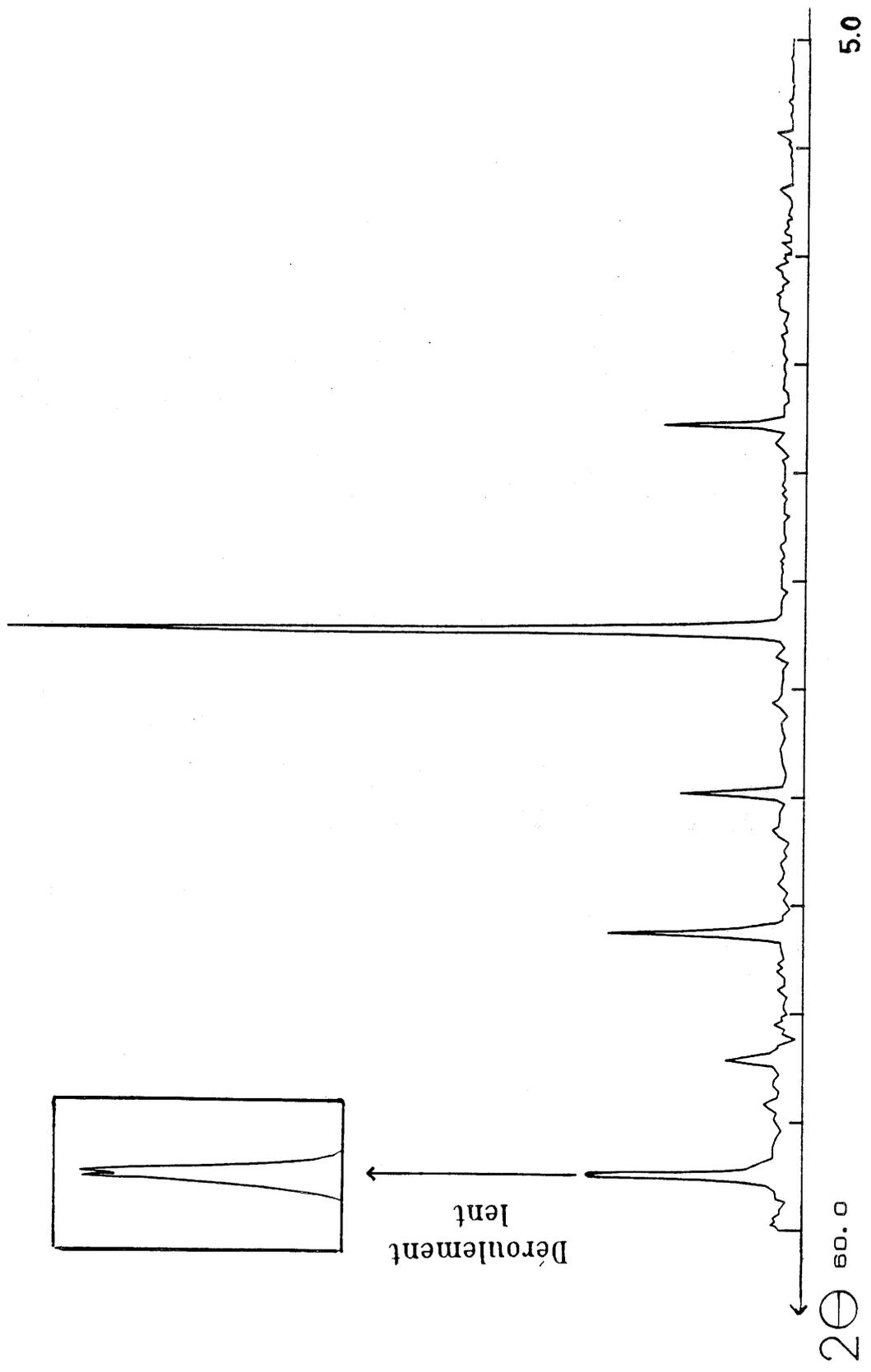


Figure.II.30.-Spectre R.X. de $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$.

$1/X_m$ (u.e.m. C.G.S.)

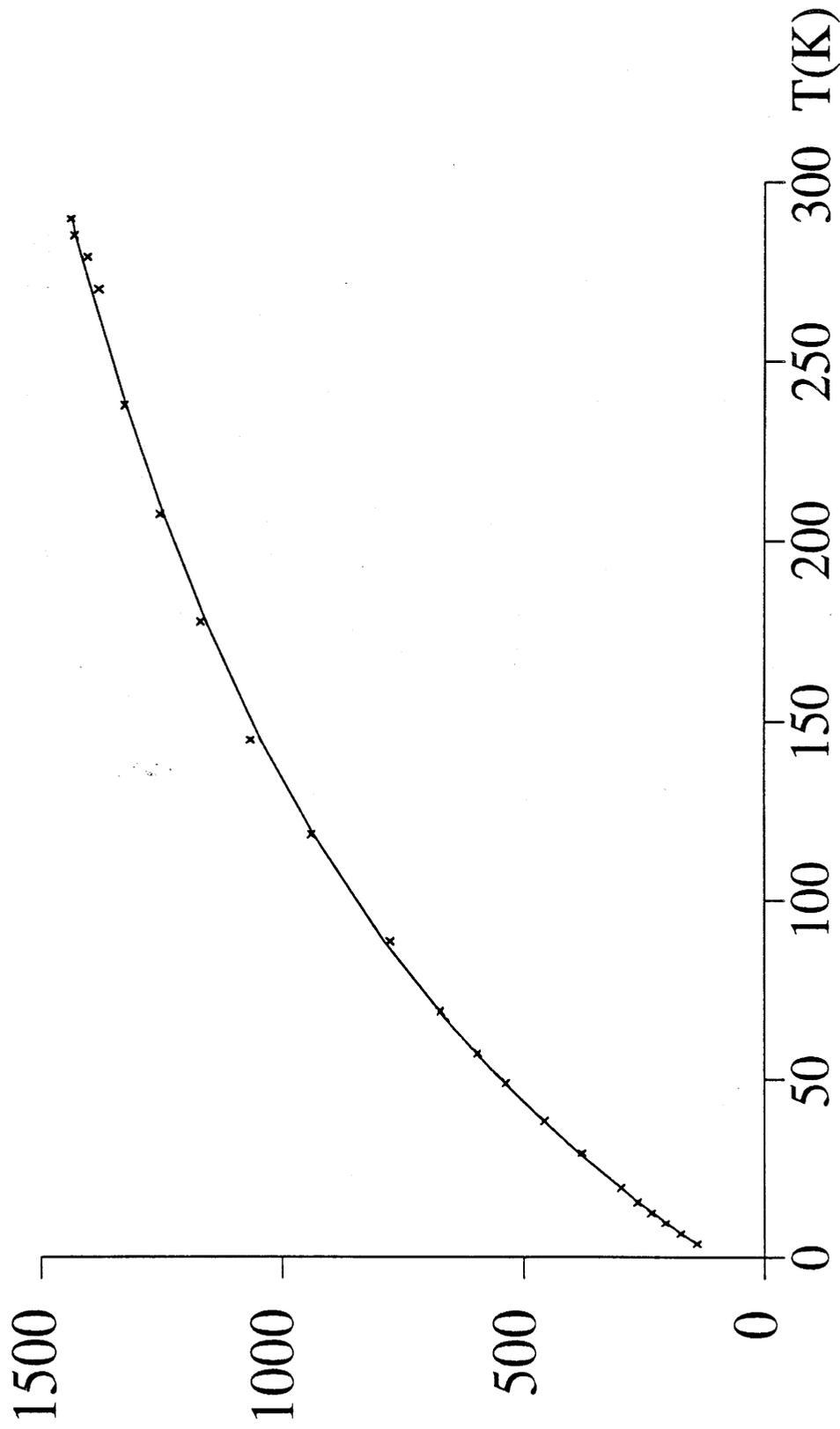


Figure.II.31.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $BaLa_2Cu_2TiO_{9-\delta}$.

d observées [Å]	d calculées [Å]	I/I _o (obs)	I/I _o (calc)	h k l
3.9370	3.9348	15	14	110/002
2.7780	2.7823	100	100	112
2.2707	2.2717	17	18	022
1.9661	1.9674	31	29	220/004
1.7575	1.7597	9	7	114
1.6053	1.6064	41	35	024
1.3915	1.3912	22	24	224

Tableau-II-38

le cas de " $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " un déroulement lent de ce spectre permet de mettre en évidence le dédoublement de certaines raies. Ceci exprime l'infime distorsion encore présente à ce stade de la substitution Ba/La.

Le paramètre de maille cubique calculé à partir de ce spectre R.X est égal à 3.935 Å. Un calcul d'affinement de structure par l'intermédiaire du programme CMINT a été entrepris, comme dans le cas de $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$, dans le groupe d'espace Pbnm. Les paramètres cristallins envisagés à cet effet sont :

$$a = b = a_{\text{cubique}} \times \sqrt{2} \text{ et } c = a_{\text{cubique}} \times 2$$

Les positions atomiques prises au départ, sont celles obtenues pour " $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ " (Tableau II-27). Les spectres observés et calculés ainsi, sont reportés dans le tableau II-38 ci-dessus. Le facteur de reliabilité calculé à partir de ces données est d'environ 6%.

D. PROPRIETES PHYSIQUES

a) Mesures magnétiques

Les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ en fonction de la température, représentées sur la figure II.31., montrent que ce composé est paramagnétique dans le domaine de température étudié (4-300K). La courbe ainsi obtenue peut être paramétrée, après affinement des valeurs, par l'équation suivante :

$$\chi_{\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}} = \frac{0.083}{T} + 209 \times 10^{-6} \text{ uem C.G.S.}$$

La valeur de la constante de Curie, ramenée à un atome de cuivre, est égale à : ($C_{\text{exp}} = 0.083$). Cette valeur est très voisine de celle obtenue pour le composé " $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$ ". Le fait que ces valeurs soient légèrement plus faibles que celles mesurées pour les autres composés permet de penser que ces matériaux au baryum présentent un rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ légèrement plus faible.

b) Mesures électriques

Les variations du logarithme de la conductivité électrique de $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ en fonction de l'inverse de la température, représentées sur la figure II.32., montrent que ce composé présente un comportement semiconducteur dans l'intervalle de température étudié (4-300K).

L'énergie d'activation calculée à partir de cette courbe est la même que celle obtenue pour $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$ et est de l'ordre de 0.05 eV. La conductivité électrique relevée à la température ambiante est d'environ $0.5 \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

E. ETUDE PAR R.P.E.

Le spectre R.P.E de " $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ " est représenté sur la figure II.33. Il est identique à celui obtenu avec " $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$ " à une variante près : le signal relatif au tenseur g_{\perp} est ici déconvolué en deux signaux correspondant aux composantes g_x et g_y de ce tenseur. Les valeurs relevées pour ces différents paramètres sont :

$$g_x = 2.032 \quad g_y = 2.119 \quad \text{et} \quad g_z = 2.439$$

La même remarque que précédemment peut être effectuée pour expliquer la forme de ce spectre, à savoir la présence d'une impureté en faible quantité.

Tout comme dans le cas de la substitution portant sur le site de la Terre rare, l'enrichissement en cuivre par substitution cationique sur les sites octaédriques provoque une désoxygénation des composés de départ conduisant à une augmentation de leur conductivité électrique. Le rapport $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ reste, là encore, relativement constant. D'ailleurs, il est de plus en plus certain que ce rapport soit directement lié à la structure de ces matériaux qui reste inchangée malgré une sérieuse diminution de la distorsion dans le cas du composé au baryum.

