UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire : *Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO)*
Synthèse, Propriétés & Modélisation des Matériaux (SP2M)

THÈSE

CHIMIE

par

Sylvain DENIS

Cristallogenèse et caractérisations physico-chimiques des solutions solides supraconductrices $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$

Date de soutenance : 20/11/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Patrick BERTHET	Professeur (ICMMO - Orsay)
Rapporteurs :	Cécile AUTRET-LAMBERT	Maitre de conférences (GREMAN - Tours)
	Léo MAZEROLLES	Directeur de recherche (ICMPE - Thiais)
Examinateurs :	Matteo d'ASTUTO	Chargé de recherche (IMPMC - Paris)
	Claudia DECORSE	Maitre de conférences (ICMMO - Orsay)
	Frederico GARRIDO	Professeur (CSNSM - Orsay)

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier Mr Jean-Pierre MAHY, directeur de l'ICMMO, Mr Pierre MILLET, directeur du LPCES, ainsi que Mr Nita DRAGOE et Mme Loreynne PINSARD-GAUDART, directeurs du SP2M pour m'avoir accueilli dans leur institut/laboratoire.

Je souhaiterais également remercier Mr Léo MAZEROLLES et Mme Cécile AUTRET-LAMBERT pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que pour toutes les questions qui ont été soulevées dans les rapports et lors de la soutenance. Je voudrais aussi remercier Mr Frederico GUARRIDO pour avoir accepté de présider le jury.

Ce travail n'aurait jamais pu aboutir sans la présence de personnes importantes. Mr Patrick BERTHET, directeur de thèse, qui m'a soutenu durant cette période, m'apportant ses conseils et me faisant profiter de son savoir et de ses connaissances sur un grand nombre de sujets, scientifique ou non. Mme Claudia DECORSE, qui m'a encadré et m'a enseigné ses connaissances sur la croissance cristalline ainsi que les différentes techniques d'analyses utilisées. Et enfin, Mr Matteo d'ASTUTO pour sa collaborations et pour les échanges qui ont été effectués. J'ai beaucoup apprécié son aide et son implication sur le sujet, notamment pour m'avoir fait partager les différentes expériences réalisées au synchrotron SOLEIIL et au LLB.

Je tiens également à remercier toutes les personnes avec qui j'ai partagé du temps pendant cette période, Yanick ATEBA-BETANDA, Céline BARRETEAU, Céline BYL, Monica CIOMAGA-HATNEAN, Brigitte DUBOIS, Patrick HICHER, Jocelyn HOARAU, Morad IDIR, Romain JARRIER, Matthieu LANCRY, Nelly LECOEUR, Brahim NABI, Sekhar NEELA BEESSETTY, Gabriela PERCA, Alexandre REVCOVLESCHI, Kevin VERSTRAETE, ainsi que ceux que j'ai pu oublié de citer.

Je voudrais tout particulièrement remercier Bertrand POUMELLEC, pour son humour, son soutien et les moments partagés. Également un grand merci à Sylvain FRANGER, Nicolas RABASSO et Jean-Marc DUFFAULT, que j'avais initialement connus en qualité d'enseignant, avant de les découvrir en tant que collègues. Je les remercie pour les

bons moments passés ensemble, autour d'un café, d'un gâteau ou d'un verre, même si je suis désormais condamné à voir les axes cristallographiques différemment…

Je souhaite aussi exprimer tous mes remerciements à Romuald SAINT-MARTIN, pour son aide et ses connaissances scientifiques, ainsi qu'à Raphaël HAUMONT, qui, malgré son emploi du temps très chargé, m'a fait découvrir la cuisine moléculaire. Un grand merci pour les moments de franches rigolades et pour leur imagination débordante (les fameuses cousines…).

Je souhaite tout particulièrement remercier Manon HEILI, que j'ai appris à connaître tout le long de cette thèse. Ses qualités, sa gourmandise et sa joie de vivre m'ont permis de passer des moments très agréables dont les doux souvenirs perdureront.

Je souhaiterais également remercier tous mes amis, qui m'ont soutenu dans les moments difficiles comme dans les bons moments. Un grand merci à Christophe BERNARDET, mon ami d'enfance pour son soutien sans faille, ainsi qu'à Karen RADRIGAN pour son aide graphique. Merci également à Sébastien LE CORRE, pour la joie de le voir entrer en thèse dans le même laboratoire ainsi qu'à Julien GUILLOT, pour son aide psychologique et caféinée lors des croissances. Un grand merci au 405, Mikael BRASERO, Florian GESLIN, Norbert GENIEZ, Pierre MILLE, Frédéric ORIAS, Matt RAMBLA, Céline TATE, Florie TOGNINI, Pierre VALARD, ainsi qu'aux clermontois Fabien GERVASONI et Jonathan PLAS.

En dernier lieu, je souhaiterais remercier toute ma famille, notamment mes parents, mon frère et ma sœur pour avoir cru en moi et m'avoir soutenu pendant toutes ces longues années. Je sais que je ne les remercierai jamais assez pour tout l'amour qu'ils me portent, mais je tiens à leur dire que ce sentiment est partagé.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE ……1

Chapitre I GÉNÉRALITÉS 5

I.1. Généralités Structurales. 5

I.1.1. Structure du composé parent La_2CuO_4. 5

I.1.2. Effet du dopage sur la structure. 11

I.1.3. Effet du dopage sur les paramètres de maille. 16

I.2. La supraconductivité. 17

I.2.1. Propriétés fondamentales. 17

1.2.2. Supraconducteurs de type-I et de type-II. 18

1.2.3. Les bases de la théorie BCS. 19

1.2.4. Vortex dans les supraconducteurs de type-II. 21

1.2.5. Le gap dans les supraconducteurs et le coefficient de Ginzburg-Landau. . 23

1.2.6. Le cas des cuprates. 24

I.3. Propriétés électriques et magnétiques. 25

I.3.1. Transport électrique dans la famille de cuprates La_2CuO_4. 25

I.3.1.1. Dans les céramiques. 25

I.3.1.2. Dans les cristaux. 26

I.3.2. Magnétisme. 28

I.4. La température critique. 30

I.4.1. Dans les cuprates $La_{2-x}M_xCuO_4$ (M=Ba, Sr). 30

I.4.2. L'effet de la substitution au Néodyme sur les cuprates $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. 31

I.5. Les « stripes », ou rubans de charges. 34

I.6. Préparation des échantillons. 36

I.6.1. Diagramme de phase. 36

I.6.1.1. Diagramme de phase du binaire La_2O_3-CuO. 36

I.6.1.2. Diagramme de phase du ternaire La_2O_3-CuO-SrO. 38

I.6.2. Préparation des céramiques. 40

I.6.3. Les monocristaux. 42

I.6.3.1. Croissance en flux. 42

1.6.3.2. Croissance par la méthode de la zone flottante. 44

I.7. La stœchiométrie en oxygène. 48

I.7.1. Détermination de la teneur en oxygène. 49
I.7.2. Les effets de la teneur en oxygène sur les propriétés des cuprates de la famille La_2CuO_4. 51
I.7.2.1. Effet de la teneur en oxygène sur la température critique. 51
I.7.2.2. Effet sur la structure électronique. 52
I.7.2.3. Rôle de l'atmosphère de synthèse sur la teneur en oxygène. 52
Chapitre II Techniques expérimentales 55
II.1. Croissance cristalline par fusion de zone verticale. 55
II.1.1. Description et principe du four à image. 55
II.1.2. Croissance de cristaux à fusion non congruente. 61
II.1.3. Utilisation d'une zone solvante. 62
II.1.4. Paramètres influençant la croissance. 63
II.1.4.1. Qualité du barreau d'alimentation. 63
II.1.4.2. Choix du support. 64
II.1.4.3. Le solvant. 65
II.2. La diffraction des rayons X. 66
II.2.1. La DRX sur poudre. 66
II.2.2. La méthode de Rietveld. 67
II.2.3. La DRX sur cristaux par la méthode de Laue. 71
II.3. Microscopies. 72
II.3.1. Préparation des échantillons. 72
II.3.2. Détermination de la qualité cristalline d'un cristal par microscopie optique à lumière polarisée. 72
II.3.3. Microanalyse élémentaire par microsonde électronique. 73
II.3.3.1. L'appareillage. 73
II.3.3.2. Le principe. 74
II.4. Analyse des propriétés magnétiques. 75
II.4.1. Méthode d'analyse. 75
II.4.2. Magnétomètre à SQUID. 76
II.4.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM ou Vibrating Sample Magnetometer). 79
II.4.4. SQUID vs VSM. 80
Chapitre III Étude préliminaire sur céramiques 83
III.1. Élaboration des céramiques. 83

III.2. Analyses cristallographiques des solutions solides. 85
III.2.1. Résultats expérimentaux. 85
III.2.2. Évolution structurale de la solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. 92
III.2.3. Évolution structurale de la solution solide $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. 96
III.2.4. Discussion / Comparaison des deux systèmes. 101
III.3. Propriétés magnétiques des solutions solides. 102
III.3.1. Propriétés magnétiques de la solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. 102
III.3.2. Propriétés magnétiques de $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. 107
III.3.2.1. Résultats. 107
III.3.2.2. Interprétations et discussions. 113
III.4. Conclusion. 116
Chapitre IV Croissance cristalline 119
IV.1. Détermination de la composition de la zone solvante. 119
IV.2. Croissances cristallines. 124
IV.2.1. Préparation des croissances. 124
IV.2.1.1. Le barreau d'alimentation et le support. 124
IV.2.1.2. La pastille solvante. 125
IV.2.2. Résultat des croissances. 125
IV.2.3. Identification des phases dans les solides cristallisés. 130
IV.2.4. Qualité cristalline des solides cristallisés. 132
IV.2.4.1. Exemples de résultats obtenus. 132
IV.2.4.2. Évolution de la qualité cristalline dans le solide cristallisé. 134
IV.2.4.3. Orientation des cristaux. 136
IV.2.5. Étude de la composition des solides cristallisés. 137
IV.2.5.1. Le composé La_2CuO_4. 137
IV.2.5.2. Les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. 138
IV.3. Propriétés magnétiques des cristaux. 144
IV.3.1. Résultats expérimentaux. 144
IV.3.2. Influence de l'anisotropie sur la susceptibilité magnétique. 147
IV.3.3. Influence de la microstructure sur la susceptibilité magnétique. 150
IV.3.3.1. Refroidissement sans champ magnétique. 150
IV.3.3.2. Refroidissement en présence d'un champ magnétique. 151
IV.3.4. Comportement paramagnétique. 151
IV.4. Conclusion. 153

CONCLUSION GÉNÉRALE ……155
RÉFÉRENCES……159

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le XX° siècle a été marqué par de nombreuses découvertes technologiques, scientifiques mais aussi par la compréhension et l'explication de phénomènes jusqu'à lors restés inexpliqués. De nombreuses évolutions ont pu être réalisées à l'aide de progrès antérieurs. Ainsi Heike KAMERLINGH ONNES, grâce à ses recherches pour obtenir la plus basse température possible, liquéfia l'hélium en 1908. Trois ans plus tard, en 1911, il observa une brusque chute de la résistivité du mercure lorsque celui-ci est refroidi à des températures proches de la température d'ébullition de l'hélium liquide. Il nomma ce phénomène la supraconductivité. Un an plus tard, il remarqua qu'en appliquant un champ, ou un courant électrique fort, la résistivité du mercure était restaurée. D'autres éléments purs tels que le plomb en 1913 et le niobium en 1930 se sont révélés être des éléments supraconducteurs à très basse température (en dessous de 7,2K et 9,2K respectivement).

Une deuxième propriété remarquable des matériaux supraconducteurs a été découverte en 1933 par Walter MEISSNER et Robert OCHSENFELD. Lorsqu'un échantillon supraconducteur est refroidi en présence d'un champ magnétique faible, le champ magnétique est expulsé de l'échantillon. Cet état est appelé le diamagnétisme parfait (aussi appelé effet Meissner). Cette découverte amena en 1934, les frères Fritz et Heinz LONDON à établir un modèle permettant d'expliquer cet effet. Le modèle de London met en évidence des courants de surface, aussi appelés supercourants permettant de créer un champ magnétique qui annule celui appliqué. Ces supercourants circulent sans dissipation d'énergie dans une région d'épaisseur λ, appelé profondeur de pénétration du champ magnétique. Dans cette région, l'amplitude du champ magnétique décroit exponentiellement depuis la surface.

Les années 1950 marquent une grande avancée dans le domaine. Tout d'abord, en 1950, Vitaly GINZBURG et Lev LANDAU proposent une théorie phénoménologique (ou théorie macroscopique) de la supraconductivité, qui prédit deux comportements supraconducteurs. Le premier est celui qui a été décrit jusqu'à présent et définit les supraconducteurs de type-I. Les autres supraconducteurs ont la particularité d'expulser de faibles champs magnétiques, puis de n'expulser que partiellement des champs plus forts. Cela conduit à des états mixtes, ou le matériau est constitué de zones supraconductrices et non supraconductrices. Ils sont appelés supraconducteurs de type-II et ont l'intérêt de résister à des champs plus importants que ceux de type-I.

L'année 1957 a été marquée par deux grandes découvertes.

Tout d'abord, Alexei ABRIKOSOV a prédit la formation d'un réseau de vortex dans les supraconducteurs de type-II dans leur état mixte. Les vortex étant considérés comme de longs tubes de champ magnétique traversant le matériau.

La deuxième avancée de cette année est la théorie microscopique de la supraconductivité, proposée par John BARDEEN, Leon COOPER et Robert SCHRIEFFER. Celle-ci est couramment appelée : théorie BCS. Dans l'état normal, les électrons de conduction d'un matériau vont avoir tendance à se repousser à cause de la force coulombienne. Mais lorsque ce matériau est refroidi en dessous de la température où il passe dans son état supraconducteur (cette température est appelée température critique T_c), les électrons de moments et de spins opposés s'apparient pour former des paires de Cooper. Ce couplage s'effectue par l'intermédiaire des phonons. La distance séparant les deux électrons d'une paire de Cooper, appelée longueur de cohérence, peut être de plusieurs nanomètres. Cette théorie est encore d'actualité aujourd'hui. Cependant, elle ne permet de décrire que partiellement la supraconductivité pour les supraconducteurs de type-II. De plus, la température critique maximale prévue par le modèle ne peut excéder 30K, limite largement dépassée actuellement.

Dans cette théorie, les paires de Cooper sont considérées comme des bosons, et ne sont donc pas soumises au principe d'exclusion de Pauli. Elles peuvent donc toutes être dans le même état quantique (elles obéissent à la statistique de Bose-Einstein). Brian JOSEPHSON a prédit en 1962 la présence d'un effet tunnel entre deux supraconducteurs séparés par une fine couche (~10 Å) d'un isolant. Cette prédiction a rapidement été démontrée expérimentalement un an plus tard et a conduit à de nombreuses applications.

Pendant que la communauté scientifique avançait dans la compréhension de ce phénomène, elle cherchait aussi les matériaux ayant les températures critiques les plus élevées. Après les éléments purs, des composés binaires se sont révélés être des supraconducteurs présentant souvent des températures critiques plus élevés que ceux-ci. En 1973, l'alliage de type A-15 Nb_3Ge possède la température critique la plus haute (23K). L'année 1986 marque un important tournant dans cette course à la plus haute température critique. Johannes Georg BEDNORZ et Karl Alexander MÜLLER font la découverte de la supraconductivité dans des cuprates. Plus précisément, des céramiques composées de lanthane, de baryum, de cuivre et d'oxygène présentent une température critique supérieure à 30K. Cela a marqué une véritable révolution, puisque ce résultat permet non seulement une avancée remarquable de l'évolution de la température critique, mais permet aussi de dépasser les limites de la théorie BCS. Cela ne remet pourtant pas complètement en cause cette théorie.

Dans ces supraconducteurs à haute température critique, certains aspects de cette théorie ne sont plus vérifiés.

La communauté scientifique, d'abord sceptique sur cette surprenante découverte a reproduit et amélioré ces résultats. Il y a alors eu un engouement pour la recherche de la supraconductivité dans les oxydes. Ainsi, en 1987, des groupes de recherches coordonnées par Maw-Kuen WU et Paul CHU ont mis en évidence une température critique de 92K dans des céramiques de type $YBa_2Cu_3O_7$. Ces oxydes ont été les premiers à devenir supraconducteurs à une température supérieure à celle d'ébullition de l'azote liquide. En 1988, des cuprates de bismuth et de thallium ont révélés des températures critiques de respectivement 110 K et 125 K.

Les cuprates restent la famille de composés qui possèdent les plus hautes températures critiques. Cependant, d'autres familles ont fait leur apparition. C'est le cas des pnictures en 2008. Ces semi-métaux à base de fer et d'arsenic peuvent être supraconducteur jusqu'à 56K.

Malgré ces avancées, il n'a toujours pas été établi de théorie parvenant à expliquer avec précision la supraconductivité dans ces nouveaux supraconducteurs à hautes températures critiques. D'un point de vue expérimental, les recherches sont régulièrement relancées grâce à l'apparition de nouvelles technologies de plus en plus puissantes et perfectionnées, comme par exemple le rayonnement synchrotron de troisième génération. Ces nouvelles recherches permettent d'obtenir des informations de plus en plus précises et poussées, amenant les physiciens à étudier des pistes existantes, ou à développer de nouvelles explications.

Ces nouvelles technologies étant de plus en plus précises, les échantillons étudiés doivent être d'excellente qualité. En effet, le moindre défaut présent dans l'échantillon peut conduire à une interprétation erronée des résultats d'une expérience très performante. Les matériaux possédant la meilleure qualité cristalline sont les monocristaux. Leur synthèse doit donc être parfaitement maitrisée pour qu'ils soient en mesure d'être analysés.

Ce manuscrit va traiter de la cristallogenèse de monocristaux de cuprates de type La_2CuO_4 dopés par des ions alcalino-terreux. De tous les cuprates à hautes températures critiques, cette famille possède la structure cristalline la plus simple. Elle est donc plus particulièrement étudiée pour essayer de comprendre certains phénomènes.

Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons à deux séries de solutions solides. La cristallogenèse des solutions solides dopées au strontium semble plus simple. Elles sont également une bonne base pour l'étude de celles également substituées avec du néodyme ($La_{2-y-x}Nd_ySr_xCuO_4$). Les propriétés magnétiques de ces dernières évoluent grandement en

fonction du taux de substitution. Lorsque y = 0,4 et x = 0,125, un ordre magnétique particulier apparaît. Des domaines antiferromagnétiques sont séparés par des rubans de charges appelés « stripes ». Une étude approfondie de ce phénomène pourrait être très utile pour améliorer la compréhension de la supraconductivité.

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur ces composés. Dans le *Chapitre I*, nous verrons donc les caractéristiques et les propriétés de ces solutions solides. Certaines notions, notamment celles traitant de la supraconductivité seront rappelées.

Le *Chapitre II* détaillera les différentes techniques expérimentales qui ont servi à la cristallogenèse, ainsi qu'à la caractérisation des différents échantillons.

Le C*hapitre III* présentera une étude effectuée sur les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ sous forme de céramiques. Les résultats structuraux et les propriétés magnétiques de ces échantillons sont analysés pour la gamme supraconductrice, soit $0,05 \leq x \leq 0,30$.

Le C*hapitre IV* sera consacré à la description des conditions ayant permis de réaliser les croissances cristallines puis aux résultats des caractérisations des solides obtenus. Les efforts ont principalement été concentrés sur les compositions telles que x soit proche 0,125. Ceux-ci ont eu pour objectifs la détermination des paramètres permettant de stabiliser la croissance et de maitriser la composition des monocristaux produits. Leur caractérisation a été effectuée à l'aide des méthodes présentées au Chapitre II. Leurs propriétés supraconductrices ont été mises en évidence par des mesures magnétiques présentant des différences significatives avec celles des céramiques étudiées au Chapitre III.

Chapitre I GÉNÉRALITÉS

I.1. Généralités Structurales.

La supraconductivité des cuprates est intimement liée à leur structure cristalline. Les publications concernant les propriétés de ces matériaux font fréquemment référence à cette dernière qu'il apparait donc nécessaire de présenter en premier lieu.

I.1.1. Structure du composé parent La_2CuO_4.

La structure de ce composé a été décrite dès 1973 comme un dérivé orthorhombique de la structure quadratique K_2NiF_4 [Longo1973], schématisée sur la **Figure 1**.

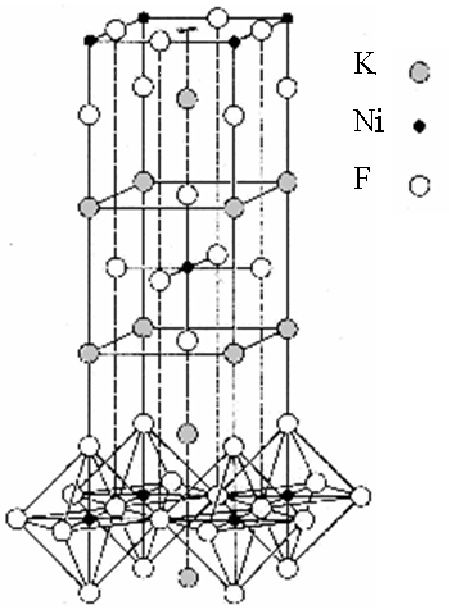


Figure 1. Structure quadratique de K_2NiF_4.

doi:10.1016/S0921-4534(97)01637-7 Copyright © 1973 Published by Elsevier Inc.