Des essais d'oxygénation de ces phases par simple recuit, à basse température, sous un courant d'oxygène n'ont pas apporté de changement majeur quant à leur composition, leur structure ou leur conductivité électrique.

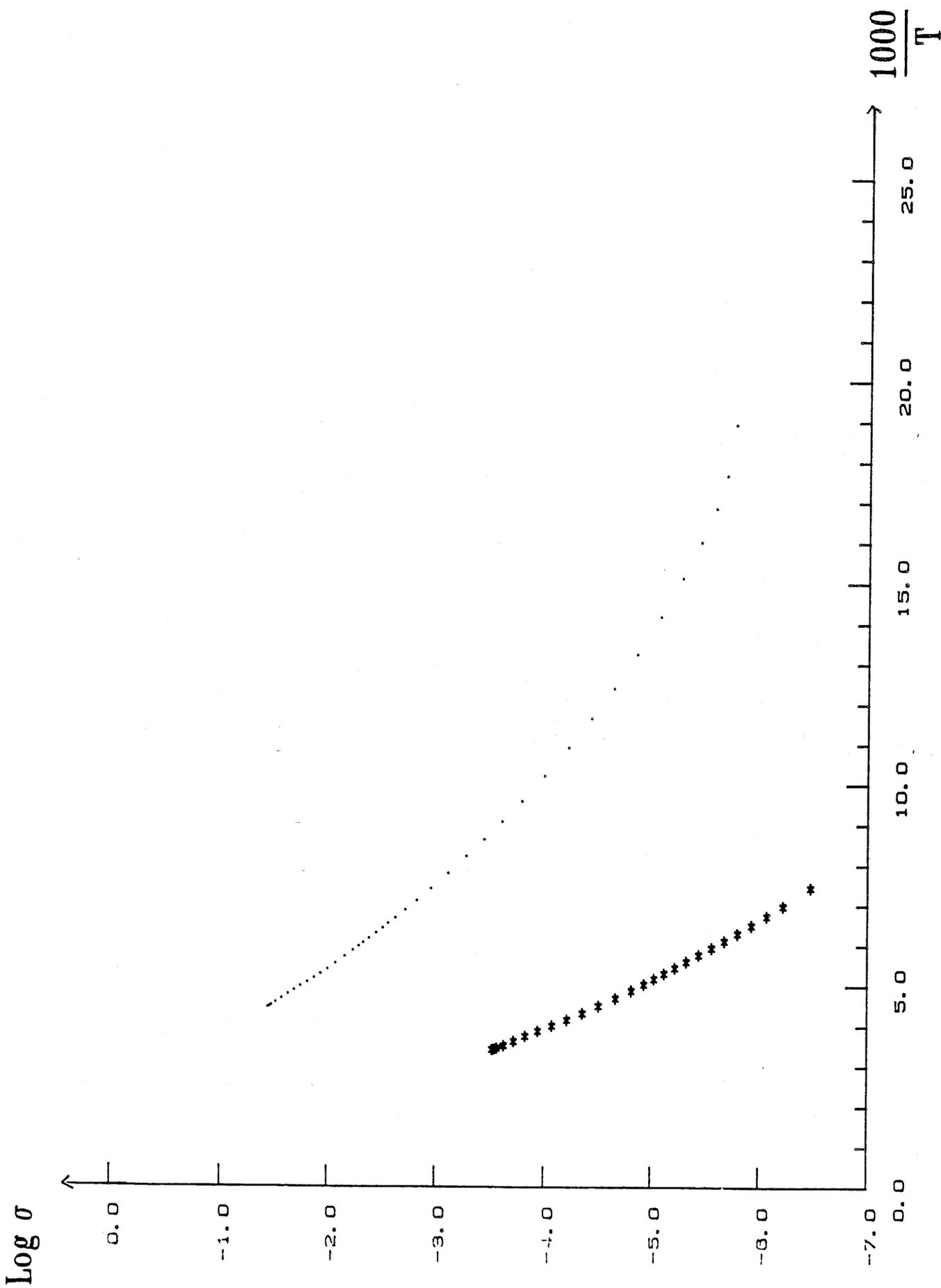


Figure.II.32.-Evolution du logarithme de la conductivité électronique des phases $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ (*) et $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ (.) en fonction de l'inverse de la température.

$\nu = 9.724 \text{ GHz}$

$g_x = 2.032$

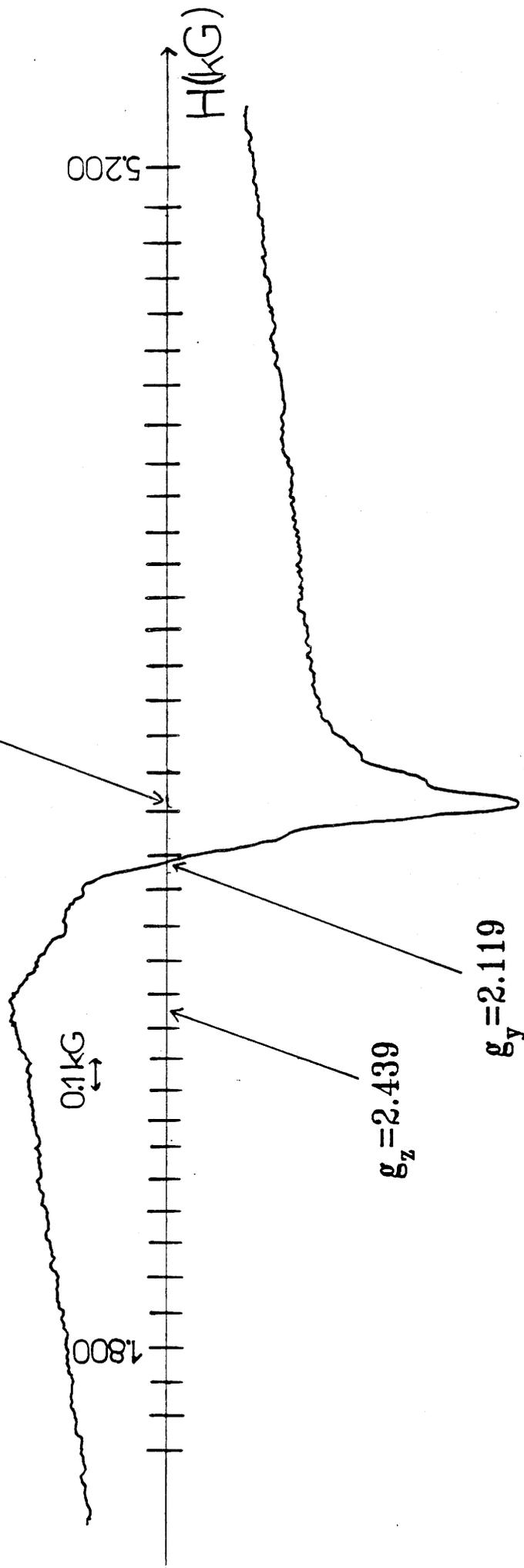


Figure.II.33.-Spectre R.P.E. de $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-8}$.

CHAPITRE IV

LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

Les perovskites oxygénées sont depuis longtemps largement étudiées en catalyse hétérogène. Leur activité est liée à leur caractère non-stoechiométrique. A titre d'exemple, dans le processus d'hydrogénation de CO, Monnier et Appai (Réf. 31) ont montré que Cu^+ était nécessaire à la chimisorption de ce gaz tandis que le cuivre métallique jouait un rôle dans la chimisorption de l'hydrogène, l'ensemble permettant la formation du méthanol. Ces travaux témoignent donc de l'importance du cuivre à divers degrés d'oxydation comme agent catalytique.

Durant la rédaction de ce mémoire, nous avons eu connaissance de la publication de M.L. Rojas et J.L.G. Fierro (Ref. 32) relative aux phases perovskite du système $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Ces auteurs mettent surtout l'accent sur l'identification des espèces apparaissant lors de la réduction de ces composés par l'hydrogène pur. Toutefois, ils ignorent complètement le problème du déficit en oxygène et ne donnent aucune analyse structurale.

Dans ce contexte, ce chapitre présente des résultats tout à fait préliminaires relatifs à la caractérisation des phases se formant lors de réactions d'hydrogénation et de réoxydation de quelques oxydes étudiés dans les paragraphes précédents.

Variation massique (%)

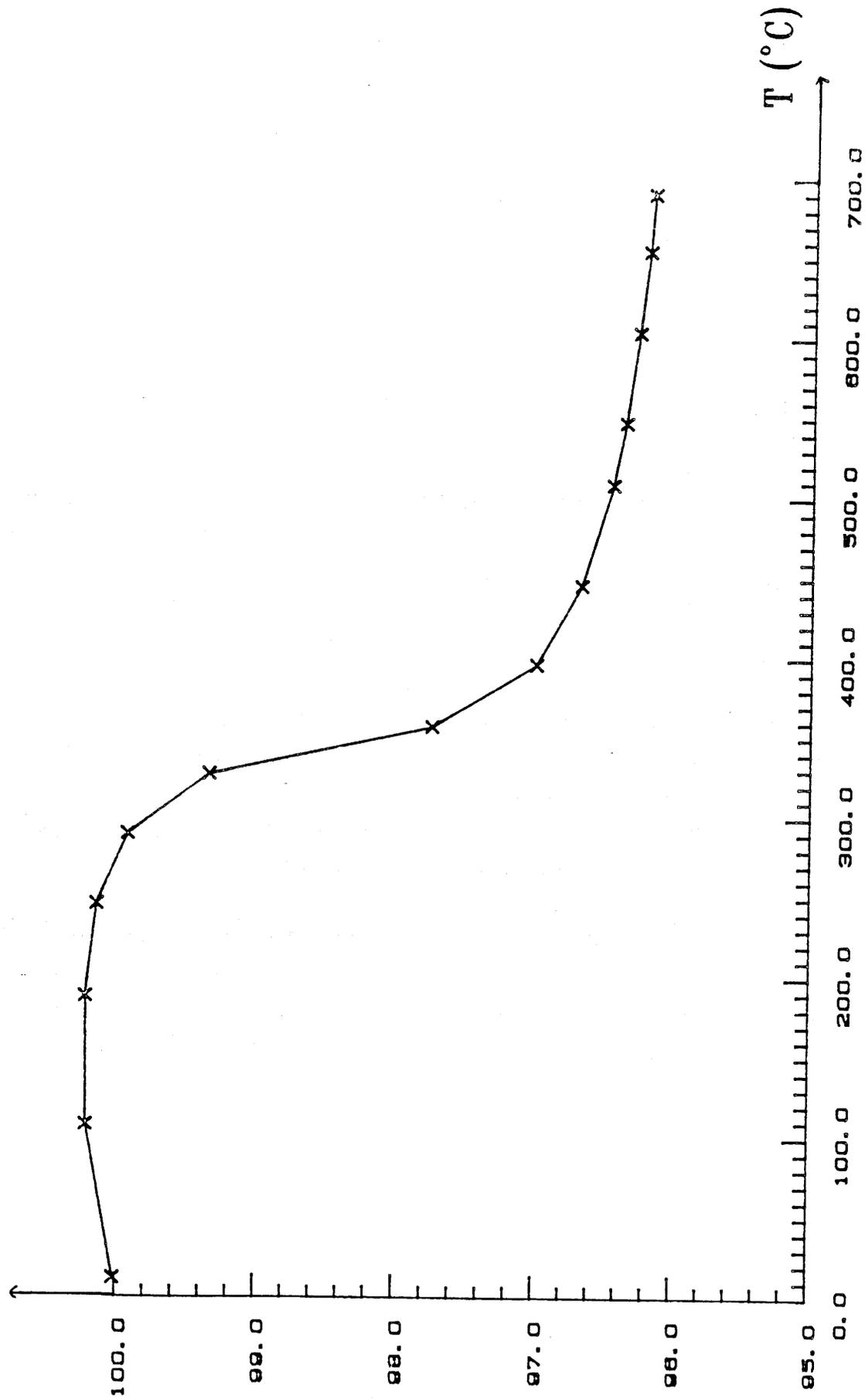


Figure.II.34.-Analyse thermogravimétrique du composé $\text{Nd}_2\text{CuTiO}_{6-8}$ effectuée sous atmosphère réductrice d'argon/hydrogène

I. REACTIONS DE REDUCTION

Toutes les réactions ont été effectuées sous un courant d'argon-hydrogène contenant environ 10% d'hydrogène, c'est-à-dire dans des conditions différentes des auteurs antérieurs qui utilisaient de l'hydrogène pur.