Cette structure correspond au terme n=1 des phases de type Ruddlesden-Popper ($AO.\ n\ ABO_3$) dont la structure pérovskite est le terme n infini. La_2CuO_4 est ainsi formé par une alternance de plans CuO_2 entre lesquels sont intercalées deux couches de plans LaO.

Comme dans les pérovskites, il est possible de définir le facteur de tolérance de Goldschmidt **t** par l'équation **(1)**:

$$t = \frac{r_{La} + r_O}{\sqrt{2} * (r_{Cu} + r_O)} \quad \textbf{(1)}$$

Ce facteur peut être calculé à partir des rayons ioniques établis par Shannon [Shannon1976] dont les valeurs pour les ions présents dans les composés étudiés sont présentées dans le **Tableau 1**. Dans cette structure, les oxygènes ont deux environnements différents. L'un, qui sera par la suite appelé O(1), est constitué de 4 ions lanthane et de 2 ions cuivre, tandis que l'autre, sous l'appellation O(2), est formé par 4 ions lanthane, 1 ion cuivre et encore 1 ion lanthane. Pour simplifier, la coordinence de ces deux oxygènes est fixée à 6.

Tableau 1. Rayons ioniques de quelques éléments présents dans les cuprates supraconducteurs.

Ion	Coordinence	Charge	Rayon ionique (Å)
Ba	9	2	1,47
Cu	6	2	0,73
		3	0,54
La	9	3	1,216
Li	6	1	0,76
Na	9	1	1,24
Nd	9	3	1,163
O	6	-2	1,40
Sr	9	2	1,31

Dans le cas d'une pérovskite parfaite le facteur de Goldschmidt vaut 1 et la structure est cubique. Pour une structure de type K_2NiF_4, le système de plus haute symétrie sera quadratique. Dans le cas de La_2CuO_4, le facteur de tolérance calculé est de l'ordre de 0,87. Cette faible valeur du facteur de Goldschmidt montre que la structure serait sous contrainte si les ions occupaient les positions idéales. Pour relaxer ces contraintes les octaèdres CuO_6 basculent, ce qui se traduit par un déplacement hors des plans CuO_2 des ions oxygène et une diminution des distances La-O. À température ambiante ces basculements sont ordonnés et La_2CuO_4 adopte une structure orthorhombique [Radaelli1994]. Une élévation de température

entraine le passage à des basculements dynamiques qui conduisent à une structure quadratique. La structure de La_2CuO_4 est montrée en **Figure 2** dans ces deux systèmes. La transition orthorhombique vers quadratique a été mesurée à 530K [Torrance1988].

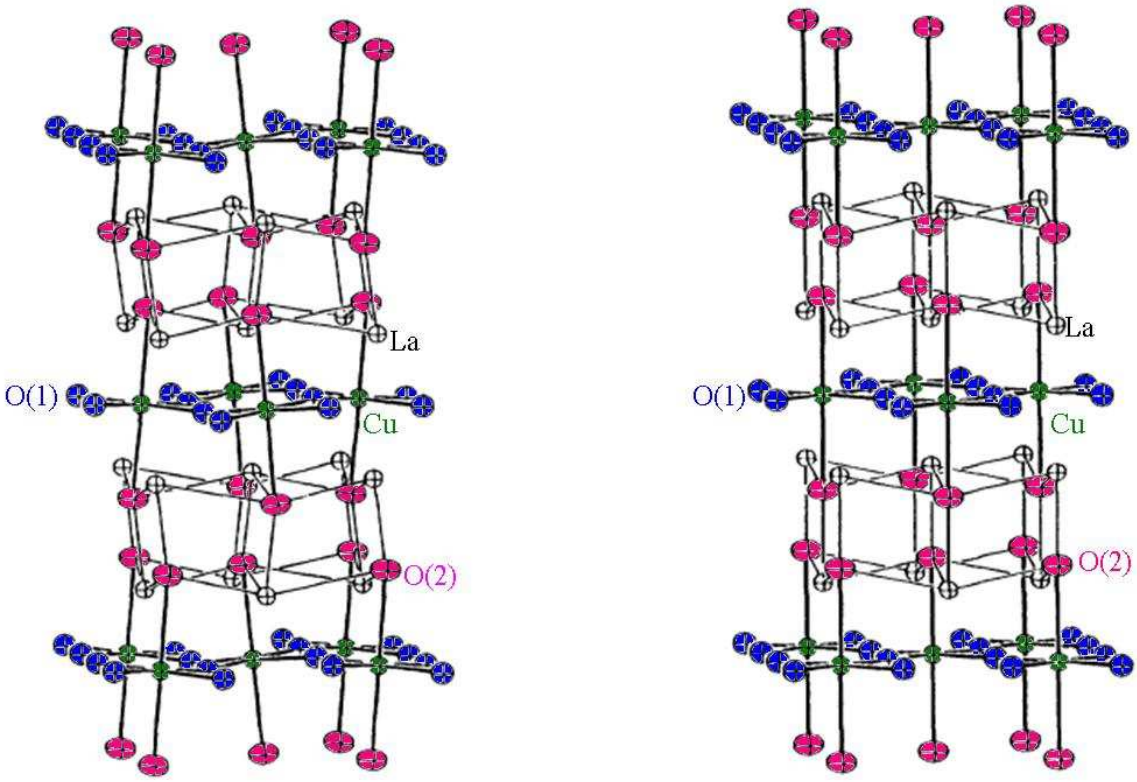


Figure 2. La_2CuO_4 sous sa forme orthorhombique (à gauche) et sous sa forme quadratique (à droite). O(1) est l'oxygène présent dans les plans CuO_2 et O(2) l'oxygène des plans LaO. [Radaelli1994]

Le groupe d'espace Fmmm (No 69) a tout d'abord été attribué au composé La_2CuO_4 à température ambiante, tout en émettant des réserves pour un groupe de plus faible symétrie, qui a été identifié plus tard comme étant le groupe d'espace Bmab (No 64). Un affinement de structure après analyse par diffraction des rayons X donne les paramètres de maille **a**=5,363 (5) Å, **b**=5,409 (5) Å et **c**=13,17 (1) Å avec 4 formules par maille. Pour une température supérieure à la température de transition structurale, le groupe d'espace du composé sous sa forme quadratique est I4/mmm (No 139). Les relations entre les paramètres de maille de la structure quadratique et ceux de la structure orthorhombique vérifient les équations **(2)** à **(4)** [Longo1973] :

$$a_O \approx \sqrt{2} * a_T \quad \textbf{(2)}$$

$$b_O \approx \sqrt{2} * b_T \quad \textbf{(3)}$$

$$c_O \approx c_T \quad \textbf{(4)}$$

La température joue donc un rôle important dans la structure cristalline. Il est donc intéressant de comparer les distances entre les ions pour les polyèdres de coordination du cuivre et du lanthane. Pour cela, des éléments de la structure La_2CuO_4 ont été représentés sur la **Figure 3** et la **Figure 4** à l'aide du logiciel Diamond en utilisant les résultats de l'affinement de structure réalisé par Radaelli et al. [Radaelli1994]. Dans le cas de la structure quadratique, sa haute symétrie implique un octaèdre étiré, avec des oxygènes axiaux équidistants et des oxygènes équatoriaux équidistants.[Cava1987a]

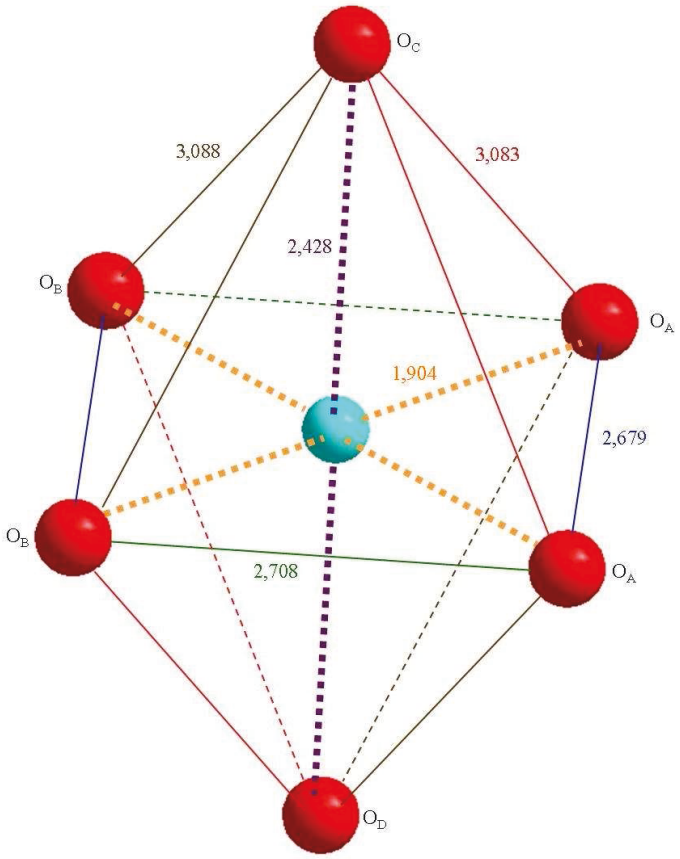


Figure 3. Représentation d'un octaèdre CuO_6 du composé La_2CuO_4 dans sa structure orthorhombique à 295 K. Les positions atomiques sont extraites de l'étude de Radaelli et al. [Radaelli1994]. Les distances, en angstrœms, sont calculées à l'aide du logiciel Diamond. Le code de couleur est celui du Tableau 2. O_A et O_B sont positionnés sur les sites O(1), tandis que O_C et O_D sont sur les sites O(2).

Tableau 2. Distances et angles entre les ions dans les octaèdres CuO_6 du composé La_2CuO_4 dans sa structure orthorhombique. [Radaelli1994] Les différentes couleurs correspondent à celles également présentes sur la Figure 3.

Distance Cu-O (Å)	295 K	10 K		Angles (°)	295 K	10 K
Cu-O_A et Cu-O_B	1,904	1,903		O_A-Cu-O_A et O_B-Cu-O_B	89,4	89,0
Cu-O_C et Cu-O_D	2,428	2,420		O_A-Cu-O_B	90,6	91,0
Cu-Cu	3,804	3,801		O_A-Cu-O_C et O_B-Cu-O_D	89,9	89,6
O_A-O_B	2,708	2,716		O_A-Cu-O_D et O_B-Cu-O_C	90,1	90,4
O_A-O_A et O_B-O_B	2,679	2,667		Cu-O_A-Cu	174,0	173,4
O_A-O_C et O_B-O_D	3,083	3,089				
O_A-O_D et O_B-O_C	3,088	3,069				

Les octaèdres CuO_6 dans la structure orthorhombique de La_2CuO_4 ont subi une rotation autour de l'axe cristallographique **a**. Cette rotation est accompagnée d'une déformation des angles de l'octaèdre. Dans le cas d'une structure quadratique, ces derniers valent 90° ou 180° [Cava1987a]. Ici, ils s'écartent de ces angles particuliers. De plus, cette rotation s'accroit avec la diminution de la température, impliquant un rapprochement entre les oxygènes axiaux et les plans formés par les oxygènes équatoriaux. Ceci est bien transcrit par l'évolution de la distance entre les oxygènes axiaux et équatoriaux. En revanche, les distances entre les oxygènes de ce plan (O_A et O_B) et le cuivre ne sont pas, ou très peu affectées par la température. L'inclinaison du plan est en revanche dépendante de la température. En effet, l'angle formé par deux atomes de cuivre et l'un des oxygènes équatoriaux s'écarte de plus en plus de 180° en diminuant la température, preuve d'une rotation plus importante. Ceci marque aussi un rapprochement de ces deux cuivres. De plus, la modification des angles formés entre les oxygènes équatoriaux et le cuivre affecte aussi les distances entre ces oxygènes. Alors que les distances entre deux oxygènes O_A d'une part, et O_B d'autre part, ont tendance à diminuer, la distance entre un oxygène O_A et un oxygène O_B augmente.

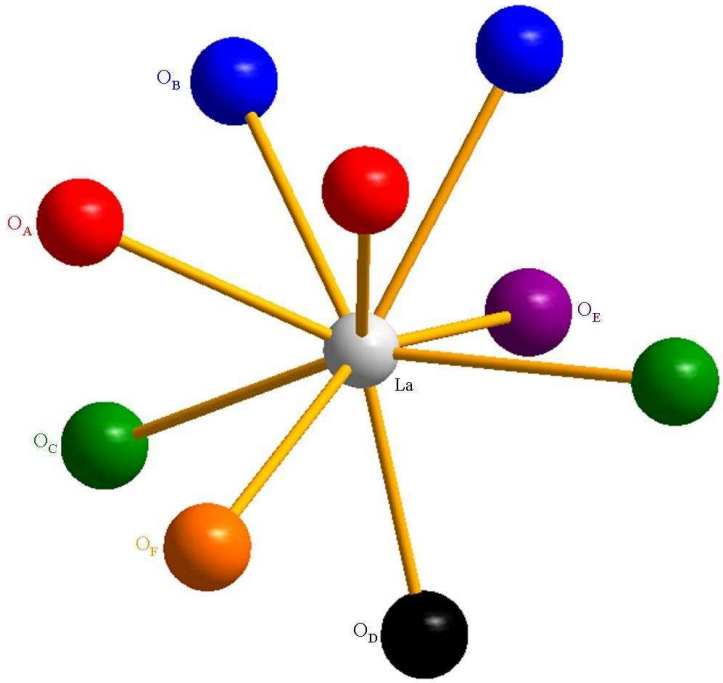


Figure 4. Représentation du polyèdre de coordination du lanthane dans le composé La_2CuO_4 sous sa structure orthorhombique à 295 K. Les positions atomiques sont extraites de l'étude de Radaelli et al. [Radaelli1994]. Le code de couleur est celui du Tableau 3. O_A et O_B sont positionnés sur les sites O(1), tandis que O_C, O_D, O_E et O_F sont sur les sites O(2).

Tableau 3. Distances entre les ions oxygène et lanthane dans le polyèdre de coordination du lanthane du composé La_2CuO_4 dans sa structure orthorhombique. [Radaelli1994] Les différentes couleurs correspondent à celles également présentes sur la Figure 4.

Distance La-O (Å)	295 K	10 K
La-O_A	2,585	2,577
La-O_B	2,689	2,683
La-O_C	2,748	2,738
La-O_D	2,343	2,348
La-O_E	2,552	2,515
La-O_F	2,980	3,030

Les distances lanthane-oxygène sont assez variables. Pour les neuf ions oxygène, il existe six distances différentes. Les deux premières, qui sont présentes dans le tableau ci-dessus, correspondent à la distance entre le lanthane et les quatre oxygènes équatoriaux des octaèdres CuO_6. L'équidistance du lanthane par rapport à ces oxygènes est détruite quand les octaèdres basculent. La distance entre les oxygènes qui s'élèvent au-dessus du plan CuO_2 et le lanthane (La-O_B) est plus grande que l'autre. Lorsque la température diminue, ces deux

distances diminuent aussi. La contrainte des plans LaO favorise donc le rapprochement entre les oxygènes O_B et le lanthane.

Les cinq derniers oxygènes (O_C (x2), O_D, O_E et O_F) sont des oxygènes axiaux des octaèdres. Les deux oxygènes O_C, couplés avec O_E et O_F sont situés dans le même plan, tandis que O_D est positionné dans le plan en dessous. Lors de la transition structurale quadratique vers orthorhombique, les oxygènes O_D, O_E et O_F se déplacent dans le même sens que le lanthane, alors que les deux oxygènes O_C bougent en sens opposé. La chaîne O_C-La-O_C est parallèle à l'axe **a**. Or, cet axe n'est pas affecté par la distorsion de la maille car les axes des octaèdres basculent dans les plans (**b,c**). Le lanthane reste donc équidistant de ces deux oxygènes, et cette distance diminue avec la température.

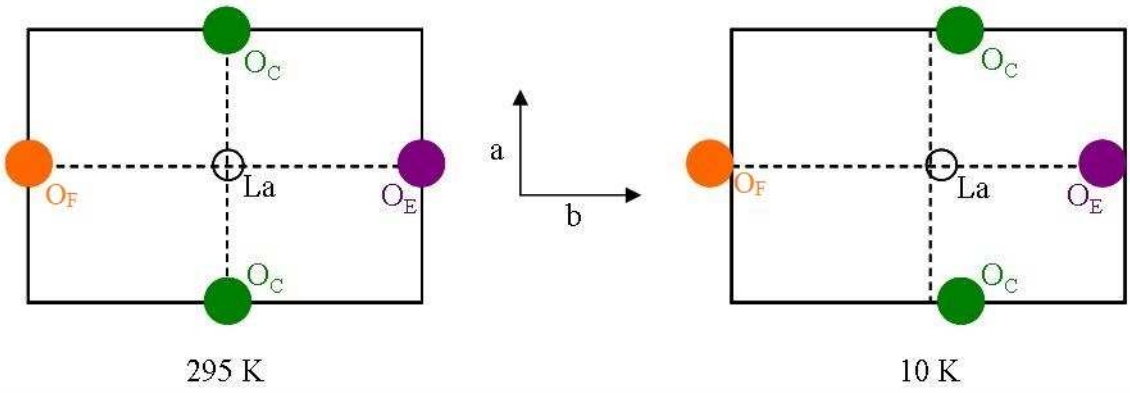


Figure 5. Schéma simplifié des déplacements des oxygènes O_C, O_E, O_F et du lanthane, de la Figure 4 en projection sur le plan (ab). Les déplacements des atomes sont exagérés.

La chaine O_E-La-O_F est parallèle à l'axe **b**. Le basculement des octaèdres et les contraintes vont donc jouer un rôle important dans la modification des distances. Ainsi, à une température plus faible, d(La-O_E) diminue alors que d(La-O_F) augmente. L'angle de basculement des octaèdres est le même pour tous. Les deux oxygènes sont donc déplacés de la même distance et dans le même sens. Comme le montre la **Figure 5**, cette différence est donc due au déplacement du lanthane, différent de celui des oxygènes.

I.1.2. Effet du dopage sur la structure.

Il a été vu dans la section précédente que le composé La_2CuO_4 possédait une structure cristallographique dépendante de la température. Des substitutions sur le site du lanthane par des éléments spécifiques peuvent également induire un changement structural du composé [Fujita1987]. À température ambiante et en fonction de la composition de la solution solide

obtenue, celle-ci va posséder une structure cristalline orthorhombique (Bmab) ou quadratique (I4/mmm).

Si la stœchiométrie en oxygène est conservée, le remplacement partiel des ions La^{3+} par des alcalino-terreux M^{2+} (ici Ba ou Sr) va tout d'abord entrainer une oxydation d'une partie des ions Cu^{2+} en ions Cu^{3+} afin de conserver la neutralité électrique de la structure. Cette oxydation entraine une diminution de la distance moyenne Cu-O. Les rayons ioniques des substituants étant supérieurs à ceux de La^{3+} (**Tableau 1**), le rayon moyen La/M va augmenter proportionnellement au taux de substitution. Ces deux modifications se traduisent par une augmentation du facteur de tolérance de Goldschmidt qui conduit à une transition de la structure orthorhombique vers la structure quadratique. A température ambiante, cette transition est visible aux alentours des compositions $La_{1,91}Ba_{0,09}CuO_4$ [Fujita1987] et $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$. [Radaelli1994, Takagi1989]

La structure cristalline de La_2CuO_4 et de ses dérivés dépend donc de la température et du taux de dopant. Les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ peuvent être sous les formes orthorhombique ou quadratique présentées sur la **Figure 2**. De plus, en 1989, Axe et al. [Axe1989] ont mis en évidence la présence d'une autre phase à très basse température pour les solutions solides $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. Le diagramme permettant de suivre l'évolution structurelle de cette solution solide en fonction de la température et du taux de dopant est présenté **Figure 6**.

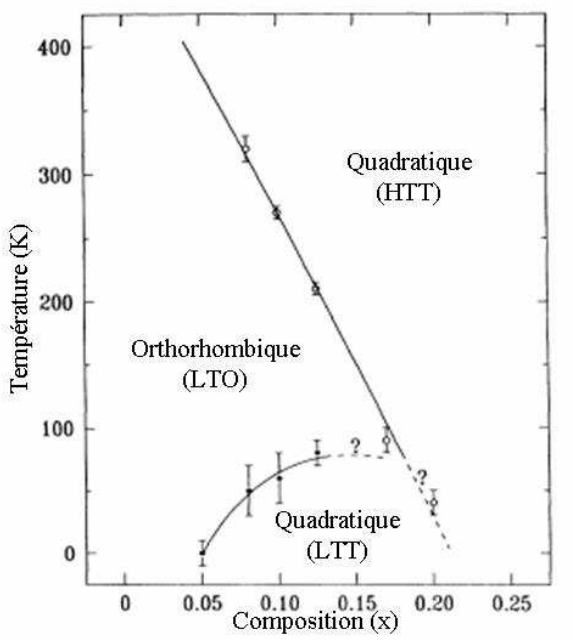


Figure 6. Diagramme de phase structural pour la série de solution solide $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ pour $0,05 \leq x < 0,2$. [Axe1989]

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2751 Copyright © 1989 The American Physical Society

Dans ce diagramme, les phases HTT (high-temperature-tetragonal) et LTO (low-temperature-orthorhombic) sont les deux structures dont il a déjà été fait mention précédemment. La nouvelle phase qui a été découverte est dite LTT (low-temperature-tetragonal). Son groupe d'espace est $P4_2/ncm$ (No 138) et sa structure cristalline est sensiblement identique à la phase LTO avec des paramètres de maille **a** et **b** devenus égaux. Pour mieux comprendre la transition LTO-LTT, il faut regarder plus en détail l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température pour une composition donnée. Ce type d'étude a été réalisé par Suzuki et al. [Suzuki1989], les résultats obtenus pour la solution solide $La_{1,882}Ba_{0,118}CuO_{4-\delta}$ sont montrés sur la **Figure 7**.

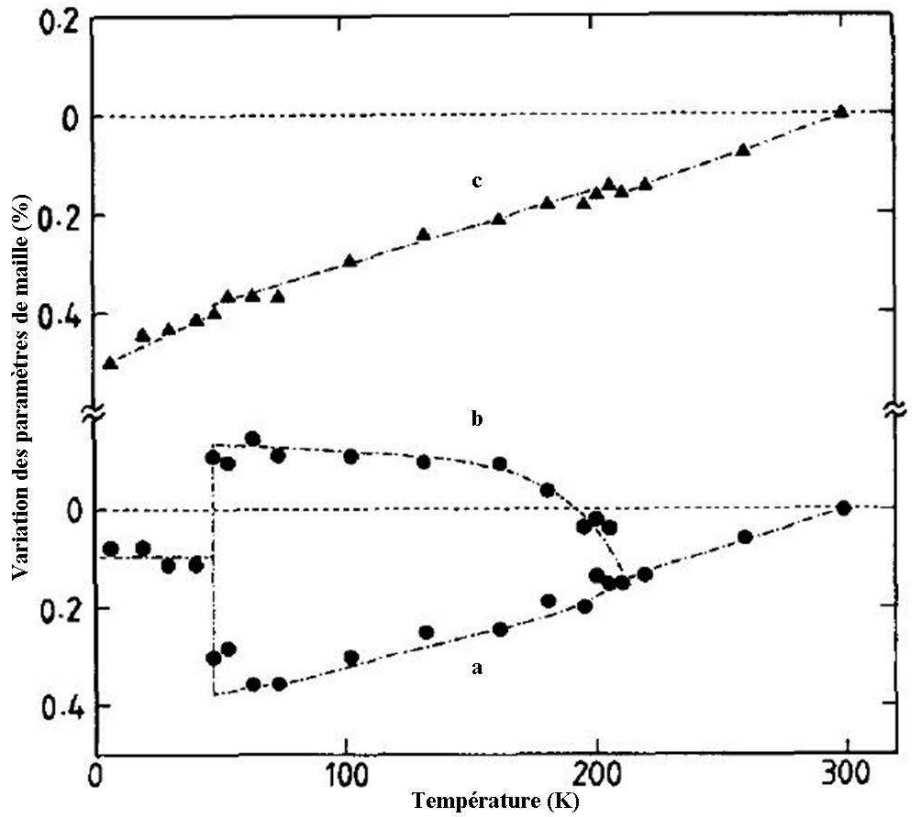


Figure 7. Évolution des paramètres de maille en fonction de la température pour la solution solide $La_{1,882}Ba_{0,118}CuO_{4-\delta}$. [Suzuki1989]

doi:10.1016/0921-4534(89)90111-1 Copyright © 1989 Published by Elsevier B.V.

À température ambiante, cette solution solide cristallise sous sa forme HTT. En refroidissant le composé, l'agitation thermique va diminuer, provoquant ainsi une diminution des paramètres de maille **a** et **c**. La diminution du paramètre de maille **c** va augmenter la compression des plans CuO_2 et la contrainte sur les plans LaO, amenant le tilt des octaèdres CuO_6 autour de l'axe (1 0 0) de la maille HTT dans sa configuration F4/mmm (No 139). La

première transition, survenant vers 210 K provoque le passage de la structure HTT vers la structure LTO. Le refroidissement de la forme orthorhombique va de nouveau entrainer une diminution de l'agitation thermique et une diminution des paramètres de maille. Cependant, pour le paramètre **b**, il va y avoir une compétition entre l'effet de l'agitation thermique et des forces qui s'exercent sur la structure à cause de la diminution du paramètre **c** (compression des plans CuO_2 et contraintes des plans LaO). Ces forces vont provoquer une augmentation du paramètre **b**. Vers 49 K, une cassure survient dans l'évolution des paramètres **a** et **b**. Le paramètre **b** diminue brusquement tandis que **a** augmente. Ceci correspond à la transition du 1er ordre LTO-LTT [Suzuki1989], et nous retrouvons alors **a** = **b**. Le comportement des octaèdres CuO_6 à travers ces transitions est représenté sur la **Figure 8**.

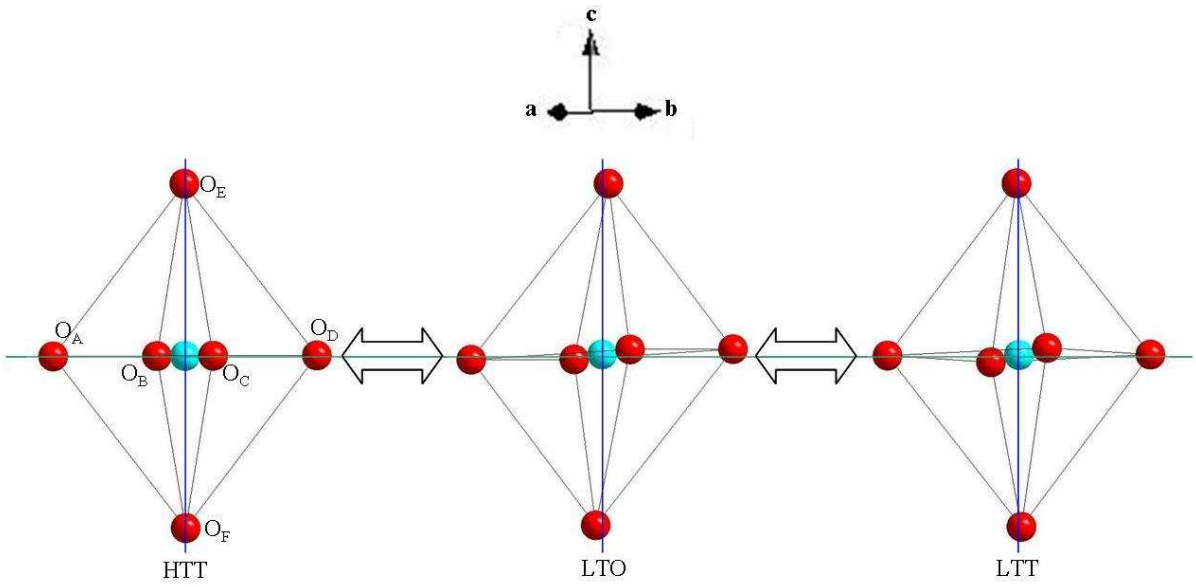


Figure 8. Les octaèdres CuO_6 de la solution solide $La_{1,875}Ba_{0,125}CuO_4$ dans les différentes structures cristallines. Les positions atomiques pour les structures LTO et LTT sont extraites des affinements réalisés sur les résultats obtenus par diffraction des neutrons. [Katano1993] Les traits bleus correspondent à l'axe cristallographique c, tandis que le trait vert correspond à la direction [1 1 0] de la maille F4/mmm (n°139) / Bmab (n°64) / $P4_2$/mmm (n°138).

Tableau 4. Positions atomiques des oxygènes des octaèdres CuO_6 représentés sur la Figure 8. [Katano1993] (n.c. signifie que la valeur n'est pas connue)

Oxygènes		HTT / I4/mmm (n°139)			LTO / Bmab (n°64)			LTT / $P4_2$/mmm (n°138)		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
Équatoriaux	O_A	0,25	0,75	0	0,25	0,75	-0,0051	0,25	0,75	0
	O_B	0,75	0,75	0	0,75	0,75	-0,0051	0,75	0,75	-0,0074
	O_C	0,25	0,25	0	0,25	0,25	0,0051	0,25	0,25	0,0074
	O_D	0,75	0,25	0	0,75	0,25	0,0051	0,75	0,25	0
Axiaux	O_E	0,5	0,5	n.c.	0,5	0,4778	0,1822	0,5163	0,5163	0,1821
	O_F	0,5	0,5	n.c.	0,5	0,5222	-0,1822	0,4837	0,4837	-0,1821

Les résultats de Katano et al. [Katano1993], présentés sur dans le **Tableau 4** et la **Figure 8** possèdent une légère incohérence avec ceux présents dans la littérature. En effet, dans de nombreux articles, les auteurs font référence à un « tilt » des octaèdres, tel que montré dans la **Figure 2**. Or, les positions atomiques des oxygènes décrits ci-dessus impliquent une déformation importante des octaèdres, avec une rotation des oxygènes équatoriaux inverse de celle des axiaux. Il est donc possible qu'une erreur de signe soit présente dans cet article, impliquant une inversion des oxygènes O_E et O_F de la structure LTO de la **Figure 8**.

Le basculement des octaèdres autour de la direction [1 0 0] de la maille F4/mmm (n°139) que nous avons déjà évoqué précédemment est retranscrit sur la **Figure 8** et la **Figure** 2. Les oxygènes O_C et O_D passent au-dessus du plan **ab**, tandis que leurs symétriques se positionnent sous ce même plan. En revanche, les oxygènes O_E et O_F se situent de part et d'autre du plan **ac**.

Lors de la transition LTO-LTT, les octaèdres CuO_6 basculent de nouveau. Les deux oxygènes O_A et O_D regagnent le plan **ab**. En revanche, les oxygènes O_B et O_C s'éloignent un peu plus de ce plan. Les deux derniers oxygènes O_E et O_F effectuent une rotation autour de l'axe **b**. Lors de cette transition, les octaèdres ont donc basculés selon la direction [0 1 0] de la maille.

I.1.3. Effet du dopage sur les paramètres de maille.

D'une façon générale, les paramètres de maille d'une solution solide dépendent de sa composition. Il est donc possible de tracer une courbe représentant l'évolution de ces paramètres en fonction du taux de dopage, comme le montre la **Figure 9** pour $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

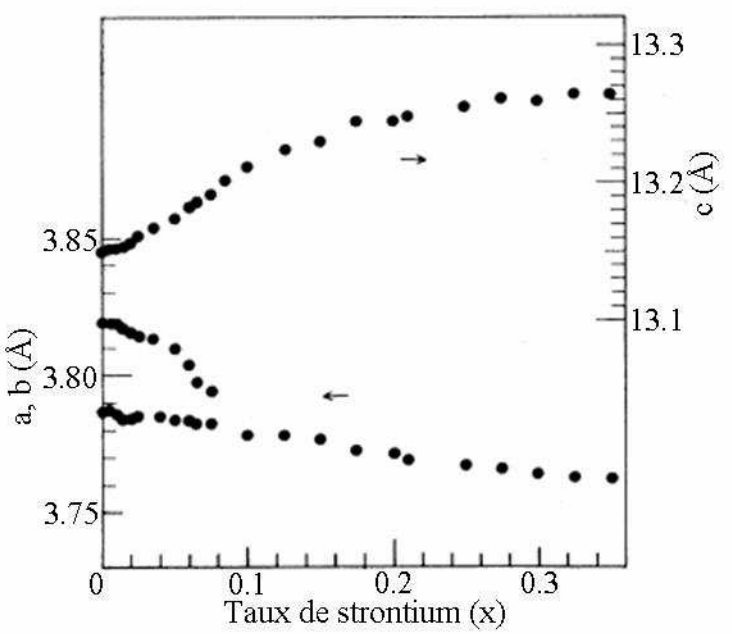


Figure 9. Évolution des paramètres de maille de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ en fonction du taux de strontium à température ambiante. Pour x < 0,1, les paramètres a et b sont ramenés à ceux de la forme quadratique à l'aide des équations (2) et (3) [Takagi1989].

Adapted with permission from http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.2254. Copyrighted by the American Physical Society

Deux tendances se profilent. Le paramètre de maille **c** croît avec l'augmentation de la concentration en dopant dans la solution solide, tandis que les paramètres **a** et **b** décroissent. Ces deux paramètres dépendent très fortement de la nature et de la valence des cations présents. Lorsque les ions cuivre passent de l'état d'oxydation +2 à +3 afin de conserver la neutralité électrique, le rayon moyen des ions cuivre diminue, et il en est de même pour les paramètres de maille **a** et **b**. Le paramètre de maille **c** dépend en revanche plus fortement du rayon moyen des ions occupant le site du lanthane. Ainsi, lorsque le dopage augmente, le rayon moyen des ions La/Sr augmente et le paramètre de maille **c** croît. Une analyse plus fine de ces évolutions nécessiterait de prendre en compte le déplacement des ions oxygène.

I.2. La supraconductivité.

I.2.1. Propriétés fondamentales.

La supraconductivité est un phénomène physique découvert par Heike Kamerlingh ONNES en 1911. Elle n'existe qu'à très basse température et n'est observée que pour certains solides conducteurs. Un matériau ne devient supraconducteur que lorsqu'il est refroidi en dessous d'une température seuil, appelé température critique (T_C) du matériau. Cette température caractérise la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. Dans son état supraconducteur, un matériau possède alors deux propriétés fondamentales : sa résistivité et son induction magnétique interne sont nulles (**Figure 10**).

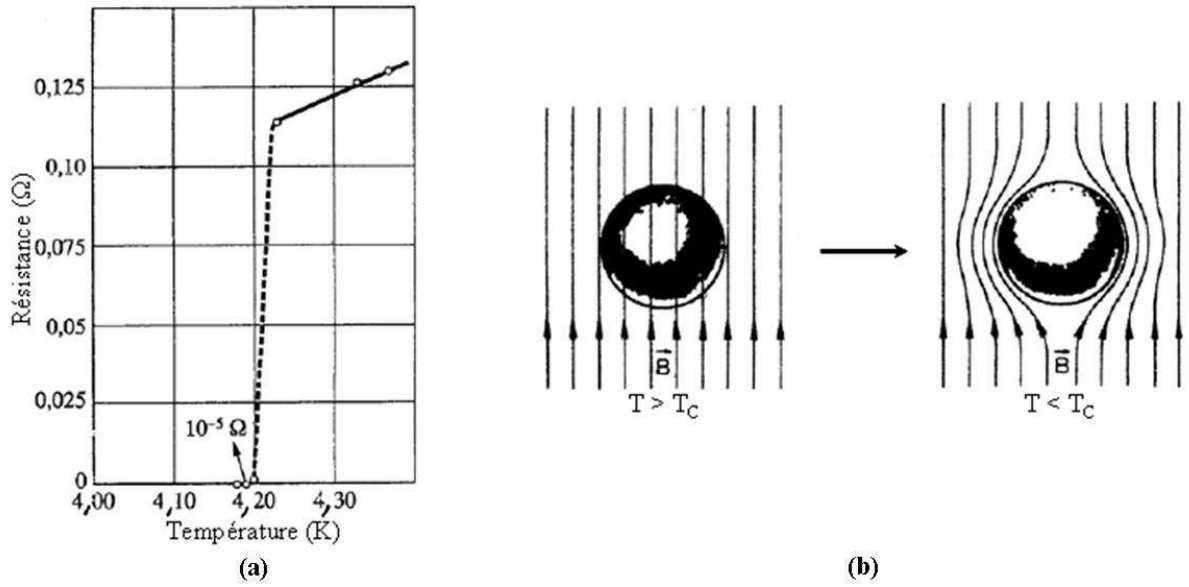


Figure 10. (a) Mesure de la résistance du mercure en fonction de la température lorsqu'il est refroidi à la température de l'hélium liquide [Onnes1912]. (b) Schéma représentant les lignes d'un champ magnétique faible traversant un échantillon dans son état normal puis dans son état supraconducteur. Le flux magnétique est expulsé du matériau [Cyrot1991]. **ISBN:978-981-02-0144-9** **Copyright @ 1991 World Scientific Publishing Co.**

L'effet Meissner-Ochsenfeld (induction magnétique nulle à l'intérieur du matériau) implique que le champ magnétique est expulsé du matériau. L'équation reliant l'induction magnétique $\vec{B}$ au champ d'excitation magnétique $\vec{H}$ et à l'aimantation $\vec{M}$ est la suivante :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad \textbf{(5)}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide. Quand l'aimantation résultant du champ d'excitation est proportionnelle à celui-ci, on peut écrire :

$$\vec{M} = \mathrm{X}\vec{H} \quad \textbf{(6)}$$

Où X est la susceptibilité magnétique du matériau. Dans l'état supraconducteur, l'induction magnétique $\vec{B}$ est nulle, l'équation **(5)** devient :

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad \textbf{(7)}$$

Ce qui peut s'écrire également $\mathrm{X} = -1$. On parle alors de diamagnétisme parfait.

Les équations reliant les grandeurs magnétiques dépendent du système d'unités. Dans le système cgs, on a $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$, ce qui conduit à $\mathrm{X} = \dfrac{-1}{4\pi}$.

Il a été vu précédemment que la supraconductivité disparaissait au dessus de la T_C du supraconducteur. Cependant, elle peut aussi disparaître si le champ magnétique extérieur est trop important. Cette valeur correspond alors au champ critique (B_C) du supraconducteur.

1.2.2. Supraconducteurs de type-I et de type-II.

La famille des supraconducteurs peut être divisée en deux. La majorité des corps purs supraconducteurs ont un comportement de type-I, tandis que les composés et les alliages supraconducteurs sont de type-II. Tous ces matériaux possèdent une résistivité nulle et une expulsion du champ magnétique en dessous de leur T_C. Cependant, les supraconducteurs de type II présentent une expulsion partielle du champ magnétique quand celui-ci dépasse un premier champ critique, les différenciant ainsi de des supraconducteurs de type-I. Cette expulsion partielle définie l'état mixte, sera étudié plus en détail dans une autre partie.

Les corps purs, qui sont les premiers supraconducteurs qui ont été découvert, possèdent une T_C faible, soit 4,2 K pour le mercure et 7,2 K pour le plomb. Le niobium est le

corps pur possédant la plus haute T_C (9,2 K). C'est aussi une exception, car il s'agit d'un supraconducteur de type-II.

Dans cette catégorie de supraconducteur, il est aussi possible de retrouver des alliages et des composés binaires (Nb-Ti, T_C = 9 K et Nb_3Ge, T_C = 23 K). Ce dernier fait partie de la famille des composés de type A_3B, cristallisant dans une structure de type A15. [Müller1980]

Tous les composés cités ci-dessus sont aussi appelés supraconducteurs conventionnels. Ils sont parfaitement décrits par la théorie BCS qui sera présentée un peu plus loin.

En 1986, la découverte d'une T_C supérieure à 30 K dans les composés $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, marque l'arrivée d'une nouvelle famille de supraconducteurs : les supraconducteurs à haute température critique. Ces derniers sont tous des supraconducteurs de type-II. Cependant, à la différence des supraconducteurs conventionnels, la théorie BCS ne parvient plus à expliquer totalement le mécanisme de la supraconductivité. Les supraconducteurs à haute température critique peuvent aussi être divisés en plusieurs familles. Les cuprates, principalement composés de plans CuO_2 ($YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, T_C = 93 K [Wu1987]; $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, T_C = 125K [Torardi1988]), le diborure de magnésium MgB_2, T_C = 39 K [Nagamatsu2001], les pnictides, composés à base de fer ($Sr_{0,5}Sm_{0,5}FeAsF$, T_C = 56 K [Wu2009]).

1.2.3. Les bases de la théorie BCS.

Avant d'introduire la théorie microscopique BCS qui permet d'expliquer la supraconductivité dans les supraconducteurs conventionnels, il faut revenir à la conduction dans un métal dans son état normal. La relation décrivant l'évolution de la résistivité en fonction de la température pour un métal conducteur est décrite par l'équation **(8)**, et la courbe résultante est montrée sur la **Figure 11**.