A. LES COMPOSES $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

Les réactions de réduction étudiées par analyse thermogravimétrique ont lieu en une seule étape. La figure II.34. relative au composé du néodyme montre que la perte de poids débute vers 300°C pour atteindre un palier vers 750°C. A cette température, elle égale environ 4% de la masse totale.

Les produits de la réaction ont été identifiés uniquement par diffraction X. Les échantillons traités à 750°C comportent du cuivre métallique et une phase cubique de type perovskite. Le diffractogramme (Fig. II.35.) comporte également une large bande située entre $\theta = 12.5^\circ$ et $\theta = 15.5^\circ$ pouvant correspondre soit aux raies les plus intenses de $\text{La}(\text{OH})_3$ et LaOOH , soit à certains titanates de lanthane tels que $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et La_2TiO_5 . En recuisant le mélange à 900°C dans la même atmosphère, le spectre R.X. de l'échantillon correspondant présente, à la place de cette bande, les raies les plus intenses des deux titanates de lanthane précédents (Fig. II.36.).

Le paramètre de la phase perovskite égale $3.949 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Il est compris entre les valeurs des paramètres des mailles cubiques équivalentes de LaTiO_3 (3.956 \AA) et du composé de départ $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ (3.944 \AA).

Ces résultats diffèrent quelque peu de ceux de Rojas et coll. (Réf. 32) : d'une part, ils arrivaient à extraire une plus grande quantité de cuivre métallique tout au moins si l'on examine leur diffractogramme de rayons X. D'autre part, le paramètre de leur phase cubique peut être estimé à 3.97 \AA . Cette phase était identifiée comme étant $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_{1.9}$ ($\text{La}_{2/3} \text{TiO}_{2.9}$). En fait, selon M. Abe et coll. (Ref. 33) la phase $\text{La}_{2/3} \text{TiO}_{3-\delta}$ existe pour

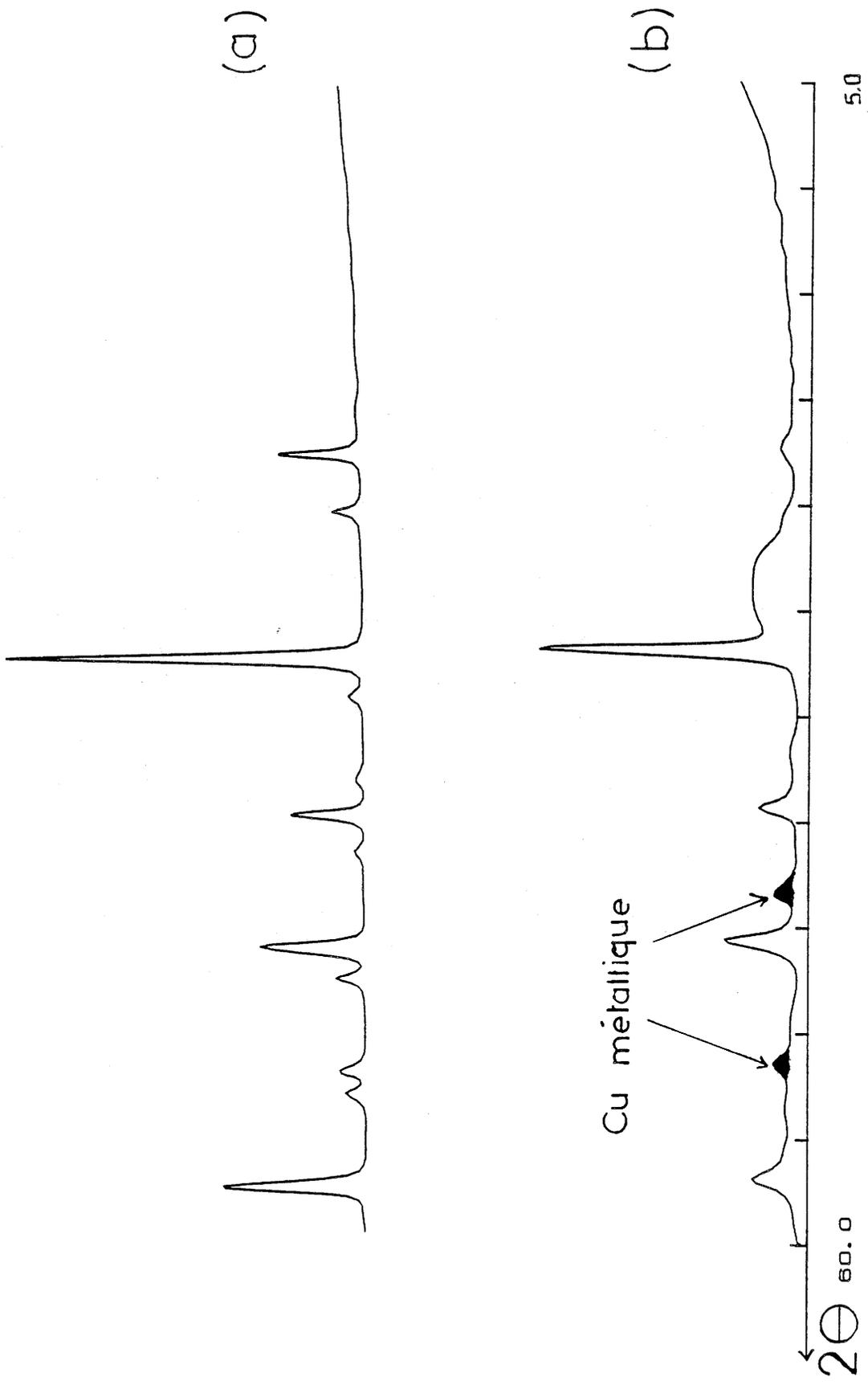


Figure.II.35.-Spectres R.X. de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-s}$ avant réduction (a) et après réduction (b) sous courant d'argon/hydrogène à 700°C .

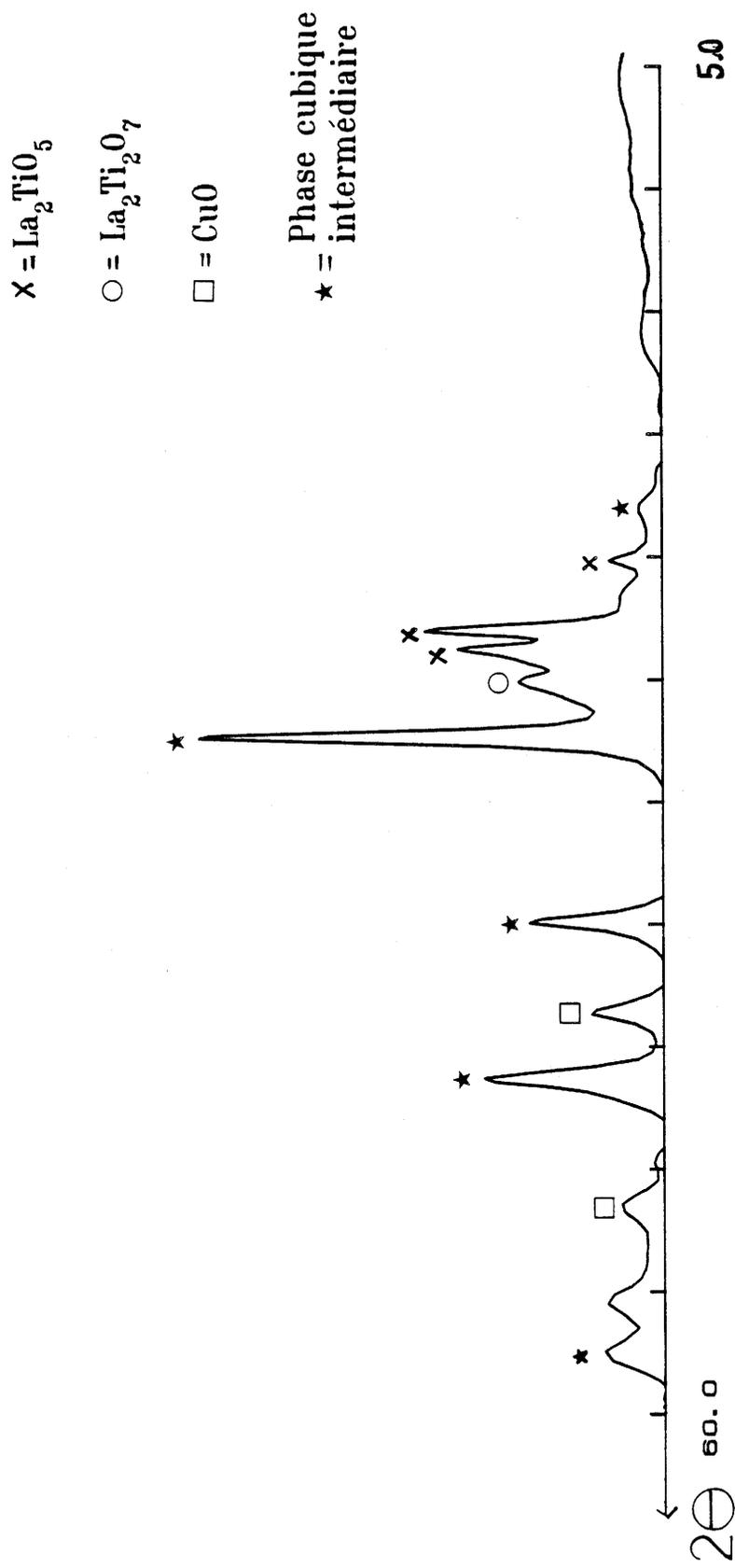


Figure.II.36.-Spectre R.X. de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-8}$ après réduction à 900°C sous courant d'argon/hydrogène.