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_p(T) \qquad \textbf{(8)}$$

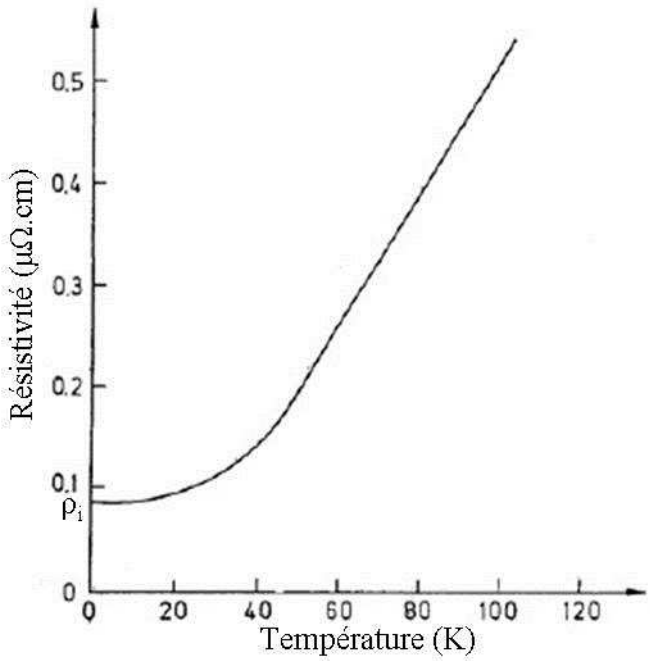


Figure 11. Résistivité d'une solution solide d'étain à 0,02 % dans de l'argent.

Où ρ_i est la résistivité résiduelle, extrapolée à T = 0 K. Ceci correspond à la résistivité à très basse température due aux défauts et impuretés présents dans le métal. Le deuxième terme $\rho_p(T)$ correspond à la résistivité due aux vibrations thermiques du réseau (phonons) lorsque la température augmente. Ainsi, même dans le cas où $\rho_p(T)$ est nulle (soit à très basse température), alors $\rho(T)$ tend vers une valeur limite ρ_i. Ainsi, une résistivité nulle dans l'état supraconducteur implique qu'il n'y a plus de résistivité résiduelle.

Pour expliquer cela, il faut comparer le comportement des électrons dans le matériau dans les deux états. Alors que dans l'état normal, les électrons ont tendance à se repousser à cause de leurs charges identiques, le passage à l'état supraconducteur va transformer une partie du gaz d'électrons en un fluide quantique formé de paires d'électrons fortement corrélés. Ces paires, aussi appelées paires de Cooper, sont formées par l'appariement de deux électrons de spins et de moments opposés par l'intermédiaire des phonons. Un électron va provoquer une distorsion d'un réseau d'ions positifs. Cette distorsion entraine l'apparition d'une interaction attractive pouvant agir sur un autre électron.

Les deux électrons constituant une paire de Cooper sont de moments opposés. Le moment total d'une paire est donc nul. Cela implique donc une quantité de mouvement nulle. En utilisant la relation de De Broglie décrite par l'équation **(9)**, la longueur d'onde est donc infinie. Or, une onde n'est pas perturbée par un obstacle dont la taille est beaucoup plus petite

que sa longueur d'onde. Ni les impuretés, ni les vibrations du réseau ne peuvent donc diffuser les paires de Cooper.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \textbf{(9)}$$

Avec λ, la longueur d'onde, h, la constante de Planck et p, la quantité de mouvement.

La distance entre ces deux électrons formant la paire Cooper est appelée longueur de cohérence ξ. Dans le cas de l'aluminium, dont la T_C est de 1,1K, cette dernière est de 16 000 Å. Celle-ci est donc bien supérieure aux distances interatomiques dont sont normalement séparés les électrons de conduction.

La théorie BCS amène aussi une autre information. Les électrons formant les paires de Cooper sont couplés dans un état S = 0 et celles-ci peuvent être considérées comme des bosons. Ceci implique qu'elles obéissent à la statistique de Bose-Einstein, c'est-à-dire que toutes les paires de Cooper peuvent occuper le même état quantique. Elles peuvent donc toutes être décrites par la même fonction d'onde, décrite par l'équation **(10)**.

$$\Psi(r) = \sqrt{n_s(r)} * e^{i\varphi(r)} \quad \textbf{(10)}$$

Avec $n_s(r)$, le nombre de paires de Cooper par unité de volume, et φ(r), une phase variant dans l'espace.

1.2.4. Vortex dans les supraconducteurs de type-II.

Le deuxième type de supraconducteur existant est celui de type-II. Ils possèdent souvent les températures et les champs critiques les plus élevées, et sont donc plus intéressants pour les applications. La théorie BCS permet en partie de comprendre leur fonctionnement. En effet, ceux-ci se comportent comme les supraconducteurs de type-I en présence d'un champ inférieur à un champ critique appelé B_{C1}, propre à chaque composé. Si le champ magnétique extérieur est supérieur, le matériau est alors composé de domaines à l'état supraconducteur et de domaines à l'état normal. Dans cet état mixte, le matériau est toujours considéré comme étant supraconducteur (sa résistivité est nulle). La proportion du domaine dans l'état normal va alors augmenter en corrélation avec l'augmentation du champ

magnétique extérieur. Il est alors possible de définir B_{C2} comme étant la valeur du champ magnétique pour laquelle le matériau est entièrement dans son état normal. Cette propriété permet aux matériaux de supporter des champs magnétiques très élevés (120 T (valeur théorique) pour $YBa_2Cu_3O_7$).

Les domaines à l'état normal qui composent l'état mixte sont traversés par le champ magnétique. Ils forment des tubes microscopiques appelés vortex. Si rien ne s'oppose à leurs déplacements, ils sont organisés selon un réseau appelé réseau d'Abrikosov [Abrikosov1957], dont la première observation a été réalisé en 1967 [Essman1967]. L'effet Meissner n'étant que partiel, l'équation **(7)** n'est plus vérifiée. En revanche, il est possible de relier le nombre de vortex par unité de surface « n » à l'induction magnétique B par l'équation **(11)**.

$$B = n * \Phi_0 \tag{11}$$

Où Φ_0 correspond au flux magnétique élémentaire traversant le vortex, et qui est exprimé par l'équation **(12)**.

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2{,}067.10^{-15} Wb \tag{12}$$

Un grand avantage de la supraconductivité est de transporter un courant sans dissipation d'énergie. Cependant, l'intensité du courant ne doit pas dépasser une certaine valeur définie comme le courant critique. Dans les supraconducteurs de type-I, ce dernier correspond au courant susceptible de créer B_C, c'est-à-dire de détruire la supraconductivité. Cela correspondrait donc à B_{C2} pour les supraconducteurs de type-II. Cependant, entre B_{C1} et B_{C2}, le champ magnétique pénètre dans le matériau par les vortex. Le courant qui circule a tendance à déplacer ces derniers, induisant une variation du flux magnétique, créant ainsi une énergie de dissipation. Le déplacement des vortex va donc créer un champ électrique E, qui, en présence d'un courant J, induit une énergie de dissipation E.J, équivalente à une résistance.

Afin d'augmenter le courant critique dans le matériau, il faut bloquer le déplacement des vortex, par exemple en introduisant des impuretés. Lorsque le matériau est dans son état supraconducteur, le champ magnétique va traverser ces impuretés qui restent à l'état normal et ne nécessitent pas d'énergie pour casser la supraconductivité. Elles vont donc servir de points d'ancrage aux vortex. Pour désancrer un réseau de vortex, il est alors nécessaire de fournir une énergie plus importante pour déplacer les vortex hors de ces centres. La densité de

courant pouvant traverser le matériau sans provoquer un déplacement du réseau sera donc plus importante.

1.2.5. Le gap dans les supraconducteurs et le coefficient de Ginzburg-Landau.

Dans les semi-conducteurs, les bandes de valence et de conduction sont séparées par un gap. L'énergie de ce gap est généralement de l'ordre d'une fraction ou de quelques eV. Dans les matériaux supraconducteurs, il existe aussi un gap. Cependant, celui-ci correspond à l'énergie nécessaire pour briser les paires de Cooper. La théorie BCS établit une relation entre ce gap et la T_C du matériau donnée par l'équation **(13)**.

$$E_g = 2\Delta = 3{,}5 k_B T_C \quad \textbf{(13)}$$

Avec k_B, la constante de Boltzmann.

En comparaison avec un semi-conducteur, l'énergie du gap est beaucoup plus faible dans le cas des supraconducteurs. Ainsi, pour des supraconducteurs conventionnels dont la T_C est faible, E_g est de l'ordre de 1 meV, tandis que celle-ci peut atteindre la dizaine de meV pour des supraconducteurs de type-II.

Il est utile de noter qu'une T_C faible ne désigne pas toujours un supraconducteur de Type-I. Il existe un coefficient, appelé coefficient de Ginzburg-Landau, qui permet de différencier les deux types. Comme montré dans l'équation **(14)**, celui-ci est un rapport entre deux longueurs caractéristiques d'un supraconducteur.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad \textbf{(14)}$$

Avec ξ, la longueur de cohérence déjà mentionnée précédemment, et λ, la profondeur de pénétration du champ magnétique. Dans le cas où $\kappa < 0{,}7$, le supraconducteur est de type-I, tandis que si $\kappa > 0{,}7$, il est de type-II, avec l'existence d'un état mixte.

Cette formule introduit un nouveau paramètre : la profondeur de pénétration du champ magnétique λ. Cela implique donc que le champ magnétique extérieur pénètre dans le

matériau. En effet, l'effet Meissner implique que l'induction intérieure B est nulle. Pour cela, l'aimantation M doit être assez importante pour s'opposer au champ H. Il existe donc des courants de surface, appelés supercourants, qui génèrent cette aimantation. Le paramètre λ caractérise donc l'épaisseur du matériau dans laquelle circulent ces supercourants. Le champ à l'intérieur du matériau peut être décrit par l'équation **(15)**. λ peut varier de quelques centaines (Al, Nb…) à quelques milliers d'angströms ($(La, Sr)_2CuO_4$, $YBa_2Cu_3O_7$) .

$$B = B_{ext} e^{-\frac{x}{\lambda}} \qquad \textbf{(15)}$$

Il faut noter que dans le cas d'un supraconducteur de type-II dans son état mixte, le champ magnétique pénètre dans le matériau en surface, mais aussi par l'intermédiaire des vortex.

1.2.6. Le cas des cuprates.

La plupart des supraconducteurs à haute température critique sont des cuprates. Cette famille d'oxydes a la particularité de contenir dans sa structure des plans CuO_2. Il est possible de schématiser la structure d'un cuprate comme une alternance de plans CuO_2 et de couches servant de réservoir de charge. Dans leurs formules les plus simples (La_2CuO_4, $YBa_2Cu_3O_6$…), ces cuprates sont des isolants antiferromagnétiques. Cependant, lorsque La_2CuO_4 est dopé sur le site du lanthane par des ions divalents, ou que la stœchiométrie en oxygène augmente dans le cas de $YBa_2Cu_3O_6$, alors les ions cuivre (II) des plans CuO_2 cèdent des électrons. Ces plans sont donc constitués d'un mélange d'ions Cu^{2+} et Cu^{3+}, responsable d'une conductivité par trous dans l'état normal. Dans certains cas qui seront décrits plus loin, le matériau possède alors un comportement de type métallique. Les électrons qui sont échangés entre les ions cuivre peuvent s'apparier en dessous de T_C pour former des paires de Cooper.

I.3. Propriétés électriques et magnétiques.

I.3.1. Transport électrique dans la famille de cuprates La_2CuO_4.

I.3.1.1. Dans les céramiques.

Les mesures de résistivité permettent, d'une part, de déterminer la température critique en dessous de laquelle apparait la supraconductivité et, d'autre part, de déterminer le comportement du matériau dans l'état normal (caractère métallique ou semi-conducteur). De nombreuses mesures ont donc été effectuées depuis 1986 sur différentes compositions de ces solutions solides. Ces mesures ont tout d'abord été réalisées sur des céramiques, puis après l'obtention des premiers cristaux, des études plus détaillées suivant différents axes cristallins ont été effectuées [Tanaka1989a].

Les toutes premières études sur les céramiques montrent très clairement l'influence du dopage sur le comportement électrique de ces matériaux. Ainsi, comme le montre la **Figure** 12, alors que le composé La_2CuO_4 présente un comportement de type semi-conducteur, la résistivité de la solution solide $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ décroit linéairement avec la température, ce qui traduit un comportement métallique. De plus, les valeurs de la résistivité pour la composition dopée sont beaucoup plus faibles. Ceci peut être expliqué par le passage d'une partie des ions cuivre de l'état Cu^{2+} à l'état Cu^{3+} afin de conserver la neutralité électronique modifiée par la substitution des ions lanthane La^{3+} par des ions alcalino-terreux M^{2+} (ici, Sr^{2+}). À partir d'un certain taux de dopage, les ions Cu^{3+} sont donc en quantité suffisante pour transférer leur charge aux ions Cu^{2+} et donner son caractère métallique à l'échantillon. Ceci est confirmé par la diminution, pour une température donnée, de la résistivité avec l'augmentation du taux de dopant présent dans la céramique jusqu'à une teneur en strontium $x = 0,25$.

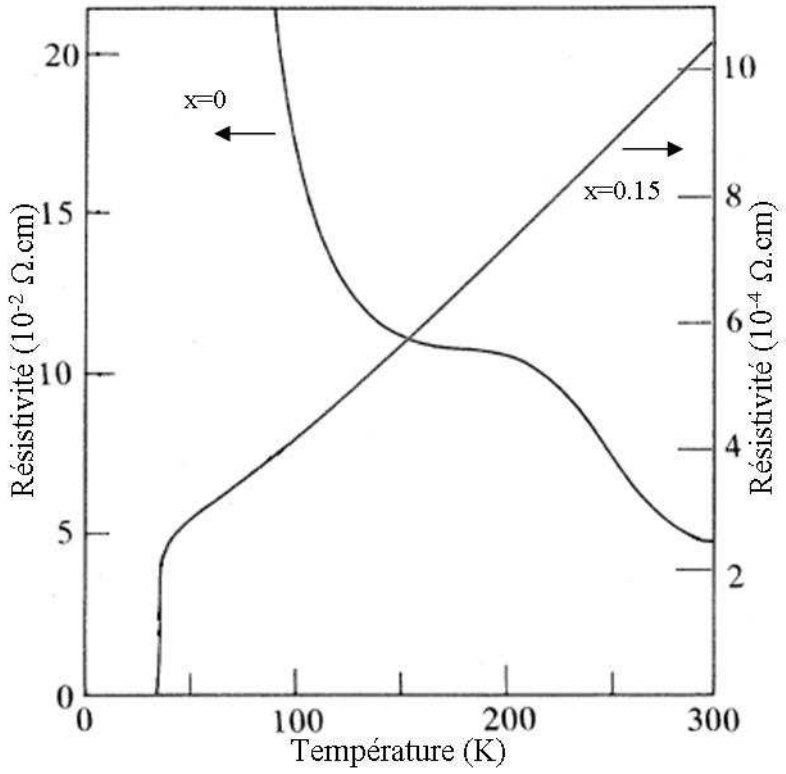


Figure 12. Mesure de résistivité sur des céramiques de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [Takagi1989].

Dans l'étude complète de Takagi et al. de x=0 à x=0,35 [Takagi1989], dont est extrait la **Figure 12**, trois types de courbes ont été mis en évidence pour la série $La_{2-x}Sr_xCuO_4$:

Pour $0 < x < 0,05$, la résistivité des céramiques montre un comportement de type semi-conducteur.

Pour $0,06 < x < 0,25$, la résistivité est plutôt de type métallique avec une valeur nulle à très basse température.

Pour $x > 0,30$, l'allure des courbes reste dépendante de la température, avec un comportement de type métallique, mais la résistivité n'est jamais nulle.

I.3.1.2. Dans les cristaux.

L'intérêt de réaliser des mesures de résistivité sur des cristaux plutôt que sur des céramiques réside dans la possibilité d'évaluer l'effet de l'orientation du cristal sur les propriétés électriques de l'échantillon. Une mesure sur un monocristal permet de plus de s'affranchir d'effets extrinsèques liés à la présence de joints de grains. L'effet le plus

marquant visible pour les solutions solides $La_{2-x}M_xCuO_4$ est la forte anisotropie de la résistivité en fonction de l'orientation du cristal, comme le montre la **Figure 13** .

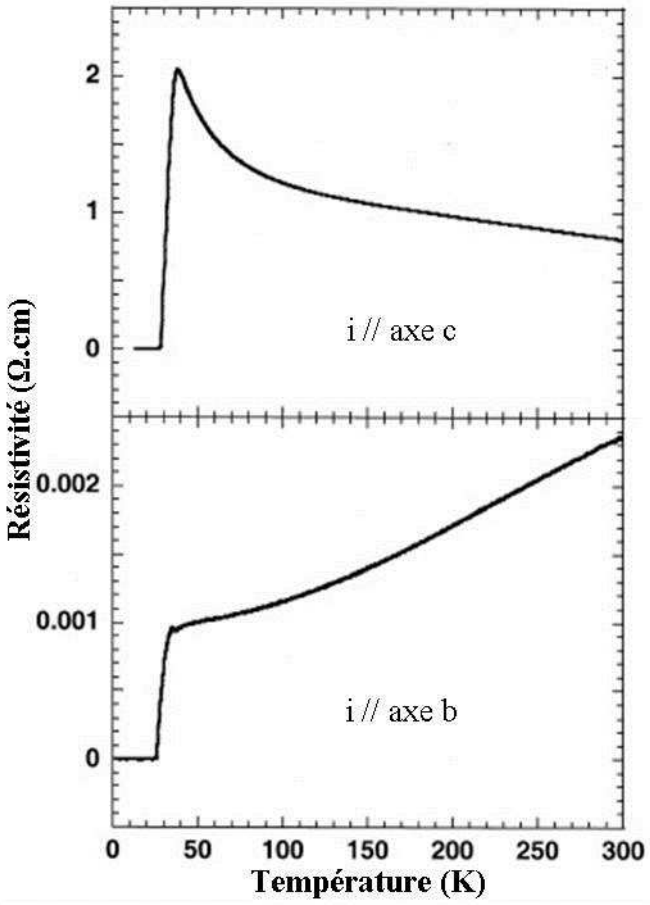


Figure 13. Résistivité d'un monocristal de $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$ orienté selon différents axes cristallographiques [Marin1999].

doi:10.1016/S0921-4534(99)00344-5 Copyright © 1999 Elsevier Science B.V.

Ainsi, alors qu'une céramique ne montre qu'un caractère métallique, la résistivité du cristal a un caractère différent selon son orientation. On observe pour une mesure effectuée avec un courant parallèle à l'axe **b**, soit selon les plans CuO_2, un comportement métallique. En revanche, la courbe reflétant le comportement électrique selon les liaisons Cu-O le long de l'axe **c** du cristal se rapproche de celle d'un semi-conducteur. Les courbes représentées sur la **Figure 13** montrent une résistivité nulle en dessous de 27 K. Ceci révèle le caractère supraconducteur du cristal.

I.3.2. Magnétisme.

Si la température critique d'un matériau peut être déterminée à partir de mesures électriques, elle peut également l'être au moyen de mesures magnétiques exploitant l'effet Meissner. Un avantage de ces mesures est de pouvoir être effectué sur des échantillons de forme et de taille quelconques. La **Figure 14** montre le tracé d'une courbe d'aimantation enregistrée en fonction de la température suivant une procédure appelée Zero Field Cooling / Field Cooling (ZFC/FC). L'échantillon est d'abord refroidi en l'absence de champ. L'aimantation est ensuite mesurée en appliquant un champ et en réchauffant l'échantillon au-dessus de sa température critique avant de le refroidir de nouveau, mais cette fois en présence d'un champ magnétique.

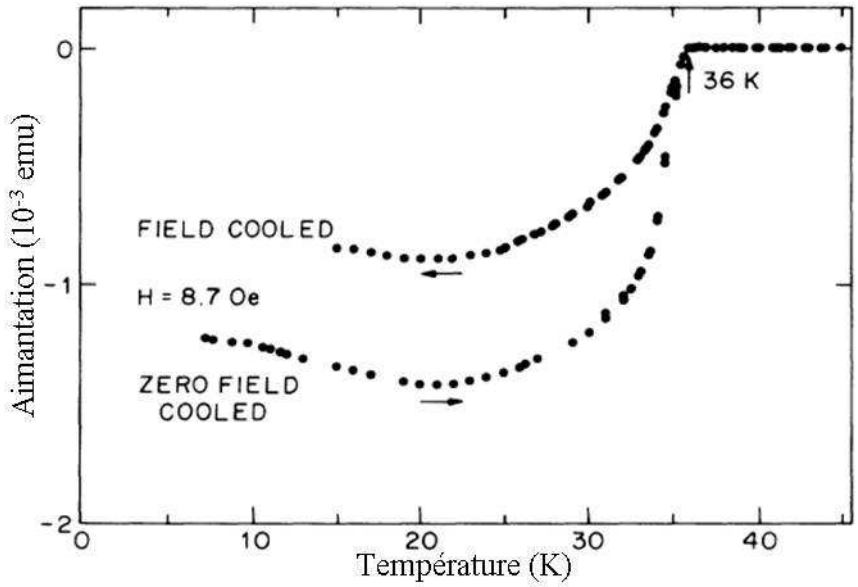


Figure 14. Courbe ZFC/FC d'une céramique $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$ [Cava1987b].

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.408 Copyright © 1987 The American Physical Society

La réponse de l'échantillon au-dessus de 36 K montre un caractère diamagnétique, avec une aimantation négative et proche de zéro, traduisant l'apparition d'une aimantation opposée au champ appliqué. Pour des températures inférieures à 36 K, l'aimantation devient fortement négative, se rapprochant du diamagnétisme parfait de l'effet Meissner attendu pour un supraconducteur. La température critique de ce supraconducteur est donc de 36 K. De plus, il y a une différence entre les aimantations mesurées après un refroidissement effectué avec ou sans champ magnétique. Cette différence est une caractéristique de l'état mixte des supraconducteurs de type II avec la présence de vortex occupant une fraction du volume de

l'échantillon en présence d'un champ extérieur. La partie de l'échantillon occupée par les vortex est dans l'état normal, le volume supraconducteur est donc plus faible après un refroidissement FC qu'après un refroidissement ZFC. Cette différence montre que les vortex pénétrant dans l'échantillon après un refroidissement ZFC sont moins nombreux que ceux subsistant après un refroidissement FC.

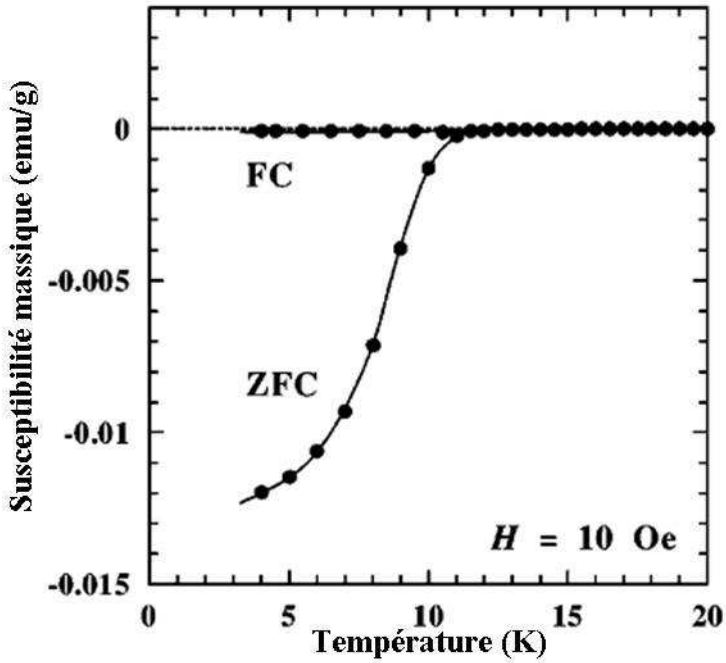


Figure 15. Courbe ZFC/FC d'un monocristal $La_{1,89}Ba_{0,11}CuO_4$ [Adachi2001].

Adapted with permission from http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.144524. Copyrighted by the American Physical Society

Dans le cas d'un monocristal, comme montré en **Figure 15**, l'allure de la courbe ZFC est identique à celle d'une céramique, mais la forme de la courbe FC est totalement différente. La différence peut provenir de la microstructure de l'échantillon qui joue un rôle très important dans l'ancrage des vortex [Trémolet1999]. Elle peut également provenir de l'anisotropie du matériau. Les courbes de susceptibilité présentées sur la **Figure 15** correspondent à une orientation particulière du cristal qui n'est pas précisée.

I.4. La température critique.

I.4.1. Dans les cuprates $La_{2-x}M_xCuO_4$ (M=Ba, Sr).

À partir de l'une ou l'autre des mesures présentées dans les paragraphes précédents, il est possible d'obtenir la température critique pour une solution solide donnée. La **Figure 16** montre l'évolution de celle-ci en fonction du taux de dopage par les ions strontium.

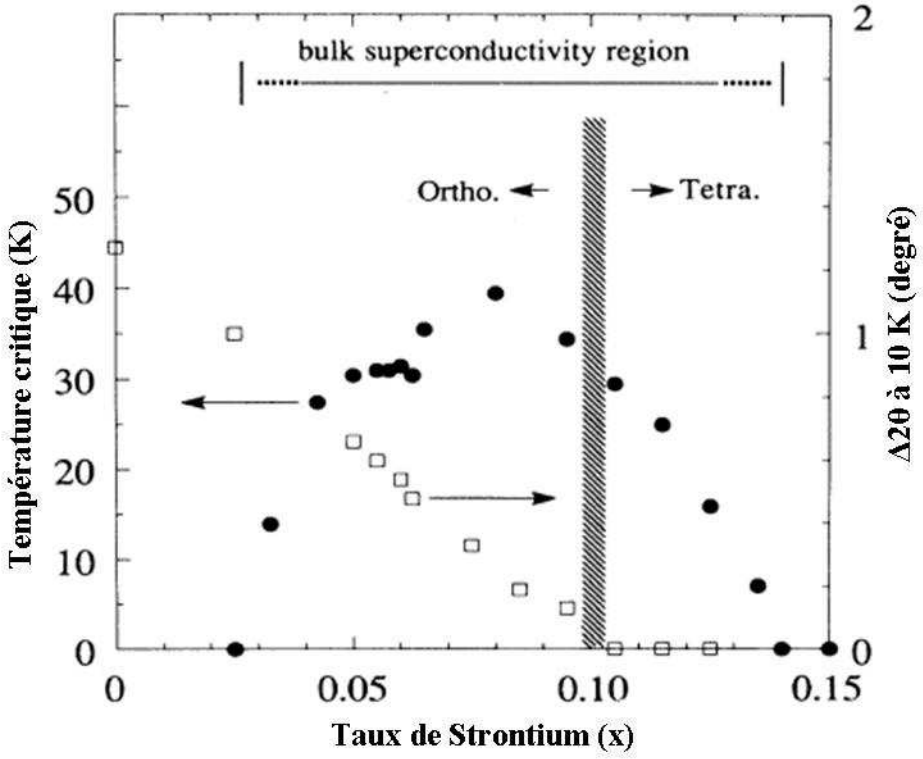


Figure 16. Évolution de la température critique en fonction du dopage en strontium pour $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ [Nagano1993].

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.9689 Copyright © 1993, American Physical Society

Ainsi, pour les solutions solides de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, il existe un dôme de supraconductivité pour $0,05 \leq x \leq 0,28$, avec une T_C maximum de 39 K pour la composition $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ [Takagi1989, Nagano1993]. De plus, aux alentours de la composition $La_{1,875}Sr_{0,125}CuO_4$ ($x = 1/8$), une cassure dans le dôme, considérée comme une anomalie est présente sous la forme d'un petit plateau dans la partie ascendante du dôme. Celle-ci est analogue à celle observée (**Figure 17**) dans une série d'échantillons dopés au baryum en 1988 [Moodenbaugh1988], mais elle est beaucoup moins prononcée.

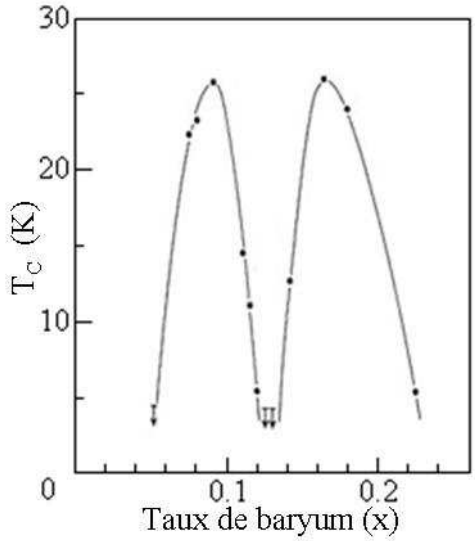


Figure 17. Évolution de la température critique en fonction du dopage en strontium pour $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. Les flèches représentent les échantillons dont la température critique est inférieure à 4,2K. [Yamada1992]

doi:10.1016/0921-4534(92)90029-C Copyright © 1992 Published by Elsevier B.V.

Pour un taux de dopage en baryum de 1/8 on observe une diminution brutale de la supraconductivité, coupant en deux le dôme supraconducteur. Il est alors possible d'observer deux compositions de cette solution solide pour lesquelles la température critique est maximale (environ 27 K) [Yamada1992, Moodenbaugh1988].

I.4.2. L'effet de la substitution au Néodyme sur les cuprates $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

Dans la foulée de la découverte de la supraconductivité dans les cuprates de type $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, Tarascon et al. réalisèrent des études sur des solutions solides simplement ou doublement dopées. En substituant les ions lanthane par des ions néodyme isovalents on observe que, quel que soit le taux de dopage, la solution solide $(La,Nd)_2CuO_4$ ne devient pas supraconductrice. En revanche, en dopant le composé La_2CuO_4 par du néodyme et du strontium, la supraconductivité devient possible [Tarascon1987]. Il est alors envisageable de jouer, à la fois sur la composition en néodyme ainsi que sur celle en strontium pour faire varier la température critique de cette solution solide.

Pour une composition en strontium fixe, il est possible d'étudier l'effet de la teneur en néodyme. C'est ce que montre la **Figure 18** pour une solution solide de $La_{1,88-x}Nd_xSr_{0,12}CuO_4$.

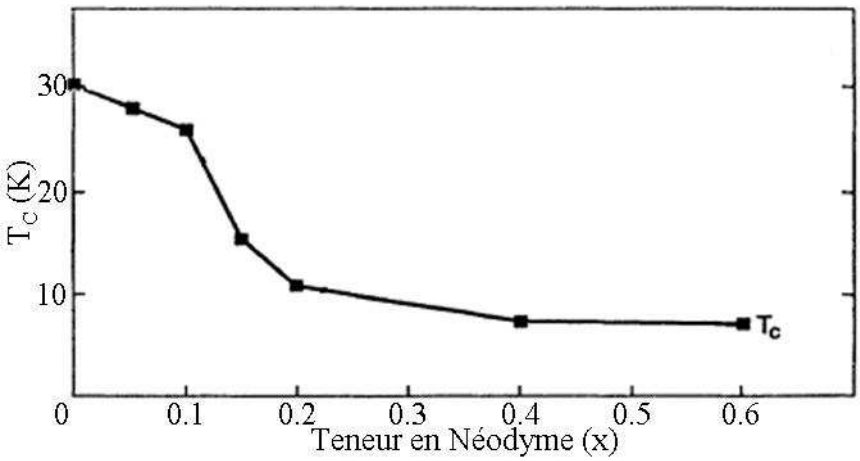


Figure 18. Évolution de la température critique en fonction du dopage en néodyme pour $La_{1,88-x}Nd_xSr_{0,12}CuO_4$ [Crawford1991].

Adapted with permission from http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7749. Copyrighted by the American Physical Society

En augmentant la teneur en néodyme, la température critique de la solution solide a donc tendance à diminuer. Ce nouveau dopage n'a donc pas marqué d'avancée dans la course à la plus haute température critique, mais il a permis de mettre en évidence une propriété très intéressante de cette solution solide. En effet, la composition $La_{1,48}Nd_{0,4}Sr_{0,12}CuO_4$ montre une suppression de la supraconductivité analogue (**Figure 19**) à celle existant pour la solution solide $La_{1,875}Ba_{0,125}CuO_4$ [Crawford 1991, Tranquada1995, Tranquada 1997] qui a été interprétée comme résultant de la formation de rubans de charges ou « stripes ». La nature de ces rubans de charges est détaillée plus loin.

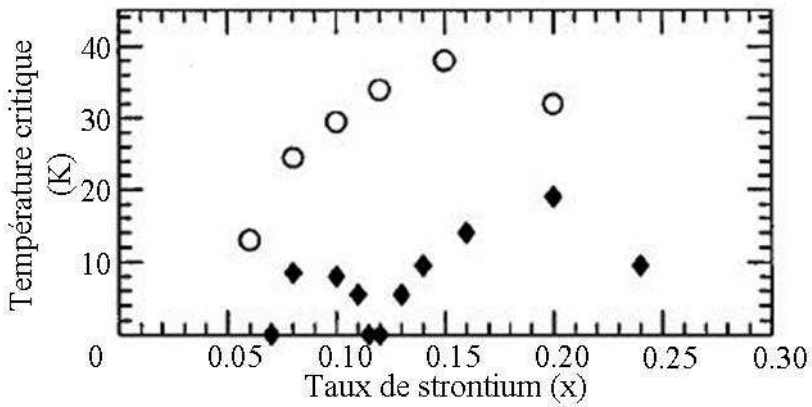


Figure 19. Évolution de la température critique en fonction du dopage en Strontium. Les cercles blancs correspondent à des échantillons monocristallins de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et les losanges noirs sont des échantillons céramiques de $La_{1,6-x}Sr_xNd_{0,4}CuO_4$ [Tranquada1997].

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.338 Copyright © 1997 The American Physical Society

L'évolution des températures critiques pour les solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ est sensiblement identique à celle des solutions solides $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, avec deux maximum locaux et une cassure pour x = 1/8 pour laquelle la supraconductivité disparait. L'introduction de néodyme dans les solutions solides de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ a non seulement diminué la température critique, mais a aussi décalé la teneur en strontium pour laquelle la T_C est maximale. Ceci est plus visible sur la **Figure 20**, où une gamme de compositions avec un taux intermédiaire de néodyme a été ajoutée.

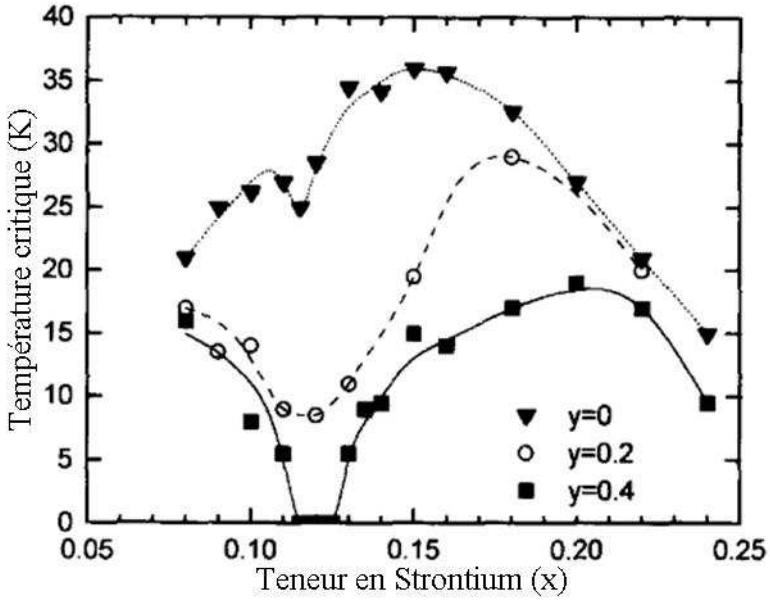


Figure 20. Évolution de la température critique en fonction du dopage en strontium pour trois taux de néodyme différents dans des solutions solides de $La_{1,6-y-x}Nd_ySr_xCuO_4$ [Moodenbaugh1997].

doi:10.1016/S0921-4534(97)01637-7 Copyright © 1997 Published by Elsevier B.V.

Contrairement aux solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, les solutions solides dopées au néodyme cristallisent selon les structures présentes dans le diagramme de la **Figure 6**. L'ajout de néodyme permet donc de stabiliser la phase LTT [Crawford1991], renforçant le lien entre cette phase et la disparition de la supraconductivité.

Il faut préciser que des résultats similaires sont aussi observés pour des solutions solides de type $La_{2-y-x}Eu_ySr_xCuO_4$, avec une disparition du caractère supraconducteur autour de la composition $La_{1,675}Eu_{0,2}Sr_{0,125}CuO_4$ [Tarascon1987, Fausti2011]. Cependant, on ne s'intéressera ici qu'à des compositions dopées au néodyme.

I.5. Les « stripes », ou rubans de charges.

À suffisamment basse température, il existe dans les plans CuO_2 de certains cuprates un ordre électronique particulier. Il s'agit des rubans de charges, aussi appelés « stripes ». Les stripes sont des bandes, en général linéaires, sur lesquelles sont localisés les trous électroniques. Elles séparent des domaines d'ordre antiferromagnétique parfois appelés rubans de spins. Ce phénomène a été mis en évidence dans les matériaux supraconducteurs par diffraction de neutrons [Tranquada 1995, Tranquada 1997]. C'est également une interprétation possible des mesures de diffusion inélastique de neutrons réalisées précédemment mais qui avaient été interprétées initialement de façon différente [Cheong1991]. Un ordre statique des stripes a ainsi été mis en évidence en étudiant un monocristal de composition $La_{1,48}Nd_{0,4}Sr_{0,12}CuO_4$ [Tranquada1995]. L'existence de cet ordre statique de charge peut être reliée à la disparition de la température critique pour une telle composition et est considérée comme un indice fort d'un lien entre stripes et supraconductivité.

La formation de ces rubans de charges résulte du dopage du composé La_2CuO_4. En substituant les ions La^{3+} par des ions Sr^{2+}, la valence des ions cuivre est modifiée et un déficit d'électrons apparait dans les plans CuO_2. Cela peut être interprété comme l'introduction de trous perturbant la structure antiferromagnétique de ces plans. La distribution des trous dans les plans résulte de la compétition entre la répulsion coulombienne à longue portée et les interactions magnétiques dipolaires générées par des fluctuations antiferromagnétiques à courte portée. Dans certains cas, la force de ces interactions et la densité en trous conduisent à une séparation des domaines magnétiques par des rubans de charge [Stojkovic1999].

Selon les systèmes étudiés, deux types de stripes ont été mis en évidence. On distingue ainsi des stripes statiques dont la localisation n'évolue pas au cours du temps et des stripes dynamiques dont les positions fluctuent. La **Figure 21** montre deux représentations possibles de stripes statiques pour la solution solide $La_{1,475}Nd_{0,4}Sr_{0,125}CuO_4$. La **Figure 21.a** fait apparaitre un ordre des trous qui correspond à une alternance d'ions Cu^{3+} et Cu^{2+} le long des stripes. Cet ordre n'a pas été établi expérimentalement mais il reflète la concentration moyenne en trous dans les stripes. Cette concentration en trous est une conséquence de la périodicité des stripes établie à partir d'expériences de diffraction et diffusion de neutrons et de rayons X. Cette périodicité est égale à 4 fois la distance séparant deux ions cuivre [Zhou1999]. La **Figure 21.b** représente le même type de stripes sans ordre particulier des

trous. On remarque sur ces figures que les moments portés par les ions Cu^{2+} situés de part et d'autres des stripes sont de sens opposés, un moment porté par un ion cuivre situé dans le ruban ne peut donc satisfaire simultanément le même ordre magnétique avec ses voisins et se retrouve en situation de frustration.

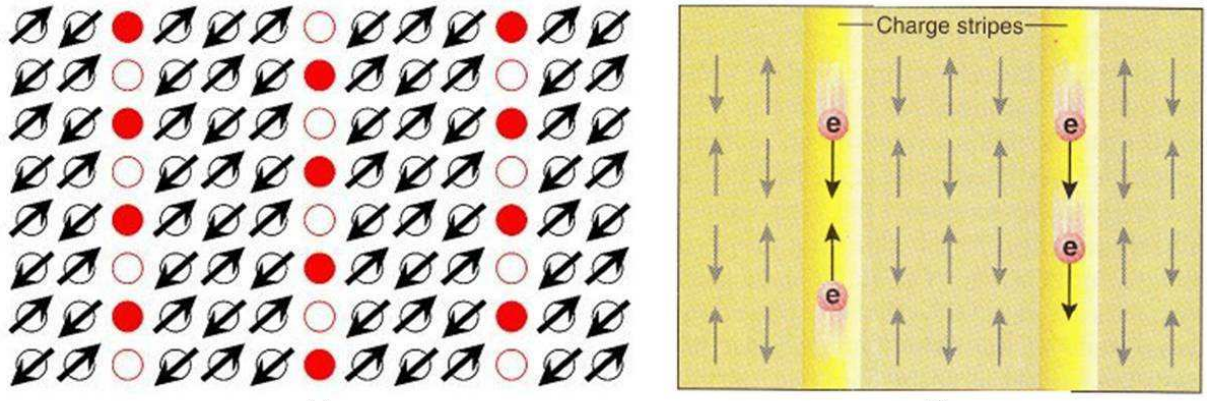


Figure 21. (a) Représentation schématisée des stripes statiques dans les plans CuO_2 pour un dopage en trou de 1/8. Afin de simplifier la figure, les atomes d'oxygènes ne sont pas représentés. Les cercles noirs représentent les ions Cu^{2+}, les cercles pleins rouges représentent les ions Cu^{3+} et les cercles vides rouges représentent les ions Cu^{2+} [Zhou1999]. From DOI: 10.1126/science.286.5438.268 Reprinted with permission from AAAS. **(b) Autre représentation possible des stripes [Zaanen1999].** From DOI: 10.1126/science.286.5438.251 Reprinted with permission from AAAS.

La géométrie des stripes est en fait plus complexe que celle suggérée par la **Figure 21**. Une étude par photoémission résolue en angle (ARPES) de $La_{1,28}Nd_{0,6}Sr_{0,12}CuO_4$ a montré que la localisation des électrons dans les stripes dépendait de leur énergie [Zhou 1999]. À certaines énergies, les électrons sont confinés dans des stripes sinueux (**Figure 22**).