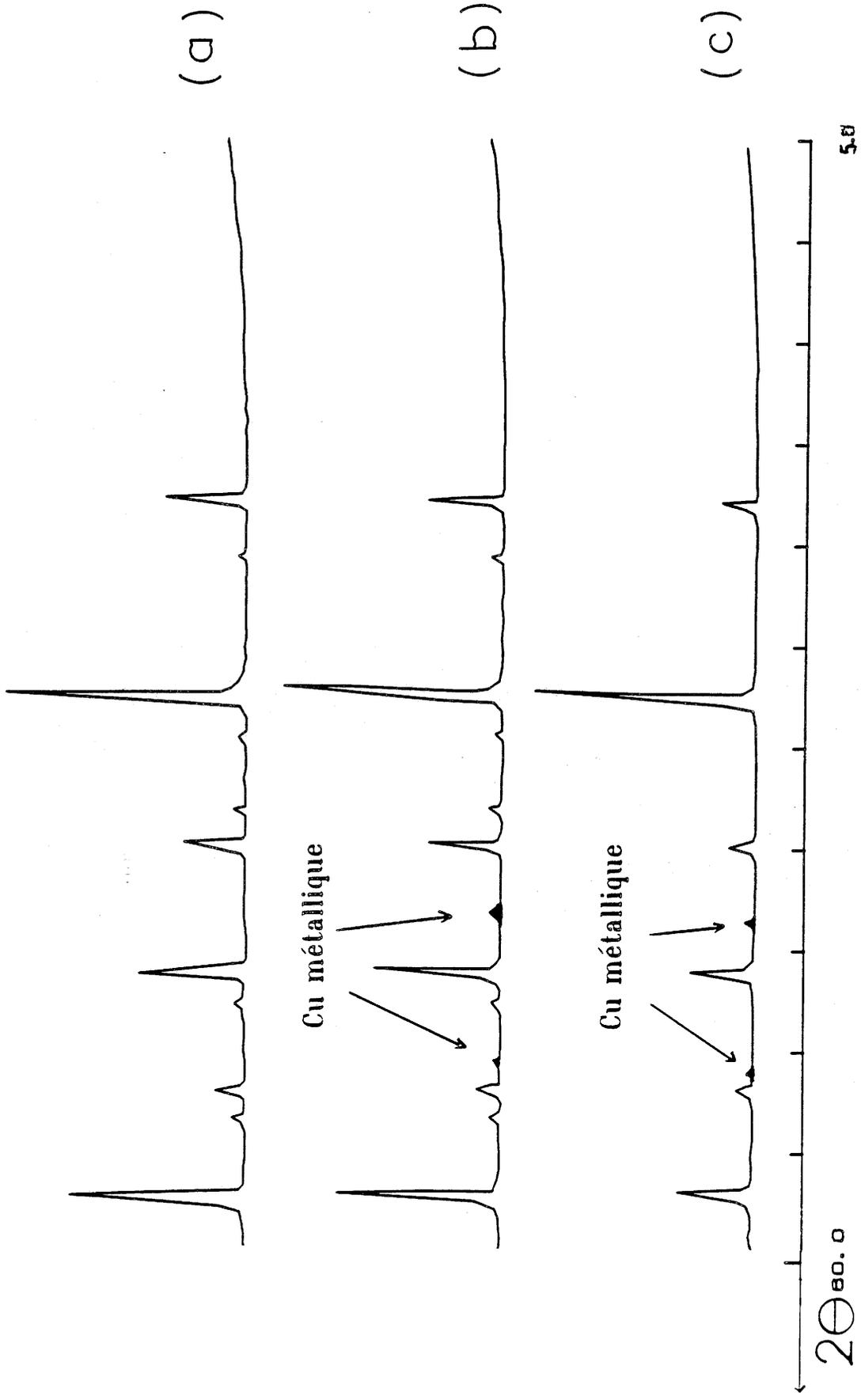


Figure.II.37.-Spectres R.X. de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$:

a-avant réduction.

b-après réduction à 300°C sous argon/hydrogène.

c-après réduction à 400°C sous argon/hydrogène.

$0 \leq \delta \leq 0.079$ et la maille cubique du composé le plus déficitaire en oxygène a pour paramètre 3.89 \AA .

Deux conclusions peuvent être tirées :

a- La quantité de cuivre extraite dans ce type de matériau peut être modulée par la pression partielle d'hydrogène,

b- La phase perovskite obtenue doit avoir une composition entre LaTiO_3 et " $\text{LaCu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ " ($\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$).

B. LES COMPOSES $\text{Sr}_x\text{La}_{2-x}\text{CuTiO}_{6-\delta}$

L'étude a été menée essentiellement pour le composé $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$. Le mécanisme de réduction semble un peu différent de celui décrit au paragraphe précédent. Le cuivre métallique apparaît dès 300°C en même temps que subsiste sur le spectre de rayons X les raies du composé de départ. En une deuxième étape qui se situe vers 400°C , la phase quadratique se transforme en une phase cubique dont le paramètre $a = 3.946 \text{ \AA}$ très proche de celui de la maille cubique équivalente de la phase quadratique $\langle a \rangle = 3.942 \text{ \AA}$. Le taux de cuivre métallique ne semble pas avoir varié et par conséquent reste faible (Fig. II.37.). On peut donc faire l'hypothèse que le mélange final est constitué d'une phase perovskite déficitaire en cuivre $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{Cu}_{1-x}\text{TiO}_{6-\delta}$ et de cuivre métallique.

Que ce soit dans le cas (A) ou (B), les spectres R.P.E. révèlent uniquement la présence d'ions Ti^{3+} , et par conséquent l'absence de Cu^{2+} (Fig. II.38.).

Les mesures de susceptibilité magnétique n'ont permis de déceler qu'un signal paramagnétique faible.

Enfin, tous ces matériaux possèdent une conductivité électronique très faible.

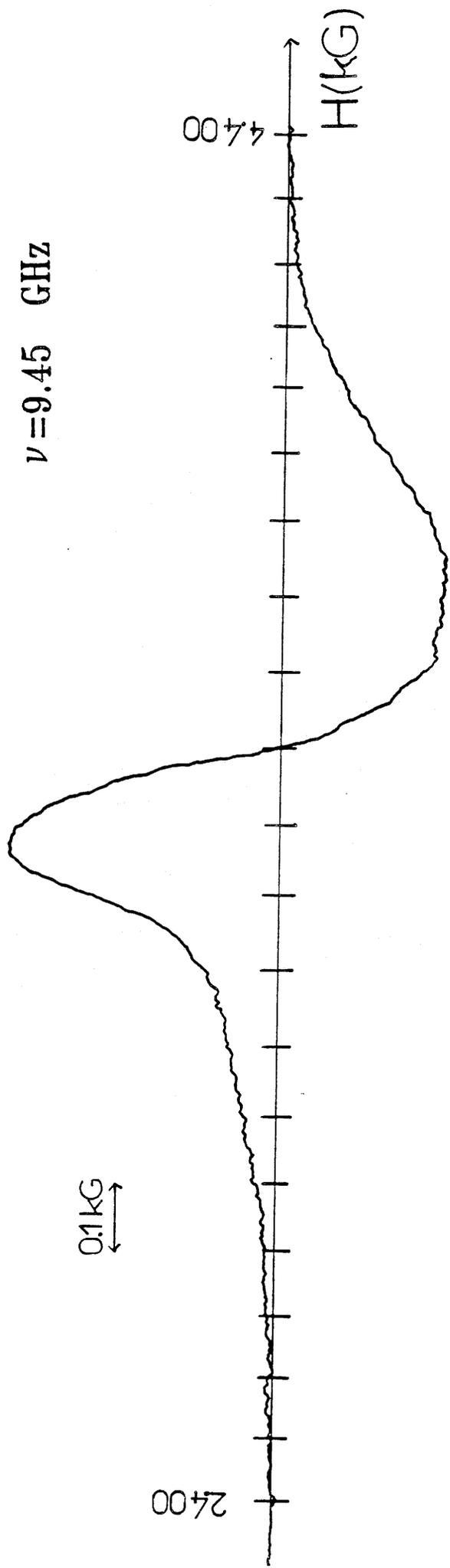


Figure.II.38.-Spectre R.P.E. de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-8}$ réduit sous argon/
hydrogène à 400°C .

II. REACTIONS D'OXYDATION

Ces réactions consistent à recuire les mélanges précédents sous un faible courant d'oxygène préalablement séché. On doit distinguer les réactions faites à basse température (450-500°C) des réactions faites à haute température (900-950°C).

A basse température, on observe dans tous les cas la disparition du cuivre métallique et la formation d'une phase cubique. A titre d'exemple, la figure II.39. représente le spectre de diffraction obtenu dans le cas où le composé avant d'être réduit était $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$. Le paramètre de maille égale $3.977 \pm 0.001 \text{ \AA}$ (qui est à comparer avec $\langle a \rangle = 3.944 \text{ \AA}$ pour $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$).

Le spectre R.P.E. est isotrope ($g = 2.17$) et typiquement caractéristique de Cu^{2+} mais on ne détecte plus d'ion Ti^{3+} . Par dosage chimique, comme par mesure magnétique, le taux de cuivre divalent égale 20% du taux de cuivre total.

Lorsque l'oxydation a lieu à haute température, il y a restauration du composé de départ tant sur le plan de la composition (taux en Cu^{2+}) (Fig. II.40.) que sur celui des propriétés structurales. A titre d'exemple est représenté sur la figure II.41. le cycle d'oxydo-réduction dans le cas d'un échantillon de $\text{Nd}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

Un tel cycle montre la facilité d'extraction et de réinsertion du cuivre dans ces matrices qui est liée à son caractère lacunaire.

Son mécanisme reste encore à trouver ainsi que le taux maximum de cuivre susceptible d'être "retiré" en particulier par une étude détaillée en fonction de la pression partielle d'oxygène.

L'optimisation de ces matériaux en terme de catalyse peut également dépendre des larges possibilités de modulation en composition : remplacement d'une Terre rare par une autre, du titane par le niobium, etc...