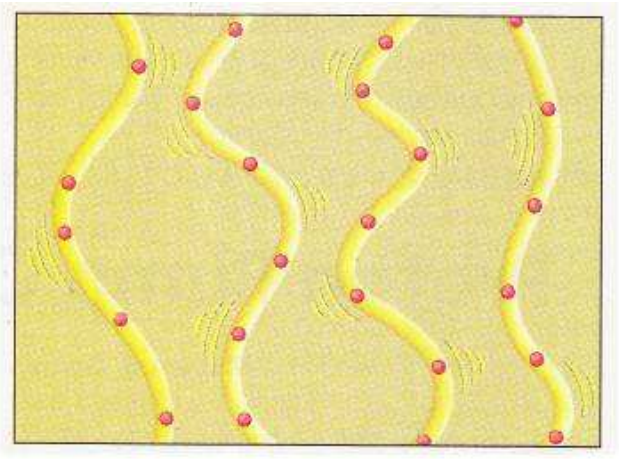


Figure 22. Représentation schématique de stripes sinueux [Zaanen1999]. From DOI: 10.1126/science.286.5438.251 Reprinted with permission from AAAS.

La nature des stripes dépend de la composition du système étudié et de la température. Il est généralement admis que les stripes présents dans $La_{1,475}Nd_{0,4}Sr_{0,125}CuO_4$ ont un caractère statique alors que ceux présents dans $La_{1,875}Sr_{0,125}CuO_4$ ont un caractère dynamique. Cette différence expliquerait pourquoi la supraconductivité ne disparait pas pour x = 1/8 dans la solution solide exempte de néodyme. Fujita et al. ont fait une étude comparative de $La_{1,875}Ba_{0,125}CuO_4$ et $La_{1,875}Ba_{0,075}Sr_{0,050}CuO_4$ par diffusion de neutrons [Fujita2004]. Celle-ci montre que dans la première composition, les stripes sont statiques à basse température et deviennent dynamiques au voisinage de la température de transition entre la phase quadratique LTT et la phase orthorhombique LTO. L'étude de la deuxième composition dans un domaine de température où elle cristallise sous la forme orthorhombique a mis en évidence que l'espacement entre les stripes dynamiques dépendait de la température.

I.6. Préparation des échantillons.

I.6.1. Diagramme de phase.

I.6.1.1. Diagramme de phase du binaire La_2O_3-CuO.

Les diagrammes de phase, qu'ils soient binaires ou ternaires, lorsqu'ils sont connus sont des outils particulièrement utiles pour déterminer les conditions de synthèse et de croissance cristalline d'un matériau. Dans le cas des oxydes supraconducteurs un grand nombre de diagrammes ont été réunis dans l'ouvrage « Phase Diagrams for High Tc Superconductors II » qui ne présentent qu'un résumé des conditions dans lesquelles ils ont été établis [Vanderah1997]. En théorie il n'existe qu'un seul diagramme de phase pour un système donné, mais en raison des difficultés à établir ceux-ci il est parfois possible d'en trouver plusieurs dans la littérature. C'est le cas pour le binaire La_2O_3-CuO (**Figure 23**).

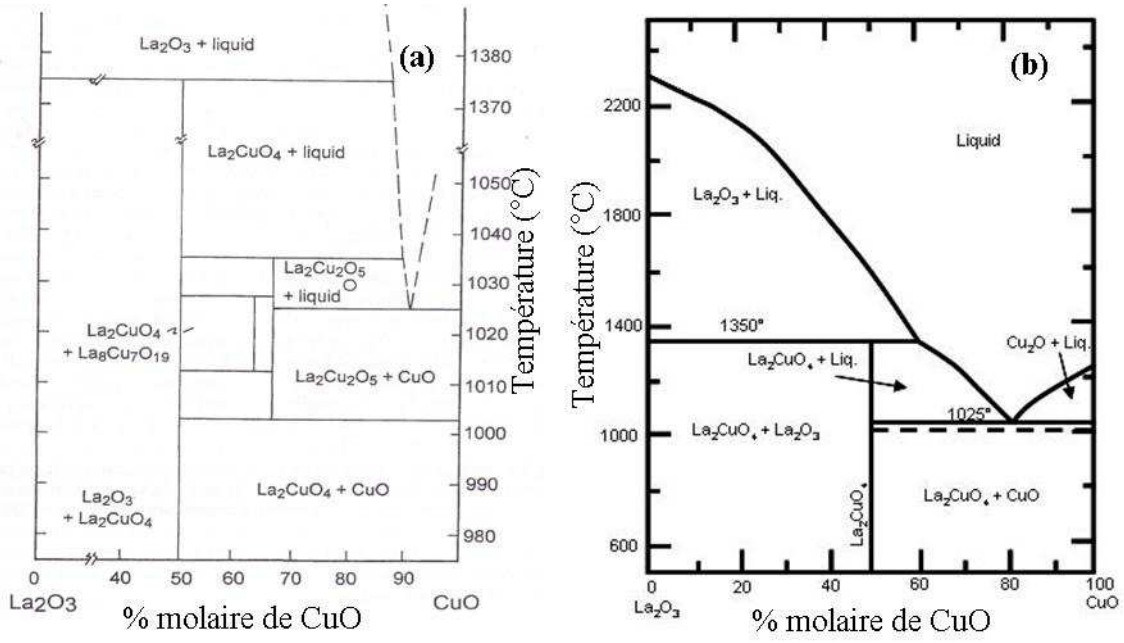


Figure 23. Diagrammes de phase du binaire La_2O_3-CuO. (a) [Skakle1994]

DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb07119.x Copyright © 1999-2014 John Wiley & Sons, Inc.

(b) [Vanderah1997 d'après Qiao1991] ISBN 10: 1574980408 Reprinted with the permission of The American Ceramic Society, www.ceramics.org.

Malgré leurs divergences, ces diagrammes présentent de nombreux points communs. Ils mentionnent tous les deux l'existence du composé La_2CuO_4 et le caractère non congruent de sa fusion. À la température péritectique celui-ci se décompose en un mélange de liquide et d'oxyde de lanthane La_2O_3. Cette température varie en fonction des auteurs, pouvant passer de 1320(10)°C [Oka1987] à 1375(5)°C [Picone1988] (dans l'air dans chaque cas). La différence majeure entre ces diagrammes de phase provient de la composition de l'eutectique. Sur la **Figure 23.a**, la composition molaire du mélange à l'eutectique est de 90% d'oxyde de cuivre, tandis que sur le diagramme de phase présenté sur la **Figure 23.b** elle n'est que de 80%.

Ces différences sur les compositions et les températures peuvent s'expliquer par les méthodes utilisées pour établir les diagrammes. Il s'agit souvent de combinaisons de calculs et de données expérimentales obtenues principalement par analyse thermique différentielle. Il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir les détails de la référence ayant servi à établir la **Figure 23.b**. Il y a un peu plus de détails sur les conditions expérimentales amenant au tracé de la **Figure 23.a**. La base utilisée pour celle-ci est tirée de l'article de Picone et Gabbe [Picone1988]. La composition du mélange au point eutectique qui est de 87,5% molaire d'oxyde de cuivre est proche de celle trouvée par Oka [Oka1994] qui est de 90% molaire.

Pour cette étude, la vitesse de chauffe et de refroidissement est de 20°C/min. Ceci est très élevé pour ce type d'analyse, il se peut donc que ce diagramme n'ait pas été obtenu dans des conditions d'équilibre.

Une autre différence peut être constatée entre ces deux diagrammes. Il s'agit des domaines présents pour des compositions supérieures à 50% molaire d'oxyde de cuivre. Ceux-ci sont plus nombreux sur la **Figure 23.a** et mettent en évidence l'existence de deux composés plus riches en cuivre que La_2CuO_4 [Skakle 1994]. Pour établir ce diagramme, des mélanges compris entre 60% et 70% d'oxyde de cuivre ont été chauffés dans un four à différentes températures. À chaque palier, une observation visuelle détermine l'état du mélange. L'évaluation de la température est probablement assez approximative en raison de sa perturbation lors de l'ouverture du four. Le mélange chauffé au four subit ensuite une trempe à l'air et est analysé par diffraction des rayons X. Les différentes phases analysées recoupent les observations faites en 1991 [Cava1991], avec des compositions de type $La_2Cu_2O_5$ et $La_8Cu_7O_{19}$. Cependant, ces phases ne sont présentes qu'à haute température, ou lors d'un refroidissement rapide.

Lors de la synthèse des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, un troisième ion métallique est ajouté. Il faut donc s'intéresser au diagramme ternaire de ce système.

I.6.1.2. Diagramme de phase du ternaire La_2O_3-CuO-SrO.

Le diagramme d'équilibre établi à 950°C sous une atmosphère d'oxygène pur du système La_2O_3-CuO-SrO est présenté sur la **Figure 24.a**. Il met en évidence des domaines biphasés (zones hachurées), des domaines triphasés et différentes solutions solides ternaires (segments hachurés). Parmi celles-ci $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ existe dans un domaine particulièrement étendu, le taux de substitution du lanthane par le strontium dépassant 70%.

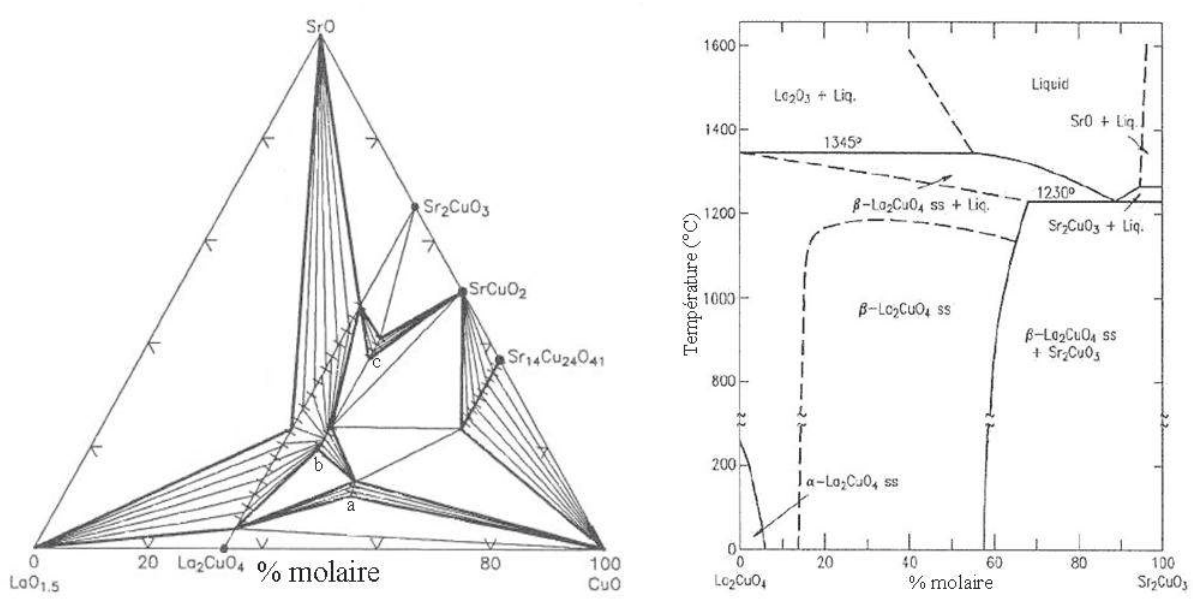


Figure 24. (a) Diagramme de phase du ternaire $LaO_{1,5}$-CuO-SrO à 950°C sous une pression de 1 bar d'O_2. a=$La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20-\delta}$ avec $1,6 \leq x \leq 2,0$; b=$La_{2-x}Sr_{1+x}Cu_2O_{6+\delta}$ avec $0,05 \leq x \leq 0,15$; c=$La_{1+x}Sr_{2-x}Cu_2O_{5,5-\delta}$ avec $0,05 \leq x \leq 0,15$. [Vanderah1997 d'après Deleeuw1989] (b) Diagramme de phase du binaire La_2CuO_4-Sr_2CuO_3 obtenu sous air. La phase α-La_2CuO_4 correspond à la solution solide orthorhombique $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, et la phase β-La_2CuO_4 correspond à la solution solide quadratique $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [Vanderah1997 d'après Petrova1999].

ISBN 10: 1574980408 Reprinted with the permission of The American Ceramic Society, www.ceramics.org.

La **Figure 24.b** représente le diagramme de phase du binaire La_2CuO_4-Sr_2CuO_3 obtenu sous air. À 950°C et malgré une pression partielle d'oxygène plus faible, on retrouve sur celui-ci, les phases présentes le long de la ligne La_2CuO_4-Sr_2CuO_3 du diagramme précédent. Dans ces conditions la limite de solubilité du strontium dans le composé La_2CuO_4 est légèrement plus faible (60%), elle diminue avec la température jusqu'à 57% à l'ambiante. Cette figure présente par ailleurs des points communs avec le diagramme de phase de la solution solide $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ présenté précédemment (**Figure 6**). En effet, on retrouve une phase orthorhombique pour des dopages en strontium très faible, tandis que la structure devient quadratique pour des dopages plus importants. Le domaine d'existence de la phase orthorhombique est cependant moins étendu que dans le cas de la substitution par le baryum. La ligne tracée en tirets à partir de 13% molaire de Sr_2CuO_3 délimite un domaine dans lequel la solution solide apparait relativement instable avec la formation possible d'impuretés telles les solutions solides $La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20-\delta}$ et $La_{2-x}Sr_{1+x}CuO_{6+\delta}$.(repérées par a et b sur le diagramme ternaire). Les compositions supraconductrices présentent des teneurs en strontium faibles qui les situent pour leur part dans le domaine où la solution solide est homogène. À

haute température on retrouve la décomposition péritectique de La_2CuO_4 à 1345°C. La présence de strontium abaisse la température de décomposition qui pour la solution solide la plus riche en strontium est celle du palier eutectique situé à 1230°C. En tenant compte de la faible teneur en strontium des compositions étudiées dans ce travail, nous avons considéré que le diagramme du système La_2O_3-CuO était une bonne approximation pour déterminer les conditions des expériences de cristallogénèse. Cette approximation est également justifiée par le fait que la température de fusion de l'eutectique SrO-CuO, 1003°C [Vanderah1997 d'après Slobodin1990] est voisine de celle de l'eutectique La_2O_3-CuO.

À notre connaissance, il n'existe pas de diagramme de phases décrivant les conditions d'existences des solutions solides $La_{2-y-x}Nd_ySr_xCuO_4$. Cependant, des résultats sur des compositions de types $La_{1,4-x}Nd_{0,6}Sr_xCuO_4$ sont disponibles [Buchner1994]. Ils montrent que celles-ci sont stables dans un domaine de température étendu. Il sera donc fait la même approximation que pour les solutions solides sans néodyme. C'est-à-dire que le diagramme de phase de ce système quaternaire sera assimilé à celui du binaire La_2O_3-CuO.

I.6.2. Préparation des céramiques.

Pour synthétiser les solutions solides $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{2-y-x}Nd_ySr_xCuO_4$ on peut envisager de faire réagir à l'état solide les oxydes des constituants, La_2O_3, Nd_2O_3, BaO, SrO et CuO. Les oxydes alcalino-terreux se carbonatant et s'hydratant très rapidement à l'air, il est en fait plus simple, pour s'assurer en particulier de pesées fiables conduisant aux stœchiométries désirées, d'utiliser les carbonates $BaCO_3$ et $SrCO_3$. Les oxydes des terres rares R_2O_3 s'hydratent plus lentement pour donner des hydroxydes suivant la réaction **(16)** :

$$R_2O_3(s) + 3H_2O(g) \Rightarrow 2\,R(OH)_3(s) \qquad (16)$$

Pour utiliser l'un de ces oxydes conservés préalablement à l'air, il est nécessaire de le chauffer dans un four à 900°C pendant au moins 24h avant toute utilisation. La poudre est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante dans un dessiccateur contenant des cristaux anhydre de silica gel dans lequel on peut la conserver jusqu'à utilisation. Pour éviter sa réhydratation, la poudre est pesée rapidement après avoir été sortie du dessiccateur. Il est

aussi possible d'utiliser un carbonate tel que $La_2(CO_3)_3$ pour pallier ce problème [Kishio1987].

Les réactions de formation des solutions solides peuvent être représentées par l'équation suivante :

$$(2-x)\,R_2O_3(s) + 2x\,MCO_3(s) + 2\,CuO(s) \Rightarrow 2\,R_{2-x}M_xCuO_{4-\frac{x}{2}}(s) + 2x\,CO_2(g) \quad \textbf{(17)}$$

où R représente la terre rare et M le métal alcalino-terreux.

Les carbonates peuvent être remplacés par des précurseurs nitrés, tels le nitrate de strontium $Sr(NO_3)_2$ [Marin1999] et le nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$ [Yu1993].

La méthode usuelle de préparation des céramiques par réaction à l'état solide consiste à mélanger et broyer les précurseurs dans un mortier en agate, en présence ou non d'un solvant (eau [Kishio1987], éthanol [Yu1993], pentanol [Zhang1996]), puis d'effectuer un ou une succession de traitements thermiques, entrecoupés de broyage, permettant la réaction.

Une étude menée en 1987 sur des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ sous forme de céramiques montre l'influence de la concentration en eau présente dans le solvant sur le caractère supraconducteur des échantillons [Kishio1987]. Plusieurs échantillons d'une même solution solide ont été préparés en mélangeant et broyant les précurseurs à sec ou dans des mélanges eau/éthanol. Après réaction, il a alors été observé que la susceptibilité magnétique augmentait avec le pourcentage d'eau présent dans le solvant utilisé lors du broyage initial, ce qui implique que le volume de phase supraconductrice dans la céramique diminue. Cette étude montre qu'il vaut mieux éviter d'utiliser un solvant susceptible d'introduire des groupements hydroxydes dans la céramique.

Le broyage initial est généralement suivi d'un premier traitement de quelques heures en dessous de la température de fusion de l'eutectique R_2O_3-CuO pour former la solution solide désirée. Le produit de cette réaction va encore subir un ou plusieurs traitements thermiques à des températures plus élevées pour achever la réaction de synthèse et densifier la céramique. Entre chaque traitement, la céramique sera broyée et mélangée dans un mortier.

D'autres modes opératoires ont été décrits pour réaliser ces synthèses. Par exemple, il est possible de dissoudre du $SrCO_3$, du La_2O_3 et du Cu^0 dans de l'acide nitrique puis d'évaporer la solution avant d'oxyder le coprécipité solide par un traitement thermique sous oxygène [Shaffer1987].

Une méthode en spray peut également être utilisée. Elle consiste à préparer une solution acétique contenant le bon ratio de cations présents dans la solution solide. Cette solution est ensuite vaporisée, puis séchée à l'air chaud avant de subir différents traitements thermiques [Takagi1989]. L'avantage de cette technique est d'obtenir un mélange très homogène des cations.

I.6.3. Les monocristaux.

Les monocristaux possèdent un ordre à longue distance qui s'étend à la totalité de leur volume. Ils sont donc plus difficiles à préparer et demandent des techniques de synthèse différentes et plus élaborées que celles décrites pour les céramiques. Les solutions solides dérivées de La_2CuO_4 présentent de plus une fusion non-congruente, ce qui rend leur cristallogenèse plus délicate. Pour ce type de matériaux, plusieurs techniques de croissance cristallines sont disponibles. Ces méthodes ont été utilisées par différents auteurs pour la synthèse de monocristaux de ces solutions solides, avec des résultats variables.

I.6.3.1. Croissance en flux.

Une première technique de cristallogenèse envisagée pour La_2CuO_4 a été la méthode de flux qui consiste en une croissance cristalline en solution à haute température. Un mélange comportant entre autres les précurseurs de la phase à élaborer est porté à haute température jusqu'à fusion complète. Une partie de ce mélange joue alors le rôle de solvant ou flux pour la phase recherchée. Le solvant permet d'abaisser la température de cristallisation de cette phase. Le mélange est alors refroidi très lentement (de l'ordre de quelques degrés par heure) pour permettre la croissance de monocristaux. Un inconvénient majeur de cette méthode vient de l'utilisation d'un creuset, celui-ci pouvant polluer l'échantillon s'il réagit avec le flux. Il faut donc veiller à ce que le mélange solvant-matériau ne réagisse pas avec le creuset. Un autre inconvénient peut provenir des difficultés rencontrées pour extraire les cristaux du flux après la solidification de ce dernier.

Le borate de lithium ($Li_4B_2O_5$) et le borate de sodium ($Na_2B_2O_4$) sont deux solvants qui ont été utilisés pour effectuer cette synthèse par croissance en flux [Picone1987]. Un liquide constitué d'un mélange équimolaire de La_2CuO_4 et de $Li_4B_2O_5$ est obtenu en chauffant

de l'oxyde de lanthane La_2O_3, de l'oxyde de cuivre (CuO), du carbonate de lithium (Li_2CO_3) et du trioxyde de bore (B_2O_3) dans un creuset en platine. Le mélange fondu porté à 1150°C est refroidi très lentement jusqu'à l'obtention finale des cristaux. Une analyse chimique de ces cristaux ne montre aucune pollution due au creuset en platine. Cependant, des ions cuivre ont été substitués par des ions lithium pour former des cristaux d'une solution solide $La_2Cu_{1-x}Li_xO_4$. Il y a donc une contamination des cristaux par le solvant. Le rayon de l'ion lithium (r_{Li^+}=0,76 Å) est voisin de celui de l'ion cuivre ($r_{Cu^{2+}}$=0,73 Å) et nettement inférieur à celui de l'ion lanthane ($r_{La^{3+}}$=1,216 Å), la substitution se fait donc sur le site du cuivre préférentiellement au site du lanthane. Les cristaux de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ étant pollués par le flux, ils ne présentent pas de caractère supraconducteur lorsqu'ils sont refroidis à la température de l'hélium liquide. Lors de l'utilisation du borate de sodium à la place du borate de lithium, on retrouve un problème analogue. Dans ce cas, comme le rayon des ions sodium (r_{Na^+}=1,24 Å) est plus proche de celui des ions lanthane, il y a substitution des ions lanthane par les ions sodium pour former des solutions solides $La_{2-x}Na_xCuO_4$.

Afin d'éviter les contaminations citées ci-dessus, il est nécessaire d'envisager l'utilisation d'un autre solvant. En utilisant l'un des précurseurs en excès, par exemple de l'oxyde de cuivre, le problème posé par la substitution des ions du cristal par ceux du solvant ne se posera plus. Comme le montrent les diagrammes de phase du binaire La_2O_3-CuO de la **Figure 23**, l'ajout d'oxyde de cuivre à La_2CuO_4 va abaisser la température de fusion du mélange pour permettre la cristallisation du La_2CuO_4. Il en est de même pour les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, celles-ci ont été synthétisées en chauffant un mélange composé à 80% molaire de CuO et de 20% molaire de $La_{1,6}Sr_{0,4}CuO_4$ à 1300°C dans un creuset en platine. Un refroidissement très lent (2-4°C/h) a permis la formation de petits cristaux noirs de la solution solide $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$ dont la température critique est de 30 K [Hidaka1987]. Cette mesure est bien en accord avec les données obtenues pour les céramiques (**Figure 16**). On remarque que la concentration en strontium présente dans les cristaux est très inférieure à celle de la solution solide initiale. Une importante quantité de strontium est restée dans le flux lors de la cristallisation de la solution solide et se retrouve probablement sous la forme de composés tels que $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ ou $SrCuO_2$.

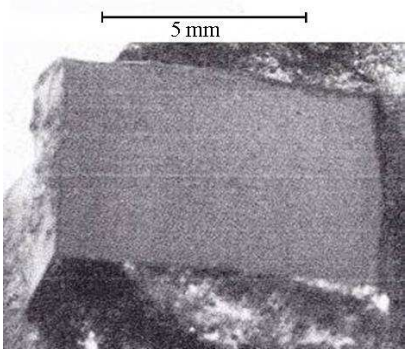


Figure 25. Cristal d'une solution solide $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$ synthétisé par la méthode de flux.[Hidaka1987]
doi:10.1016/0022-0248(87)90025-X Copyright © 1987 Published by Elsevier B.V.

Ces cristaux, dont un exemple est montré **Figure 25**, mesurent jusqu'à 8*8*2mm^3. La pureté et la qualité de ces cristaux n'ont pas été précisées, seule leur Tc (30 K) a été mesurée. Il est par ailleurs nécessaire de mentionner que la croissance en flux dans ce système est limité par deux contraintes. La première est celle de la destruction des nacelles de platine par l'oxyde de cuivre en fusion. La seconde est qu'il est très difficile, voire impossible, d'obtenir des cristaux avec un taux de substitution en strontium élevé [Oka1994].

1.6.3.2. Croissance par la méthode de la zone flottante.

Le principe détaillé de cette méthode sera exposé dans une autre partie, seuls les points importants vont être exposés succinctement ici. Le four à image est constitué d'un dispositif optique qui permet de concentrer toute la puissance lumineuse, émise par des lampes halogènes (les éléments chauffants du four) autour d'un point fixe. Ceci implique un gradient de température très important, avec la présence d'une petite zone où celle-ci est très élevée (la zone autour du point chaud) tandis qu'elle diminue progressivement en s'éloignant de ce point. Une poudre du composé désiré est préalablement synthétisée avant d'être compactée et frittée sous la forme d'un barreau cylindrique compact de quelques millimètres de diamètre et quelques centimètres de longueur. Ce dernier est translaté verticalement dans le four à image à travers la zone chaude. Une petite zone du barreau est alors portée à fusion. La translation permet alors d'introduire une nouvelle portion du barreau dans la zone chaude, tandis qu'une partie de la zone précédente cristallise lentement en s'éloignant de ce point. Cette méthode, qui n'utilise pas de creuset, permet d'éviter une éventuelle pollution.

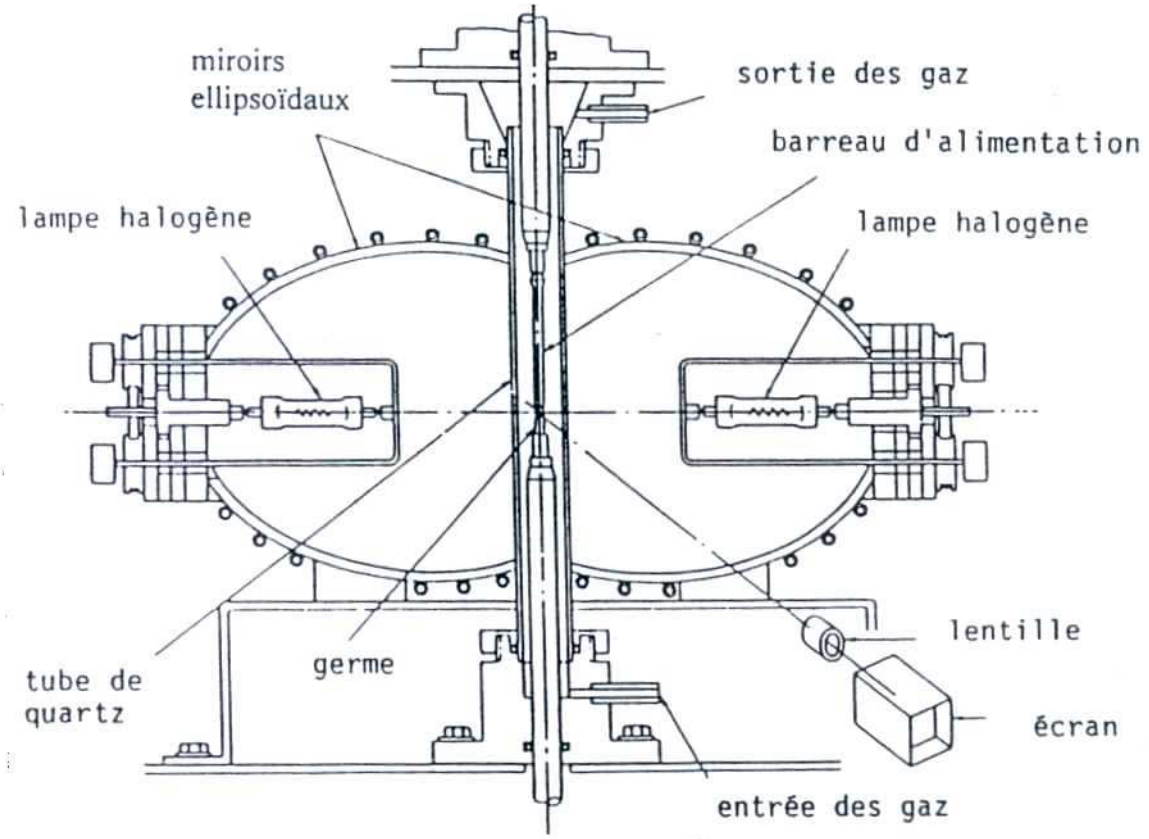


Figure 26. Schéma d'un four à image [Revcolevschi1999].

doi:10.1016/S0079-6425(97)00022-4 Copyright © 1997 Published by Elsevier Ltd.

En utilisant cette technique, un cristal de la solution solide $La_{1,88}Sr_{0,12}CuO_4$ a été synthétisé à partir d'un barreau de composition initiale $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ [Tanaka1989a, Tanaka1989b]. La croissance a été réalisée avec une vitesse de translation très faible (1 mm/h) sous une pression de deux bars d'oxygène. Une petite pastille de solvant, constituée de 75% molaire de CuO et 25% molaire de $La_{2-x}Sr_xO_3$, permettant de faciliter la croissance de cristaux dont la fusion n'est pas congruente a été utilisée pour réaliser la zone fondue initiale. Le solide cristallisé, de couleur noir, mesure environ 40 mm de long pour 6 mm de diamètre. Après quelques jours à l'air libre, chaque extrémité de ce solide a commencé à se décomposer en poudre. La composition de celle-ci est un mélange de $La(OH)_3$ et de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Le solide obtenu était donc un mélange de cristallites de La_2O_3 qui se sont hydratées avec l'eau présente dans l'air et de cristallites de solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Il a été observé que les 15 mm de solide restant après cette décomposition formait un cristal, qui après analyse des éléments s'est révélé être la solution solide $La_{1,88}Sr_{0,12}CuO_4$. Cependant, bien qu'aucune donnée ne soit fournie sur la qualité cristalline de l'échantillon, les auteurs de la publication ont estimé qu'il s'agissait d'un monocristal. La température critique mesurée pour ce cristal

est de 37 K ce qui est plus élevée que celle donnée sur la **Figure 16** (31 K) pour la même composition.

La composition de la pastille de solvant joue un rôle très important sur celle du produit de croissance. Une seconde expérience [Tanaka1989b], utilisant un barreau d'alimentation identique à celui décrit précédemment avec les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire une vitesse de croissance de 1 mm/h et une pression de 2 bars d'oxygène, a été menée en utilisant une pastille de solvant un peu plus riche en oxyde de cuivre (78% molaire). Le solide final, long de 40 mm pour 6 mm de diamètre, ne subit pas de décomposition après plusieurs jours. Il ne contient donc pas d'inclusions de La_2O_3 et est considéré comme un monocristal par les auteurs sans que le caractère monocristallin de la solution solide ne soit vraiment établi. L'analyse des éléments par un analyseur microsonde donne la composition $La_{1,86}Sr_{0,14}Cu_{0,97}O_{3,89}$ pour ce cristal. Celle-ci correspond à une charge électronique moyenne de + 1,98 pour les ions cuivre, proche de celle de ces ions dans La_2CuO_4 non supraconducteur. Or, la température critique de ce cristal est estimée à 37,5 K et est cohérente avec celle obtenue pour des céramiques de composition $La_{1,86}Sr_{0,14}CuO_4$. Le désaccord entre la composition obtenue par analyse et celle déduite de la température critique peut avoir pour origine une incertitude importante sur la concentration en oxygène, qui est un élément très léger en comparaison aux autres éléments présents et difficile à mesurer avec précision. Il est donc possible que la concentration réelle en oxygène soit plus importante que celle annoncée. La charge moyenne des ions cuivre serait donc supérieure à +2, indiquant un mélange d'ions Cu^{2+} et Cu^{3+}, comme pour les céramiques de même composition cationique.

Différentes difficultés peuvent survenir lors de ces croissances. En particulier une évaporation de CuO est observée au cours de celles-ci, ainsi qu'une infiltration de la zone liquide dans le barreau d'alimentation [Oka1994]. Ces phénomènes entrainent une diminution du volume de liquide, donc un changement de sa composition lorsqu'on tente de compenser cette diminution. La proportion de CuO dans la zone s'appauvrissant, le liquide va s'enrichir en La_2O_3 et SrO, il aura alors une composition dont la température de fusion est plus élevée. La zone liquide est alors instable ce qui peut facilement entrainer une coupure du processus de croissance. Une densification insuffisante du barreau (<95%) serait la cause de l'infiltration du liquide dans celui-ci. Pour remédier à ce problème, les auteurs effectuent un premier passage au four à image en utilisant une importante quantité de solvant (entre 1 et 1,5g). La température du four à image est augmentée jusqu'à ce que le solvant devienne liquide, puis une translation du barreau à 2mm/h est effectuée pour que le solvant fondu densifie celui-ci.

La croissance proprement dite est ensuite effectuée à partir du barreau densifié. L'évaporation de CuO durant la croissance peut être diminuée en augmentant la pression d'oxygène.

Cependant il est également possible de compenser cette perte, estimée à 0,1 mg/h dans l'air, par l'ajout d'une petite quantité supplémentaire de CuO dans le barreau d'alimentation.[Oka1994] À partir d'un barreau d'alimentation de $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ densifié avec un solvant composé de 18% molaire de $La_{1,85}Sr_{0,15}O_3$ et 82% molaire de CuO, une croissance sous air, réalisée à 0,5 mm/h a permis d'obtenir un monocristal de 2,5 cm de long pour 5 mm de diamètre. La température critique de 35 K de celui-ci correspond à celle obtenue pour des céramiques de même composition. Une autre croissance réalisée sous une pression de 1 bar d'oxygène avec une vitesse de croissance de 1,8 mm/h a, en revanche, entraîné la formation d'une phase parasite (La, Sr)CuO_3. Il apparaît que la formation de cette dernière est favorisée par l'augmentation de la pression en oxygène. Ces expériences montrent que des conditions bien adaptées permettent de contourner les difficultés particulières rencontrées pour ce système.

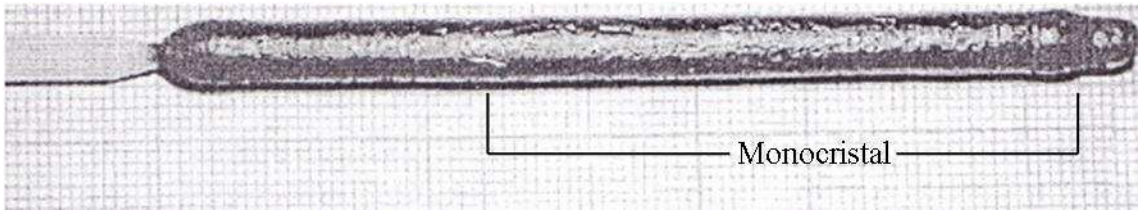


Figure 27. Cristal de composition $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$ obtenu par la méthode de la zone flottante [Marin1999].

doi:10.1016/S0921-4534(99)00344-5 Copyright © 1999 Elsevier Science B.V.

Un monocristal plus grand (50 mm pour 6 mm de diamètre) a été synthétisé avec une vitesse de croissance identique [Marin1999]. Cette croissance se distingue des précédentes par la composition de la solution solide et l'atmosphère utilisée. Le cristal, présenté sur la **Figure** 27, a été élaboré sous 2 bars d'oxygène avec une vitesse de croissance de 0,5 mm/h. Une analyse par diffraction des rayons X ne montre aucune trace de la phase (La, Sr)CuO_3 mentionnée par Tanaka et al. [Tanaka1989b]. Cette analyse ne concernant qu'une partie du solide obtenu, la présence de cette impureté ne peut cependant être totalement exclue. Son absence peut cependant s'expliquer par la composition légèrement différente du système étudié. Le barreau d'alimentation présentait un ratio initial La / Sr de 1,9 / 0,1, tandis que la composition finale du monocristal de la solution solide est $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$. La croissance a été stabilisée par l'ajout de CuO dans le barreau. Le monocristal possède une structure

orthorhombique Bmab ainsi qu'une température critique de 26 K. Ces données sont en accord avec celles obtenues précédemment pour les céramiques. Une analyse par diffraction des rayons X selon la méthode de LAUE indique que la croissance s'effectue selon l'axe cristallographique **a** du cristal, les plans CuO_4 sont donc parallèles à la direction de croissance.

I.7. La stœchiométrie en oxygène.

Les propriétés physiques des cuprates sont fortement influencées par leur stœchiométrie en oxygène qui peut varier de manière plus ou moins importante selon leurs conditions de préparation. L'exemple le plus marquant est celui du composé $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Comme le montre la **Figure 28**, la température critique de celui-ci varie énormément avec la teneur en oxygène. Il est donc très important de maitriser ce facteur, en connaissant de manière aussi précise que possible la stœchiométrie du matériau étudié.

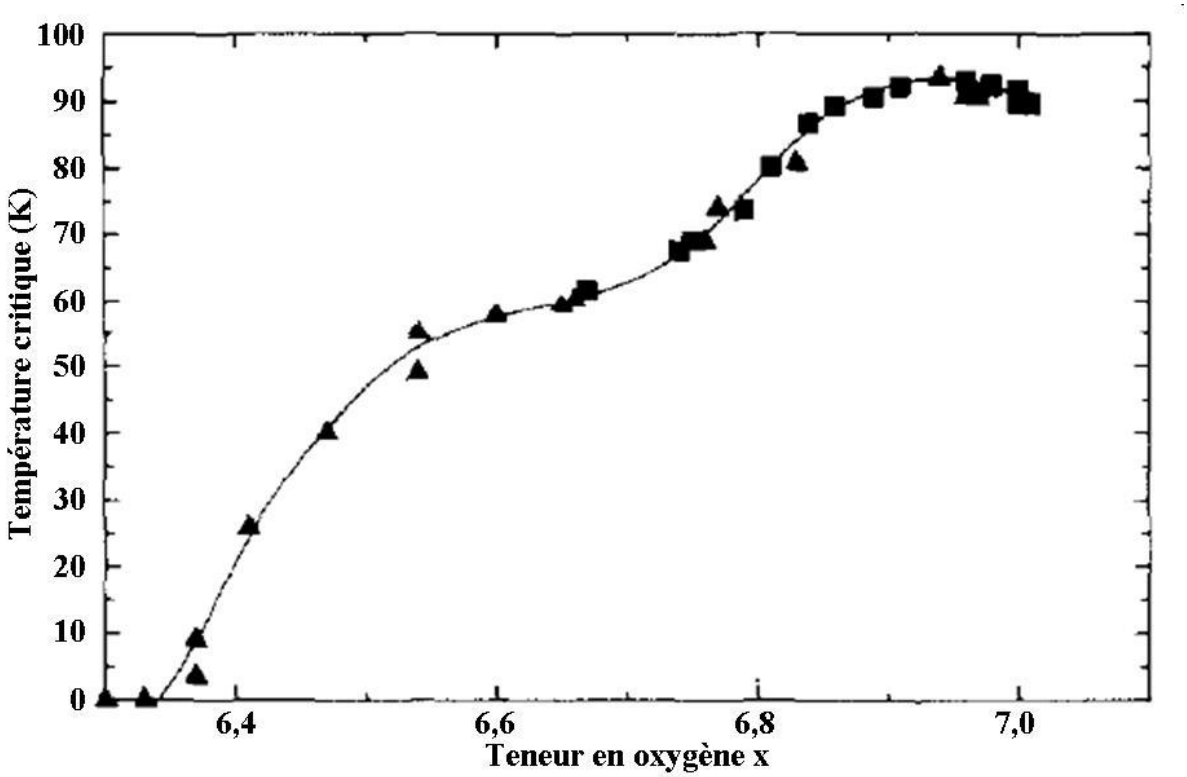


Figure 28. Évolution de la température critique en fonction de la teneur en oxygène pour le composé $YBa_2Cu_3O_x$ [Graf1990].

doi:10.1016/0022-5088(90)90163-E Copyright © 1990 Published by Elsevier B.V.

I.7.1. Détermination de la teneur en oxygène.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la stœchiométrie en oxygène dans les cuprates de type La_2CuO_4, dopés ou non. La teneur en oxygène peut être déterminée par analyse chimique. Celle-ci peut être effectuée par un dosage iodométrique de la solution solide dissoute en milieu acide comme l'ont montré Nazzal et al. dans une étude systématique [Nazzal1988]. Pour déterminer la teneur en oxygène de la solution solide, deux dosages distincts sont réalisés. Le premier permet de déterminer le nombre de charges présentes sur l'ensemble des atomes de cuivre dissous et le deuxième le nombre total de ces atomes. Le couplage des deux dosages donne alors une valeur précise de la charge moyenne des ions cuivre présents dans l'échantillon. Pour effectuer le premier dosage, une masse précise de la solution solide à analyser est dissoute dans une solution acide avec un excès d'iodure de potassium KI. Les ions iodures vont alors réagir avec les ions cuivre selon les réactions suivantes :

$$\begin{aligned} Cu^{+} + I^{-} &\rightarrow CuI(s) \\ Cu^{2+} + 2I^{-} &\rightarrow CuI(s) + \frac{1}{2} I_2 \\ Cu^{3+} + 3I^{-} &\rightarrow CuI(s) + I_2 \end{aligned} \qquad \textbf{(18)}$$

Le diiode I_2 est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ selon la réaction décrite par l'équation **(19)** en utilisant l'amidon comme indicateur coloré de fin de réaction.