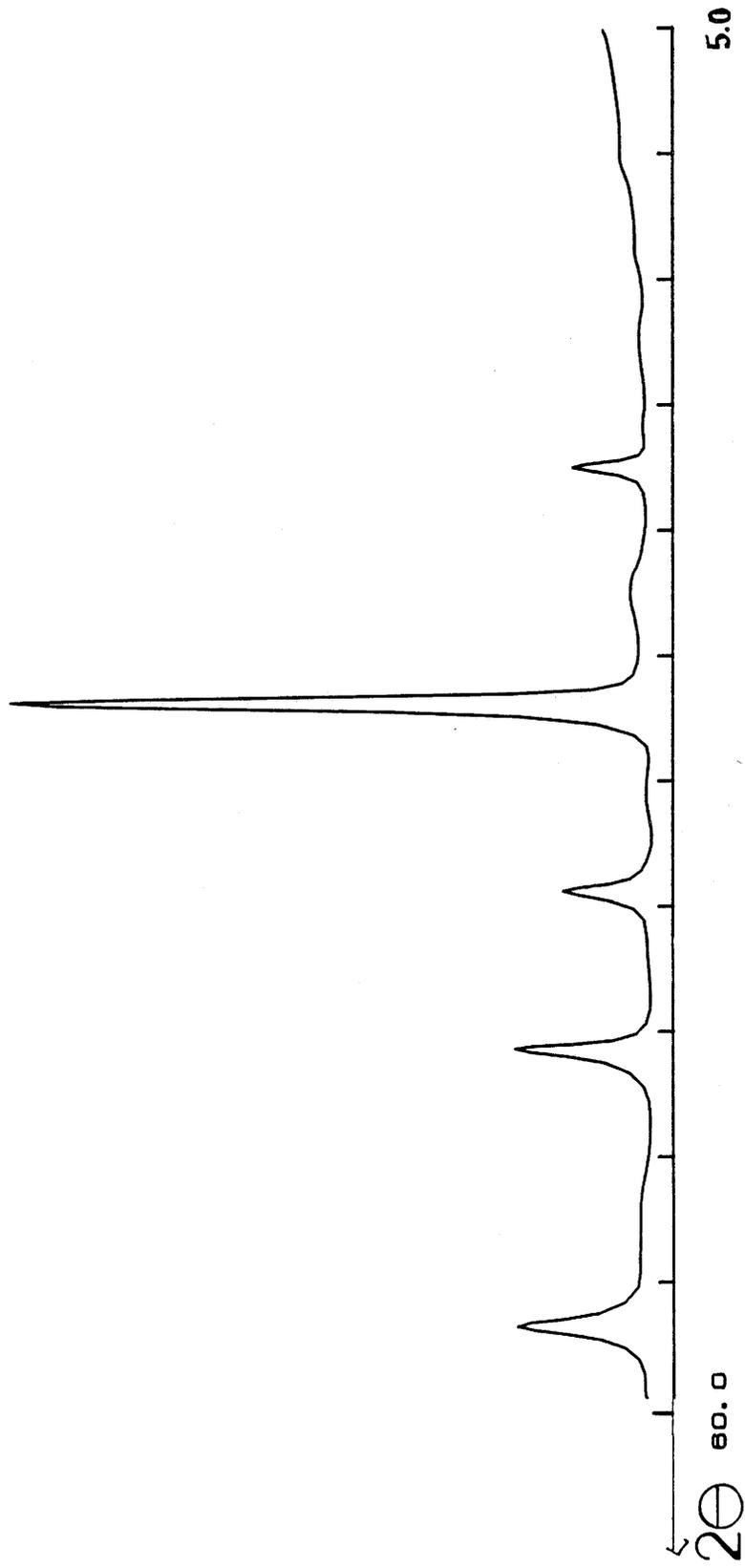


Figure.II.39.-Spectre R.X. de la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ réoxydée à basse température.($T=450^\circ\text{C}$)

$1/X_m$ (u.e.m. C.G.S.)

- x : avant le cycle d'oxydo-réduction
- o : après réoxydation à basse température (T=450 °C)
- : après réoxydation à haute température (T=900 °C)

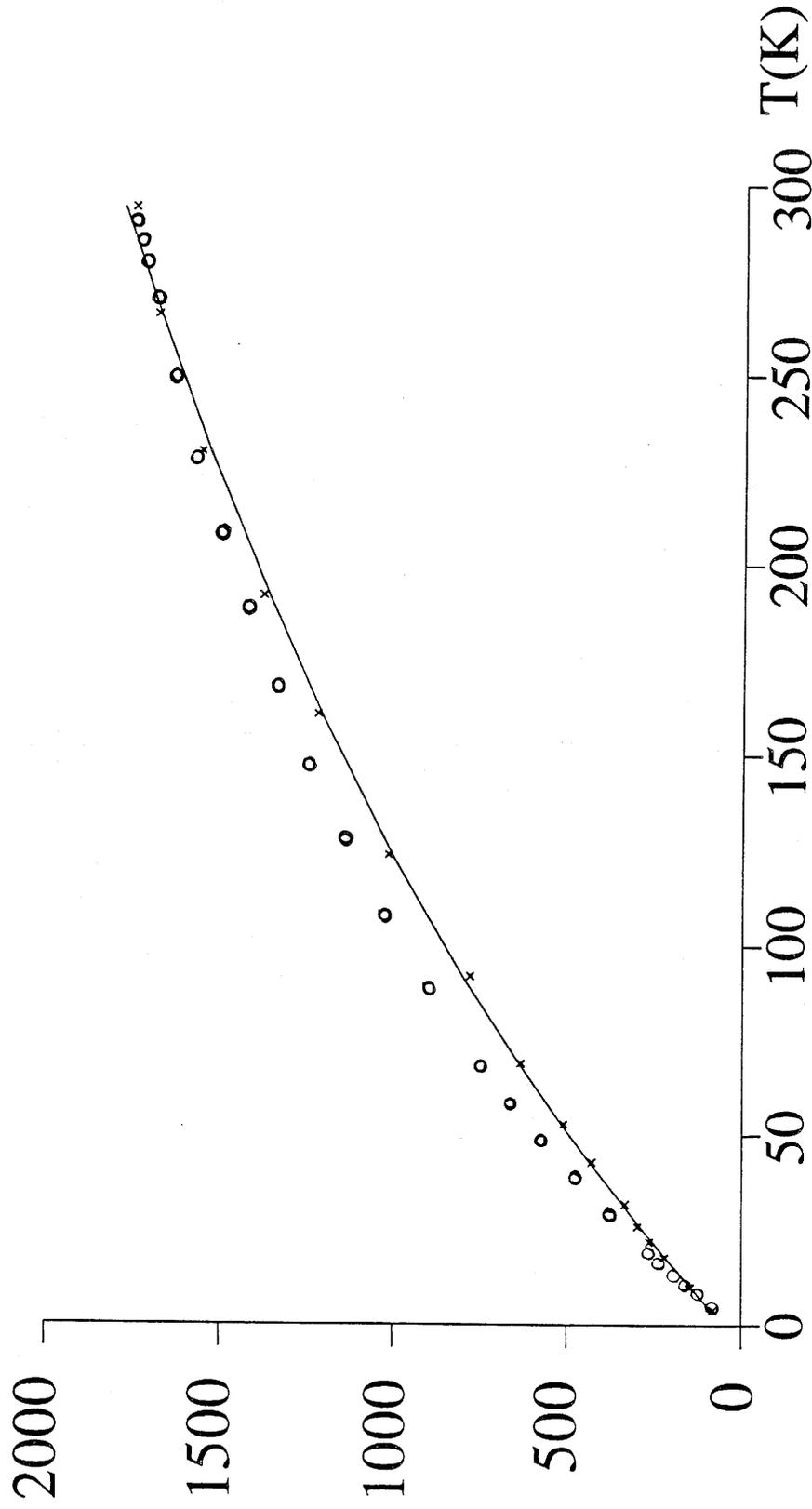


Figure.II.40.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé La_2CuTiO_{6-s} avant et après le cycle d'oxydo-réduction.

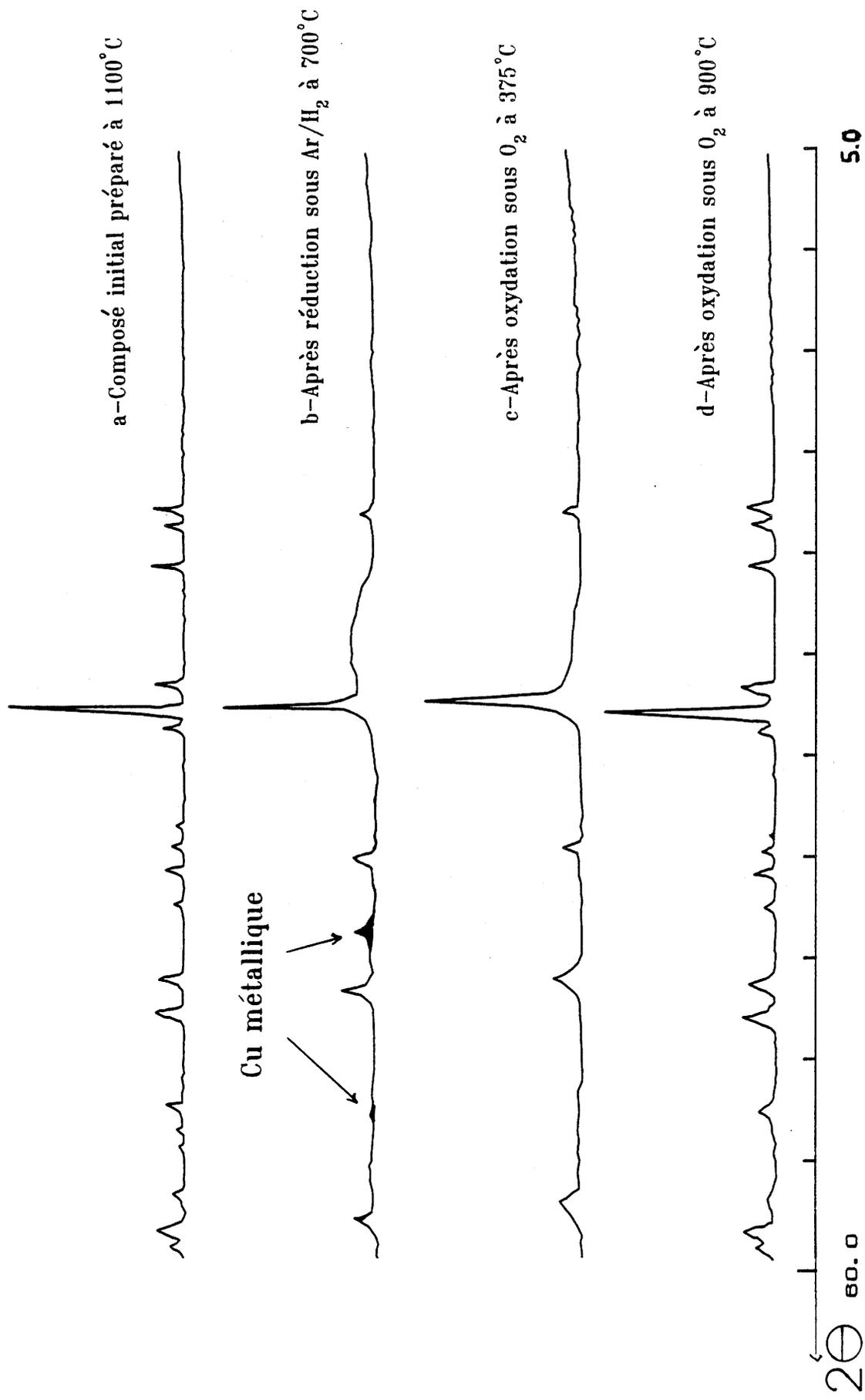


Figure.II.41.-Cycle d'oxydo-réduction réalisé sur un échantillon de Nd₂CuTiO₆₋₈.

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE

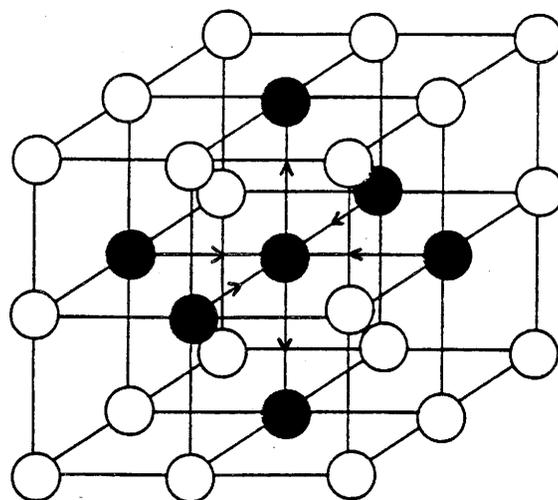
A. PROPRIETES STRUCTURALES

Dans les perovskites telles que CaTiO_3 et SrTiO_3 , l'ion Ti^{4+} se trouve au centre d'un octaèdre oxygéné régulier. Depuis le travail initial de M. Kestigian et coll. (Réf. 34), la formation de composés lacunaires en oxygène a été prouvée. Ce déficit entraîne une réduction partielle de Ti^{4+} en Ti^{3+} pour aboutir par exemple à la phase $\text{SrTiO}_{2.5}$ annoncée comme étant de structure cubique avec un paramètre de 3.902 Å. Les composés SrTiO_{3-x} viennent d'être réétudiés en détail par Wenhegong et coll. (Ref. 35). En fait, la réduction de SrTiO_3 donne naissance à des microphases, la structure de l'une d'entre elles $\text{SrTiO}_{2.72}$ a été étudiée en détail. La maille est quadratique ($a = 3.918$ Å, $c = 3.888$ Å) et les lacunes se répartissent inégalement dans les positions axiales ou équatoriales de l'octaèdre oxygéné. Lorsqu'une lacune est créée, il en résulte pour le titane un environnement oxygéné de type pyramidal à base carrée.

Cet environnement, bien qu'exceptionnel, se rencontre également dans les composés comportant uniquement des ions Ti^{4+} . Ils sont aussi divers que la FRESNOITE $\text{Ba}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (Réf. 36), la famille des titanates de terres rares Ln_2TiO_5 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}$) (Réf. 37) ainsi que dans $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (Réf. 38). Dans tous ces exemples, le groupement TiO_5 se caractérise par un déplacement du titane du centre du carré de la pyramide vers son sommet pour donner naissance à une liaison Ti-O courte 1.78 Å (Y_2TiO_5) ; 1.57 Å ($\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$) ; 1.66 Å ($\text{BaTiSi}_2\text{O}_8$). Ce déplacement peut être très important 0.5 Å dans le cas de la FRESNOITE ou beaucoup plus faible 0.05 Å pour Y_2TiO_5 .

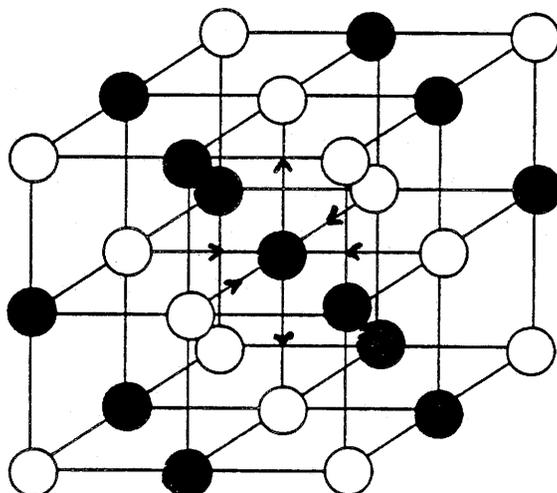
Les caractéristiques structurales des oxydes de cuivre monovalents ont déjà été présentées.

L'environnement du cuivre divalent est influencé par l'effet Jahn-Teller qui provoque dans la majorité des cas une élongation du site octaédrique oxygéné donnant naissance à deux liaisons longues ($d \geq 2.20$ Å) et quatre



Type I

○ Titane
● Cuivre



Type II

Figure.II.42.-Illustration des hypothèses d'ordonnement des ions cuivre et titane envisagées pour $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

liaisons courtes ($d \leq 2.05 \text{ \AA}$). Un environnement pratiquement isotrope a été trouvé dans le cas de $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ de type BaTiO_3 hexagonal : le cuivre en site octaédrique est entouré par trois oxygènes à 2.08 \AA et trois oxygènes à 2.065 \AA . A température ambiante, le signal R.P.E. est isotrope ($g = 2.197$).

Les déterminations structurales présentées ici moyennant toutes les contributions relevant de chacun des ions de transition titane ou cuivre, il était intéressant de modéliser une possible distribution de ceux-ci en accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux décrits dans ce mémoire. Certains de ceux-ci doivent être mis en évidence :

1- Le rapport $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ est pratiquement toujours constant quel que soit le matériau. Rappelons que ce rapport a été trouvé à la fois par analyse chimique, par mesure magnétique et plus indirectement par mesure de densité pour six compositions différentes. Il est l'indice de l'existence d'une petite entité particulièrement stable comportant une distribution ordonnée des ions cuivreux et cuivriques dans cette proportion.

2- Le caractère paramagnétique de tous ces matériaux implique l'existence d'ion Cu^{2+} isolé. Dans l'expression des courbes de susceptibilité, la valeur pratiquement constante du terme indépendant de la température qui est inversement proportionnel à la quantité $10 Dq$ signifie que le champ cristallin au site de tous les ions Cu^{2+} est constant.

3- L'absence de toute conductivité électronique importante exclut un mécanisme de hopping tout au moins à courte distance.

4- Les expériences de microscopie électronique concluent :

- à l'absence de tout microdomaine c'est-à-dire à l'existence d'une composition homogène,
- à une maille ayant pour paramètres dans les trois directions de l'espace le double de la maille élémentaire d'une perovskite idéale.

La prise en compte de tous ces résultats conduit à proposer deux modèles de clusters : type I et type II. Tous les deux correspondent à la composition formelle $\text{La}_8\text{Cu}_4\text{Ti}_4\text{O}_{24}$ en supposant une maille cubique. Chacun de ces clusters est formé de huit entités élémentaires $\text{LaCu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ distribuées d'une

manière topologiquement équivalente dans les trois directions de l'espace. Dans les deux cas, l'ion Cu^{2+} se trouve au centre du cluster.

Les types I et II diffèrent entre eux par le fait que dans le premier cas Cu^{2+} est entouré de six Cu^{1+} et dans le deuxième cas par six Ti^{4+} .

Le type I peut se comprendre dans la mesure où la charpente périphérique, ... Ti-O-Ti-O... imposerait la dimension de la maille ($= 3.945 \text{ \AA} \times 2$) dans les trois directions de l'espace. En admettant que l'ion Cu^{2+} engendre deux liaisons longues et quatre liaisons courtes dans le sens indiqué par les flèches (ce sens est arbitraire puisqu'il peut y avoir une orientation différente de cette distorsion d'un cluster à l'autre), à une liaison longue Cu(II)-O peut correspondre la liaison courte antagoniste Cu(I)-O. Dans le cas limite où celle-ci égalerait 1.85 \AA , celle-là serait au plus égale à 2.095 \AA , c'est-à-dire nettement inférieure à ce qui est généralement observé. Cette simple considération géométrique démontre que l'amplitude du déplacement de l'oxygène d'un site à l'autre ne peut être que très faible. En d'autres termes, l'environnement de Cu^{+} se différencie peu de celui de Cu^{2+} au niveau des premiers voisins oxygènes, mais plus nettement au niveau des seconds voisins cationiques (titane et cuivre).

Dans le type II, chaque ion Cu^{+} ou Cu^{2+} comporte six ions titane comme voisins cationiques en site octaédrique. Une telle configuration expliquerait bien à la fois la faible conductivité et le paramagnétisme de ces matériaux.

Ces descriptions font abstraction de la localisation des lacunes qui sont sans doute attachées à Cu^{+} mais leur taux n'est pas suffisant pour induire pour ces ions une coordinance uniquement linéaire.

Il est clair que l'un ou l'autre de ces modèles, qui ne sont pas exclusifs, impliquent pour les ions Cu^{+} et Cu^{2+} des environnements inusuels et non sans ambiguïté mais les méthodes d'études utilisées ne permettent pas une investigation plus poussée.

B. PROPRIETES MAGNETIQUES

Tous les matériaux étudiés sont paramagnétiques même à basse température. Les courbes $\chi^{-1} = f(T)$ passent par l'origine, ce qui exclut l'existence d'interactions magnétiques entre ions Cu^{2+} . Ces courbes s'incurvent progressivement vers l'axe des températures lorsque celles-ci s'élèvent. Elles ont été analysées par une équation du type :

$$\chi = \frac{C}{T} + \text{T.I.P.}$$

où C est la constante de Curie et le terme T.I.P. rend compte d'un paramagnétisme indépendant de la température.

Le Tableau II-39 présente pour tous les composés étudiés les valeurs des susceptibilités magnétiques à température ambiante, les constantes de Curie et les valeurs de T.I.P. Elles sont toutes du même ordre de grandeur lorsqu'on passe d'un composé à l'autre.

Les valeurs des constantes de Curie ramenées à un ion Cu^{2+} compte tenu des résultats de l'analyse chimique sont très voisines des valeurs calculées dans l'hypothèse de la contribution du spin seul.

L'ion Cu^{2+} possède un terme fondamental 2D . Sous l'action d'un champ octaédrique, il éclate en deux niveaux ${}^2T_{2g}$ et 2E_g séparés par une énergie appelée traditionnellement $10Dq$.

Les fonctions d'onde orbitales pour le terme fondamental 2E sont $|0\rangle$ et $\sqrt{1/2}(|2\rangle + |-2\rangle)$. Il n'y a donc pas de moment angulaire orbital associé à ces termes E puisque d'une part $\langle \psi | L_Z | \psi \rangle = 0$ quand $\psi = |0\rangle$ ou $\sqrt{1/2}(|2\rangle + |-2\rangle)$ et que d'autre part les opérateurs \hat{L}_+ et \hat{L}_- ne peuvent seulement agir que sur les fonctions d'onde dont les valeurs de M_L diffèrent de ± 1 . Les valeurs des constantes de Curie mesurées sont donc acceptables en première approximation.

Quand on envisage l'action du couplage spin-orbite entre les termes E et T , la susceptibilité magnétique prend la forme :

Composé	Susceptibilité mesurée à 290K et ramenée à un ion Cu ²⁺ X(u.e.m. C.G.S.)	Constante de Curie calculée pour un ion Cu ²⁺	Terme indépendant de la température calculé pour un ion Cu ²⁺ (x10 ⁶ u.e.m. C.G.S.)
La ₂ CuTiO _{6-δ}	0.0021	0.379	1180
Sr _{0.25} La _{1.75} CuTiO _{6-δ}	0.0021	0.392	940
Sr _{0.50} La _{1.50} CuTiO _{6-δ}	0.0022	0.392	1000
BaLaCuTiO _{6-δ}	0.0019	0.312	864
La ₃ Cu ₂ TiO _{9-δ}	0.0022	0.392	844
BaLa ₂ Cu ₂ TiO _{9-δ}	0.0020	0.332	836

Tableau II-39

$$\chi = \frac{N\beta^2}{kT} \left(1 - \frac{2\lambda l}{10Dq}\right)^2 + \frac{4N\beta^2 l^2}{10Dq} \quad (1)$$

- où N : est le nombre d'Avogadro
 β : le magnéton de Bohr
 k : la constante de Boltzmann
 λ : la constante de couplage spin-orbite
 et l : le facteur de réduction du moment orbital

L'équation (1) n'est que la moyenne des deux équations que l'on pourrait écrire en envisageant une distorsion du site octaédrique du Cu^{2+} comme résultat de l'effet Jahn-Teller : une élongation par exemple. (Cette éventualité sera discutée au paragraphe suivant).

Dans ce cas, on peut écrire :

$$\chi_{//} = \frac{N\beta^2}{kT} \left(1 - \frac{4l_z \lambda}{\Delta_2}\right)^2 + \frac{8N\beta^2 l_z^2}{\Delta_2}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N\beta^2}{kT} \left(1 - \frac{l_x \lambda}{\Delta_3}\right)^2 + \frac{2N\beta^2 l_x^2}{\Delta_3}$$

Δ_2 et Δ_3 représentent les énergies entre les niveaux ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$ d'une part et ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ d'autre part.

Quelle que soit l'hypothèse envisagée, la valeur expérimentale du T.I.P. ramenée à un ion Cu^{2+} est voisine de 1000×10^{-6} uem C.G.S. et est trop élevée pour être compatible avec une valeur réaliste du champ cristallin qui peut être estimée à 7500 cm^{-1} . Dans ce cas, la valeur du T.I.P. égale 130×10^{-6} uem CGS.

L'estimation du terme $10Dq$ à environ 7500 cm^{-1} fait référence à ce qui a été mesuré pour la famille des elpasolites (Ref. 39) :

$\text{Cr}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$	$10Dq = 7050 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Sr}_3\text{CuTa}_2\text{O}_9$	$10Dq = 8150 \text{ cm}^{-1}$
Ba_2CuWO_6	$10Dq = 6850 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$	$10Dq = 6850 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$	$10Dq = 7100 \text{ cm}^{-1}$

Comme cela a déjà été signalé, pour ce dernier composé, l'environnement de Cu^{2+} est pratiquement un octaèdre régulier avec trois distances Cu-O de 2.065 Å et trois distances Cu-O de 2.080 Å.

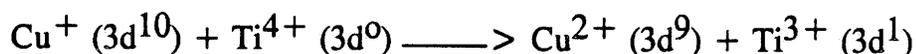
Cette différence entre T.I.P. calculé et observé est totalement inexpliquée dans le cas du modèle simple décrit ci-dessus.

LE PROBLEME DE L'EFFET JAHN-TELLER

Sur le plan expérimental :

(i) Tous les composés étudiés présentent un signal R.P.E. parfaitement symétrique ($g = 2.19$) (à l'exception des composés au baryum dont les échantillons contiennent souvent des traces de BaCuO_2).

(ii) Tous les composés ont une couleur très foncée qui rend impossible la détermination expérimentale des grandeurs Δ_1, Δ_2 et Δ_3 . Celle-ci peut avoir de multiples origines mais est principalement le résultat du transfert de charge entre ions Cu^+ et Ti^{4+} qui peut s'exprimer formellement par la relation :



Ces résultats posent le problème de l'existence d'une distorsion locale au site de Cu^{2+} par effet Jahn-Teller.

L'essentiel du théorème de Jahn et Teller peut être rappelé en suivant l'analyse du livre de O. Kahn (Ref. 40).

Une entité possédant N atomes peut vibrer selon $3N-1$ modes normaux. Si Q_k représente les coordonnées normales décrivant ces modes, l'hamiltonien électronique peut être développé en série de Taylor :

$$H = H_0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial H}{\partial Q_k} Q_k \dots$$

où H_0 est l'hamiltonien pour la configuration la plus symétrique de l'entité impliquée par exemple ici CuO_6 .

En considérant que les fonctions propres de H_0 , ψ_i^0 , pour la plus basse énergie sont dégénérées, Jahn et Teller ont démontré, qu'à l'exception des groupes linéaires, il existe toujours un mode normal de vibration tel qu'une intégrale

$$\langle \psi_i^0 | \frac{\partial H}{\partial Q_k} | \psi_j^0 \rangle \text{ soit différente de zéro}$$

avec une restriction pour la dégénérescence de spin de telle sorte que les doublets de Kramer ne sont pas affectés par l'effet Jahn-Teller.

Il est clair que l'effet Jahn-Teller apparaîtra lorsqu'une distorsion structurale sera énergétiquement favorisée. Usuellement, dans le cas de Cu^{2+} en coordinence octaédrique sont observées des elongations de cet octaèdre. (Notons que dans le cas particulier de $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ dont le site octaédrique est quasiment régulier, cette elongation n'est détectable que par l'orientation des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes d'oxygène). Toutefois, la structure de ce composé a été déterminée à la température ambiante alors que l'éclatement du signal R.P.E. n'apparaît qu'à 4K.

Dans la discussion relative aux propriétés cristallographiques, nous avons remarqué que le type structural perovskite des oxydes étudiés dans ce mémoire et l'ordre de grandeur du paramètre de maille limitaient l'amplitude possible du déplacement de l'oxygène. Tout processus d'elongation ou de raccourcissement des distances Cu(II)-O aura donc une portée restreinte par les liaisons concurrentielles Cu(I)-O (Modèle I) ou Ti-O (Modèle II). L'énergie de stabilisation

Jahn-Teller serait donc si faible qu'elle ne serait pas détectable à 4.2K. Cette explication de l'ensemble de nos résultats semble la plus réaliste.

La conclusion qui s'impose est la fameuse remarque de Vanvleck (1939) :

"It is of great merit of the Jahn Teller effect that it disappears when not needed !"

REFERENCES

- Ref. 1** G. CHARLOT et D. BEZIERS. "Méthodes modernes d'analyses quantitatives minérales", 2ème éd. Masson Cie, Paris (1949).
- Ref. 2** P. POIX. CR Acad. Sc. Paris, 268, série C, p. 1139 (1969).
- Réf. 3** P. POIX. CR Acad. Sc. Paris, 270, série C, p. 1852 (1969).
- Réf. 4** P. POIX. CR Acad. Sc. Paris, 274, série C, p. 620 (1972).
- Ref. 5** M. MAREZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER. Acta. Cryst., B26, 2008 (1970).
- Ref. 6** C. MICHEL et B. RAVEAU. Journal of Solid State Chemistry, 43, 73-80 (1982).
- Ref. 7** H.M. RIETVELD. J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969).
- Ref. 8** D. REINEN et C. FRIEDEL, **Structure and bonding**, 31-1-1979
- Ref. 9** D.B. WILES, A. SAKTHIVEL et R.A. YOUNG. Program DBW3 2S for Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns, School of physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332 (1987).
- Ref. 10** F. GALASSO, Structure, properties and preparation of perovskite - type compounds, Pergamon Press (1969).
- Ref. 11** G. BLASSE. J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 27, pp. 993-1003 (1965).
- Ref. 12** R. ROY. J. of Am. Ceram. Soc., 27, 581 (1954).
- Ref. 13** F. GALASSO et W. DARBY. Inorg. Chem., 4, 71 (1965).

- Ref. 14 I. FERNANDEZ, R. GREATREX et N.N. GREENWOOD. *J. of Solid State Chemistry* 32, 97-104 (1980).
- Ref. 15 W.A. GROEN, F.P.F. VAN BERKEL et D.J.W. IJDO. *Acta Cryst.*, C42, pp. 1472-1475 (1986).
- Ref. 16 A.J.H. MACKE. *Phys. Status Solidi A*, 39, 117-123 (1977).
- Ref. 17 A.J.H. MACKE et G. BLASSE. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1407-1409 (1976).
- Ref. 18 C. FONTENIT, M. PEZAT et A. DAOUDI. *Revue de chimie minérale*, t.15, p. 307 (1978).
- Ref. 19 P.A. SEINEN, F.P.F. VAN BERKEL, W.A. GROEN et D.J.W. IJDO. *Mat. Res. Bull.*, Vol. 22, pp. 535-542 (1987).
- Ref. 20 P.D. BATTLE et C.W. JONES. *Mat. Res. Bull.*, vol. 22, pp. 1623-1627 (1987).
- Ref. 21 R.D. SHANNON et C.T. PREWITT. *Acta. Cryst.*, B25, 925 (1969).
- Ref. 22 B. BOCHU, M.N. DESCHIZEAUX, J.C. JOUBERT, A. COLLOMB, J. CHENAVAS et M. MAREZIO. *J. Solid State Chemistry* 29, 291-298 (1979).
- Ref. 23 D.T. COPPENS et M. EIBSCHUTZ. *Acta Cryst.*, 19, 524 (1965).
- Ref. 24 M. MAREZIO et P.D. DERNIER. *Mat. Res. Bull.*, vol. 6, pp. 23-30 (1971).
- Ref. 25 J.B. GOODENOUGH et J.M. LONGO. *Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite related-compounds. Landolt-Bornstein Tabellen, New Serie III/4a Springer Berlin* (1970).

- Ref. 26** R.A. EVARESTOV et V.A. VERYASOV. *Phys. Stat. Sol. (b)* 158, 201 (1990).
- Ref. 27** V.M. GOLDSCHMIDT. *Skrifter Norske Videnskaps. Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl., n°8* (1926).
- Ref. 28** T. ISHIGURO, A. KITAZAWA, N. MITUZANI et M. KATO. *J. Solid State Chem.*, 40, pp. 170-174 (1981).
- Ref. 29** A. MBANDZA, E. BORDES, P. COURTINE, A. EL JAZOULI, J.L. SOUBEYROUX, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER. *Reactivity of solids*, 5, pp. 315-321 (1988).
- Ref. 30** P. DAY et R. ROBIN. *Adv. Inorg. Chem.*, 10, 247 (1966).
- Ref. 31** J.R. MONNIER et G. APAI. *Prepr., Div. Pet. Chem. Amer. Chem. Soc.*, 31 (2), 239 (1986).
- Ref. 32** M.L. ROJAS et J.L.G. FIERRO. *J. Solid State Chem.*, 89, pp. 299-307 (1990).
- Ref. 33** M. ABE et K. UCHINO. *Mat. Res. Bull.*, vol. 9, pp. 147-156 (1974).
- Ref. 34** M. KESTIGIAN, J.G. DICKINSON et R. WARD. *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, pp. 5598-5601 (1957).
- Ref. 35** WENHE GONG, H. YUN, Y.B. NING, J.E. GREEDAN, W.R. DATARS et C.V. STAGER. *J. Solid State Chem.*, 90, pp. 320-330 (1991).
- Ref. 36** P.B. MOORE et J. LOUISNATHAN. *Science*, v.156, pp. 1361-1362 (1962).
- Ref. 37** W.G. MUMME et A.D. WADSLEY. *Acta Cryst.*, B23, pp. 1327-1333 (1968).

- Ref. 38** S. ANDERSON et A.D. WADSLEY. *Acta Chem. Scand.*, 15, 663 (1961).
- Ref. 39** P. KOHL. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 442, 280 (1978).
- Ref. 40** O. KAHN. *Structure électronique des éléments de transition*. P.U.F. Paris (1977).

Liste des figures

- Figure.I.1.-Structure du matériau $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
- Figure.I.2.-Evolution des paramètres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction du taux d'oxygène δ .
- Figure.I.3.-Evolution de la température critique en fonction du taux de lacunes d'oxygènes dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
- Figure.I.4.-Dispositif d'évaporation sous vide.
- Figure.I.5.-Interaction entre un phonon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnels.
- Figure.I.6.-Schéma d'un spectromètre microRaman à détection multicanale.
- Figure.I.7.-Influence de la température et du temps de recuit sur la nature des phases présentes.
- Figure.I.8.-Variations du rapport R en fonction de la température de recuit et pour différents temps de recuit.
- Figure.I.9.-Evolution de la température critique en fonction de la concentration volumique en H_2O dans l'atmosphère de recuit. ($T_r=920^\circ\text{C}$). (Ref.1)
- Figure.I.10.-Spectres R.X. d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:
a-Dépôt de couches minces sur un substrat polycristallin de BeO.
b-Diffractogramme sur poudre d'un matériau massif.
- Figure.I.11.-Variations de la résistance en fonction de la température pour les couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites ex-situ.
- Figure.I.12.-Variations de la résistance en fonction du courant appliqué aux couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites ex-situ aux températures de 79K et 73.4K.

- Figure.I.13.-Photos au microscope électronique à balayage d'échantillons recuits ex-situ:
a-État de surface.
b-Mise en évidence de la forme "bâtonnet" des microcristallites.
- Figure.I.14.-Spectre Auger de surface d'un échantillon recuit ex-situ.
- Figure.I.15.-Profil Auger de concentration des différents cations présents dans les couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites ex-situ.
- Figure.I.16.-Spectres Raman enregistrés sur un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ selon les différentes configurations de polarisation.(Réf.39)
- Figure.I.17.-Spectres Raman enregistrés sur un échantillon de couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuit ex-situ.(Incidence rasante.)
- Figure.I.18.-Etude de la qualité épitaxiale des couches recuites ex-situ en fonction de leur épaisseur.
- Figure.I.19.-Dispositif d'évaporation sous vide adapté pour les recuits in-situ.
- Figure.I.20.-Comparaison des spectres R.X. d'un échantillon recuit in-situ sous 4 mbar d'oxygène (a), et d'un matériau massif d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (b).
- Figure.I.21.-Spectres R.X. des couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ élaborées in-situ à 650°C (a) et 780°C (b).
- Figure.I.22.-Variation thermique de la résistance électrique des couches minces recuites in-situ à 650°C et à 780°C..
- Figure.I.23.-Variations de la résistance en fonction du courant appliqué dans le cas des couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites in-situ à 650°C.

- Figure.I.24.-Photos au microscope électronique à balayage d'échantillons recuits in-situ à basse température (650°C).
- Figure.I.25.-Photos au microscope électronique à balayage d'échantillons recuits in-situ à haute température (780°C).
- Figure.I.26.-Profil de concentrations relevé sur 300 μm à la surface d'un échantillon recuit in-situ à 780°C.
- Figure.I.27.-Profils Auger de concentration des différents cations dans les couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ recuites in-situ.
- Figure.I.28.-Courbe détalonnage représentant le facteur d'anisotropie en fonction de l'inclinaison de l'axe c à la surface d'un monocristal d' YBaCuO élaboré au L.C.S.. (Ref.39)
- Figure.I.29.-Spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons recuits in-situ aux températures de 650°C (a) et 780°C (b).
- Figure.I.30.-Etude de la qualité épitaxiale des couches recuites in-situ en fonction de leur épaisseur.(a): $T_r=650^\circ\text{C}$ et (b): $T_r=780^\circ\text{C}$.
- Figure.I.31.-Caractéristique courant-tension d'une jonction Josephson.
- Figure.I.32.-Variations de la densité de courant critique normalisée j en fonction de la température réduite t pour les deux types de jonctions Josephson.(Ref.18)
- Figure.I.33.-Variations de la densité de courant critique en fonction de la température à champ nul.
- Figure.I.34.-Variations de la résistance de la couche en fonction de (I-Ic) pour différentes températures.

Figure.I.35.-Variations de la résistance de la couche en fonction de $(dR/dI)^2$ pour différentes températures.

Figure.I.36.-Variations du carré du gap supraconducteur en fonction de $(1-T/T_c)$.

Figure.I.37.-Variations de l'inverse du carré de la profondeur de pénétration en fonction de $(1-T/T_c)$.

Figure.II.1.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

Figure.II.2.-Comparaison des spectres R.X. des phases $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et GdFeO_3 .

Figure.II.3.-Structure des phases orthorhombiques de type GdFeO_3 .

Figure.II.4.-Spectres de diffraction X observé (-) et calculé (...) de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et la fonction différence.

Figure.II.5.-Structure de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

Figure.II.6.-Spectres R.X. de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$:

a-observé aux rayons X.

b-simulé dans l'hypothèse structurale du groupe d'espace Pbnm.

c-simulé dans l'hypothèse structurale du groupe d'espace $P2_1/n$.

Figure.II.7.-Spectre R.P.E. de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ enregistré à $T=4\text{K}$.

Figure.II.8.-Diffraction électronique suivant une zone $[0\ 0\ 1]$ d'un cristal cubique.

Figure.II.9.-Clichés de diffraction électronique du composé $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ pour différents axes de zones.

Figure.II.10.-Image d'un microcristal de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

Figure.II.11.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

- Figure.II.12.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$.
- Figure.II.13.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$.
- Figure.II.14.-Spectres R.X. des phases $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ (a) et $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ (b).
- Figure.II.15.-Mise en évidence du dédoublement de certaines raies du spectre R.X. de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$.
- Figure.II.16.-Spectres de diffraction X observé (-) et calculé (...) de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et la fonction différence.
- Figure.II.17.-Spectres de diffraction X observé (-) et calculé (...) de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et la fonction différence.
- Figure.II.18.-Spectre R.X. de $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$.
- Figure.II.19.-Clichés de diffraction électronique du composé $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ pour différents axes de zones.
- Figure.II.20.-Image d'un microcristal de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$.
- Figure.II.21.-Clichés de diffraction électronique du composé $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ pour différents axes de zones.
- Figure.II.22.-Image d'un microcristal de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$.
- Figure.II.23.-Evolution du logarithme de la conductivité électronique des phases $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ en fonction de l'inverse de la température.
- Figure.II.24.-Evolution du logarithme de la conductivité électronique de $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$ en fonction de l'inverse de la température.
- Figure.II.25.-Spectre R.P.E. de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ enregistré à $T=4\text{K}$.

Figure.II.26.-Spectre R.P.E. de $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ enregistré à $T=4\text{K}$.

Figure.II.27.-Spectre R.P.E. de $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$ enregistré à $T=4\text{K}$.

Figure.II.28.-Spectre R.X. de $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$.

Figure.II.29.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$.

Figure.II.30.-Spectre R.X. de $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$.

Figure.II.31.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$.

Figure.II.32.-Evolution du logarithme de la conductivité électronique des phases $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ (*) et $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$ (.) en fonction de l'inverse de la température.

Figure.II.33.-Spectre R.P.E. de $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$.

Figure.II.34.-Analyse thermogravimétrique du composé $\text{Nd}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ effectuée sous atmosphère réductrice d'argon/hydrogène

Figure.II.35.-Spectres R.X. de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ avant réduction (a) et après réduction (b) sous courant d'argon/hydrogène à 700°C .

Figure.II.36.-Spectre R.X. de $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ après réduction à 900°C sous courant d'argon/hydrogène.

Figure.II.37.-Spectres R.X. de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$:
a-avant réduction.
b-après réduction à 300°C sous argon/hydrogène.
c-après réduction à 400°C sous argon/hydrogène.

Figure.II.38.-Spectre R.P.E. de $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ réduit sous argon/hydrogène à 400°C .

Figure.II.39.-Spectre R.X. de la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ réoxydée à basse température.(T=450°C)

Figure.II.40.-Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$ avant et après le cycle d'oxydo-réduction.

Figure.II.41.-Cycle d'oxydo-réduction réalisé sur un échantillon de $\text{Nd}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

Figure.II.42.-Illustration des hypothèses d'ordonancement des ions cuivre et titane envisagées pour $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$.

LISTE DES TABLEAUX

1^{ère} PARTIE

- Tableau I-1 : Valeurs des énergies de formation pour différents oxydes
- Tableau I-2 : Comparaison des coefficients de dilatation volumique de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et de différents oxydes
- Tableau I-3 : Caractéristiques des couches recuites ex-situ en fonction du volume d'azote lors du recuit
- Tableau I-4 : Paramètres cristallins de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous forme cristalline et de couches minces
- Tableau I-5 : Dénombrement des modes de vibration actifs en Raman pour les phases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
- Tableau I-6 : Evolution du taux de cristallisation des couches recuites in-situ en fonction de la température de recuit
- Tableau I-7 : Comparaison des paramètres cristallins des couches minces $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ préparées par voies ex-situ et in-situ
- Tableau I-8 : Variations du courant critique et de sa densité à proximité de la température critique pour un échantillon recuit in-situ à haute température
- Tableau I-9 : Valeurs du gap supraconducteur calculées au voisinage de la température critique pour un échantillon recuit in-situ à haute température
- Tableau I-10 : Valeurs du champ magnétique appliqué dans les deux configurations de mesure
- Tableau I-11 : Valeurs du courant critique mesurées dans les deux configurations pour un échantillon recuit in-situ à haute température
- Tableau I-12 : Valeurs de la longueur de la jonction Josephson par rapport à l'épaisseur de la couche mince obtenues aux différentes températures envisagées
- Tableau I-13 : Densités de courant critique au niveau de la jonction Josephson pour les différentes températures de mesure
- Tableau I-14 : Profondeurs de pénétration calculées à proximité de la température critique

2^{ème} PARTIE

- Tableau II-1 : Paramètres cristallins des phases $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-2 : Comparaison des paramètres cristallins moyens expérimentaux et calculés par la méthode de P.Poix pour les phases $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-3 : Densités mesurées et théoriques pour les phases $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-4 : Positions atomiques de LaFeO_3
- Tableau II-5 : Paramètres de la collecte et de l'affinement RIETVELD pour la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-6 : 1^{er} affinement RIETVELD pour la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-7 : 2^{ème} affinement RIETVELD pour la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-8 : Positions atomiques de LaFeO_3
- Tableau II-9 : Distances et angles interatomiques dans l'octaèdre Cuivre/Titane de la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-10 : Distances La-O dans le polyèdre de lanthane pour la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-11 : Distances cation-terre rare pour la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-12 : Angles CuTi-O-CuTi et CuTi-O-La pour la phase $\text{La}_2\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-13 : Taux de Cu^{2+} présents dans les phases $\text{A}_x\text{La}_{2-x}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ déterminés à partir de l'analyse chimique et de mesures magnétiques
- Tableau II-14 : Paramètres cristallins des phases $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-15 : Densités des phases $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-16 : Facteur de GOLDSCHMIDT calculé pour les phases $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-17 : Paramètres de la collecte et de l'affinement RIETVELD pour la phase $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-18 : 1^{er} affinement RIETVELD pour la phase $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-19 : 2^{ème} affinement RIETVELD pour la phase $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$

- Tableau II-20 : Comparaison des 2 affinements RIETVELD effectués sur la phase $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-21 : Distances et angles interatomiques dans l'octaèdre Cuivre/Titane de la phase $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-22 : Distances La-O dans le polyèdre de lanthane pour la phase $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-23 : Distances cation-terre rare pour la phase $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-24 : Angles CuTi-O-CuTi et CuTi-O-La pour la phase $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{1.75}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-25 : Paramètres de la collecte et de l'affinement RIETVELD pour la phase $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-26 : 1^{er} affinement RIETVELD pour la phase $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-27 : 2^{ème} affinement RIETVELD pour la phase $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-28 : Distances et angles interatomiques dans l'octaèdre de Cuivre/Titane pour la phase $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-29 : Distances La-O dans le polyèdre de lanthane pour la phase $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-30 : Distances cation-terre rare pour la phase $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-31 : Angles CuTi-O-CuTi et CuTi-O-La pour la phase $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-32 : Positions atomiques de $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-33 : Positions et intensités des raies affinées obtenues pour la phase $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-34 : Densité de la phase $\text{BaLaCuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-35 : Energies d'activation et conductivités électroniques des phases $\text{A}_x\text{La}_{2-x}\text{CuTiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-36 : Paramètres cristallins de la phase $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{6-\delta}$
- Tableau II-37 : Positions et intensités des raies affinées obtenues pour la phase $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$
- Tableau II-38 : Positions et intensités des raies affinées obtenues pour la phase $\text{BaLa}_2\text{Cu}_2\text{TiO}_{9-\delta}$

Tableau II-39 : Valeurs des paramètres obtenus lors des mesures magnétiques réalisées sur les différentes phases étudiées