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^{-} + S_4O_6^{2-} \qquad \textbf{(19)}$$

La charge totale portée par les ions Cu(II) et Cu(III) est ainsi connue. Pour déterminer la concentration en cuivre dans la solution solide, le deuxième dosage est effectué en dissolvant une autre fraction de celle-ci dans une solution acide sans ajouter d'iodure de potassium. Tous les ions cuivre de la solution vont alors être convertis en Cu^{2+} par les réactions d'oxydoréduction décrites par les équations **(20)**, la première faisant intervenir l'oxygène de l'air dissous.

$$2Cu^{+} + 2H^{+} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2\,Cu^{2+} + H_2O$$
$$4Cu^{3+} + 2H_2O \rightarrow 4Cu^{2+} + 4H^{+} + O_2 \qquad \textbf{(20)}$$

Les ions Cu^{2+} initialement présents et ceux formés par les réactions précédentes sont alors dosés par un titrage iodométrique comme décrit précédemment. La combinaison des résultats des deux dosages donne la charge moyenne des ions cuivre. Pour prendre en compte l'éventuelle non-stœchiométrie du composé, sa formule peut s'écrire $La_2CuO_{4+\delta}$, ou encore $La_2Cu^{2+}_{1-\tau}Cu^{3+}_{\tau}O_{4+\frac{\tau}{2}}$ si δ est positif, ou $La_2Cu^{+}_{\tau}Cu^{2+}_{1-\tau}O_{4-\frac{\tau}{2}}$ si δ est négatif, avec $|\delta| = \frac{\tau}{2}$. Une difficulté particulière apparaît lors de la détermination de la teneur en oxygène des solutions solides $La_{2-x}M_xCuO_4$. En effet, la charge moyenne des ions cuivre va non seulement dépendre de la stœchiométrie en oxygène, mais aussi de la teneur en dopant. Cette méthode ne peut donc être utilisée que si la teneur en dopant de l'échantillon est parfaitement connue.

Il est aussi possible de déterminer la teneur en oxygène par analyse thermogravimétique (ATG) [Radaelli1994, Crawford1993]. Cette technique permet de mesurer, en fonction du temps et de la température, les variations de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique sous une atmosphère contrôlée. Dans le cas d'une sur-stœchiométrie en oxygène, une analyse thermogravimétrique sous une atmosphère neutre comme l'argon ou réductrice comme le dihydrogène devrait donc amener une perte de poids de l'échantillon liée à un départ d'oxygène. Au contraire, dans le cas d'une sous-stœchiométrie en oxygène, un traitement thermique sous une atmosphère oxydante comme l'oxygène devrait amener à un gain de poids de l'échantillon, celui-ci s'enrichissant en oxygène pour combler les lacunes présentes.

Une autre possibilité permettant de déterminer la teneur en oxygène dans les matériaux est la diffraction des neutrons. [Rial1995] Cette méthode d'analyse physique permet d'obtenir avec précision la teneur des éléments, même légers, qui constituent l'échantillon. Cette méthode fournit de très bons résultats, mais elle est d'une accessibilité plus réduite que les précédentes.

I.7.2. Les effets de la teneur en oxygène sur les propriétés des cuprates de la famille La_2CuO_4.

I.7.2.1. Effet de la teneur en oxygène sur la température critique.

En 1987, Tarascon et al. mettent en évidence l'effet de la teneur en oxygène d'une solution solide $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_{4-\delta}$ sur sa température critique [Tarascon1987]. Sur la **Figure** 29, il est possible de voir l'effet progressif de plusieurs traitements thermiques sous vide sur l'échantillon.

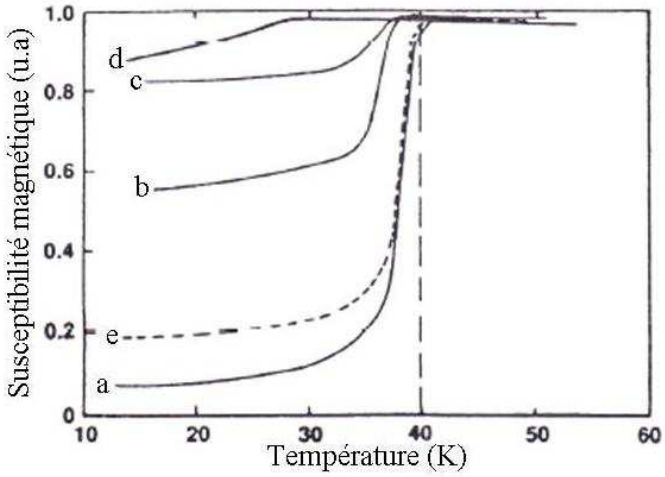


Figure 29. Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur la solution solide $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_{4-\delta}$ après divers traitements thermiques. La courbe (a) correspond à l'échantillon avant traitement. Les courbes (b), (c) et (d) ont été mesurées après des traitements thermiques successifs de 10 h à 500°C sous un vide de 10^{-3}torr. L'échantillon a ensuite été retraité thermiquement à 500°C sous oxygène pour donner la courbe (e) [Tarascon1987].

doi:10.1016/0038-1098(87)90279-1 Copyright © 1987 Published by Elsevier Ltd.

Les différents traitements thermiques sous vide vont désoxygéner l'échantillon, amenant une sous-stœchiométrie en oxygène de plus en plus forte. Cela a pour effet de diminuer la température critique de la solution solide. Il s'agit ici d'un phénomène réversible, puisque le traitement final sous oxygène, va ré-oxygéner la solution solide dont la température critique sera identique à celle de l'échantillon n'ayant subi aucun traitement. La teneur en oxygène joue donc un rôle important dans la détermination de la température critique des

solutions solides. Cela peut être expliqué par un changement dans la structure électronique des échantillons lorsque la stœchiométrie en oxygène varie.

I.7.2.2. Effet sur la structure électronique.

Il a été vu précédemment que lorsque le composé La_2CuO_4 est dopé par du strontium ou du baryum, l'état électronique du cuivre est modifié afin d'assurer la neutralité électrique de la solution solide formée. La formule de celle-ci peut alors s'écrire sous la forme $La_{2-x}^{3+}M_x^{2+}Cu_{1-x}^{2+}Cu_x^{3+}O_4^{2-}$, avec M=Sr ou Ba. La substitution de x atomes de La^{3+} par x atomes de M^{2+} amène donc à une oxydation de x atomes de Cu^{2+}. Dans le cas où la stœchiométrie en oxygène n'est pas respectée, la valence moyenne du cuivre est modifiée de manière plus complexe. Il faut donc réécrire la formule de la solution solide comme étant $La_{2-x}^{3+}M_x^{2+}Cu_{1-x-2\delta}^{2+}Cu_{x+2\delta}^{3+}O_{4+\delta}^{2-}$. L'effet de la non-stœchiométrie de l'oxygène sur la transformation du cuivre de l'état +2 à l'état +3 est donc deux fois plus important que l'effet du dopage.

La connaissance de la stœchiométrie en oxygène est donc au moins aussi importante que celle du taux de dopage puisque la concentration en ions Cu^{3+} en dépend. On a vu le rôle joué par cette dernière sur la température critique de la solution solide mais elle affecte aussi la plupart des autres propriétés physiques et conditionne l'existence et la nature des rubans de charges.

I.7.2.3. Rôle de l'atmosphère de synthèse sur la teneur en oxygène.

La méthode la plus simple pour synthétiser des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ reste la réaction à l'état solide. Les réactifs les plus utilisés sont les oxydes de lanthane, de strontium (sous sa forme carbonate) et de cuivre, soit La_2O_3, $SrCO_3$ et CuO. L'équation de la réaction décrite par l'équation **(17)** montre que le produit final formé est déficient en oxygène mais elle suppose que cette réaction a été effectuée en atmosphère non oxydante. En fait, la teneur finale en oxygène dépend de l'atmosphère utilisée lors des traitements thermiques. En effet, l'oxygène présent dans l'atmosphère peut venir combler les lacunes présentes dans la structure. La **Figure 30** recoupe des résultats obtenus dans différents travaux [Shafer1987, Nguyen1981, Nguyen1983, Torrance1988].

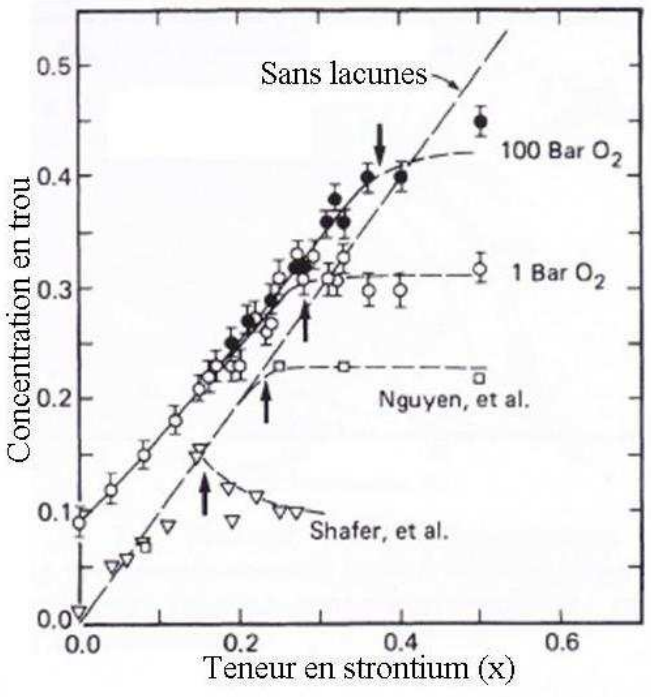


Figure 30. Influence d'une atmosphère riche en oxygène sur la concentration en trous de solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [Torrance1988].

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.1127 Copyright © 1988 The American Physical Society

Tous les échantillons étudiés ont été synthétisés par des réactions à l'état solide. Par contre, les conditions opératoires sont différentes, de même que la détermination de la concentration en trous. Ainsi, les échantillons de Shafer [Shafer1987] ont subi un recuit à haute température (~1160°C) sous oxygène avant d'être chauffés à plus basse température (~575°C) sous air. Le taux d'oxygène a ensuite été déterminé par analyse chimique. La concentration en trous dans l'échantillon déduite de ce taux est celle attendue pour une composition sans lacune d'oxygène pour des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ dont la teneur en strontium est inférieure à x = 0,15. Pour des teneurs en strontium supérieures, on observe une saturation de la concentration en trous qui implique l'existence de lacunes d'oxygène. Les échantillons de Nguyen [Nguyen1983] ont été recuits à haute température avant de subir un post-traitement de 5 h sous 1 bar d'oxygène à 400°C. La détermination de l'oxygène a été réalisée par ATG sous hydrogène. Les résultats montrent que la saturation de la concentration en trous atteint une valeur plus élevée que dans le cas précédent et se produit pour des solutions solides dont la concentration en strontium est supérieure à x = 0,25. Les résultats de ces deux séries d'expériences sont cohérents, les conditions du recuit final de la deuxième série sont en effet plus oxydantes que celles de la première. On notera que cette étude ne présente que peu de données dans le domaine de dopage où la solution solide peut devenir

supraconductrice à basse température. Ceci s'explique par le fait qu'elle a été réalisée avant que le caractère supraconducteur de ces solutions solides ait été établi. Pour les mesures de Torrance et al.[Torrance1988], deux séries d'échantillons ont été préparées. Une première série a subi un recuit final à haute température sous 1 bar d'oxygène pendant 62 h tandis que la deuxième série a été recuite à 600°C pendant 12 h sous 100 bars d'oxygène. La concentration en trous a été déterminée par titrage chimique. Le traitement thermique imposé à ces solutions solides mène à une concentration en trous supérieure à celle attendue pour les taux de dopage les plus faibles. Les échantillons obtenus dans le domaine des compositions supraconductrices sont donc suroxygénés. Le mode opératoire le plus approprié pour obtenir des solutions solides stœchiométriques en oxygène est donc celui proposé par Nguyen [Nguyen1983].

Chapitre II Techniques expérimentales

II.1. Croissance cristalline par fusion de zone verticale.

Dans cette étude, tous les cristaux ont été élaborés par la méthode de la fusion de zone verticale dans un four à image. Il s'agit d'une technique n'utilisant pas de creuset, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de pollution causés par les nacelles. De plus, les monocristaux obtenus peuvent mesurer plusieurs centimètres.

II.1.1. Description et principe du four à image.

Un four à image « High temperature optical floating zone furnace FZ-T-4000-H-VII-VPO-PC » de Crystal System Corporation, présenté sur la **Figure 31** a été utilisé pour réaliser la synthèse des cristaux.



Figure 31. Four à image utilisé au laboratoire.

Ce four à image est composé de deux parties distinctes. Une partie « console » et une partie « opératoire ». Cette dernière est détaillée en **Figure 32**.

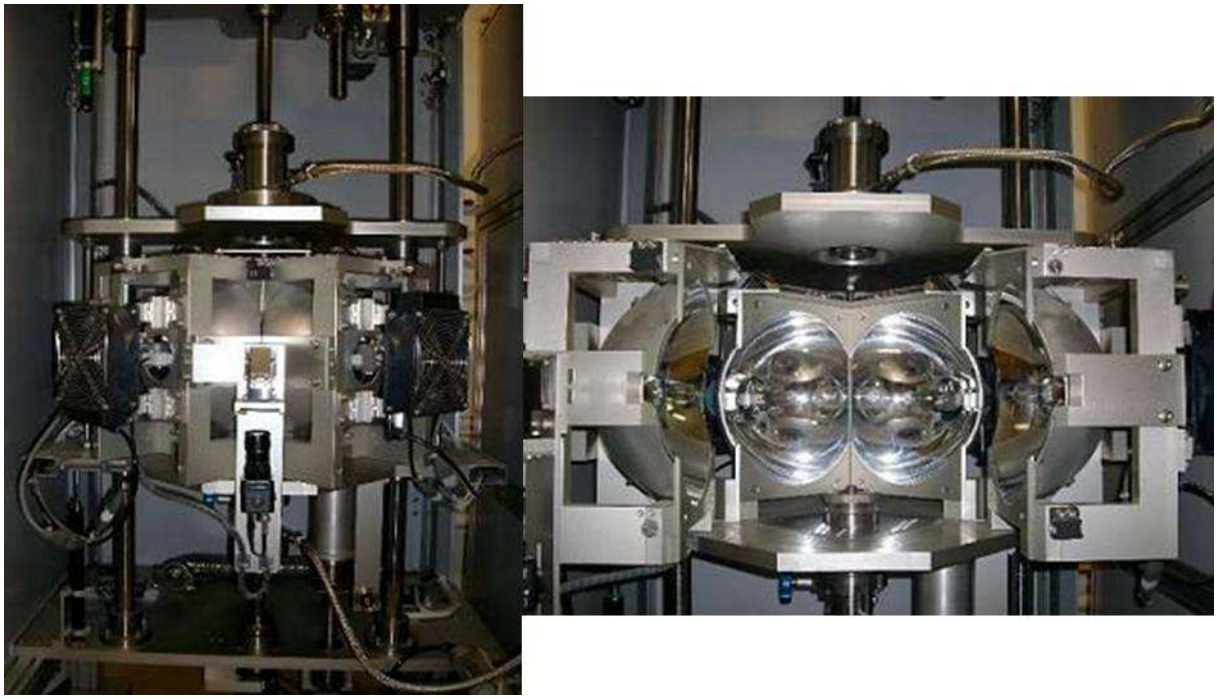


Figure 32. Système optique du four à image. A gauche, fermé en configuration d'utilisation. Adroite ouvert, mettant en évidence les quatre miroirs ellipsoïdaux.

Le système optique présenté sur la **Figure 32** est composé de quatre miroirs ellipsoïdaux. Tous les rayons lumineux partant d'un foyer focal objet d'un ellipsoïde passent obligatoirement par son foyer focal image. Pendant une croissance, les 4 miroirs du four vont donc être installés de manière à ce que leurs foyers images soient confondus. Une lampe halogène se trouve au niveau du foyer focal objet de chaque miroir. Les rayons lumineux émis par les 4 lampes seront donc focalisés vers le point focal image commun à tous les miroirs qui sera donc le point chaud du four à image. Ce dispositif est schématisé sur la **Figure 33**. En pratique, les filaments des lampes ont une taille non négligeable et leurs images forment une zone chaude autour du centre du dispositif.

En fonction de la température de fusion et du diamètre du cristal à élaborer, plusieurs jeux de lampes halogène de différentes puissances, allant de 300W à 1000W (températures de travail de 800 à 2100 °C), peuvent être utilisés dans ce four à image.

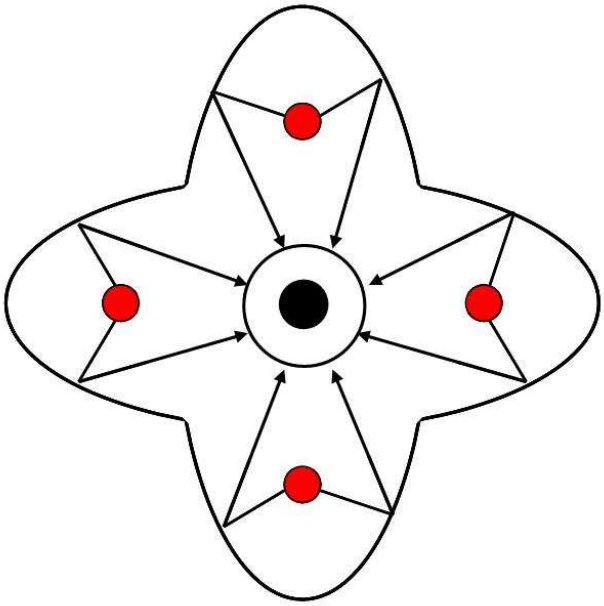


Figure 33. Schéma du système optique d'un four à image vu de dessus [Saint-Martin2012].

Une canne métallique maintenue par un ensemble mécanique motorisé permet la suspension, la rotation ainsi que la translation du barreau d'alimentation. Pour assurer un chauffage aussi homogène que possible lors de sa rotation, ce dernier est de préférence de forme cylindrique. Son extrémité inférieure sera, en début de croissance, positionnée sur le point chaud. Dans la partie basse de l'appareil, un support, pouvant être un morceau d'alumine, un morceau du barreau d'alimentation ou un germe, est placé afin de servir de base au cristal qui va croître. Le support est fixé sur une deuxième canne métallique maintenue par un ensemble mécanique qui permet seulement la rotation. Un schéma du four à image est représenté sur la **Figure 34**.

L'ensemble composé du barreau d'alimentation, de la zone chaude et du support est entouré d'un tube en quartz qui permet de protéger les lampes et les miroirs de projections ou de l'évaporation qui peuvent avoir lieu lors de la fusion des composés. De plus, le tube en quartz permet d'effectuer des croissances sous différents flux gazeux ainsi que sous des pressions pouvant aller jusqu'à 10 bars.

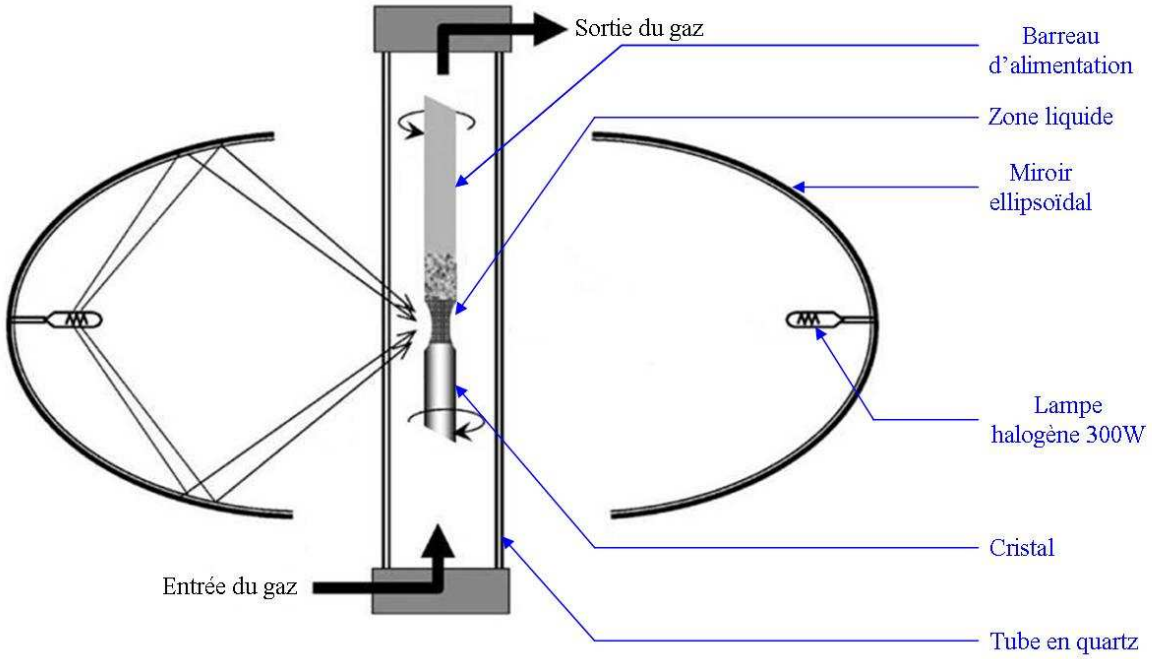


Figure 34. Schéma d'un four à image. Pour faciliter la lecture, seul deux des quatre miroirs ont été représentés.

Les croissances les plus simples sont celles de cristaux dont la fusion est congruente. Dans ce cas, pour débuter une croissance, on amène l'extrémité inférieure du barreau d'alimentation dans la zone chaude en ajustant progressivement la puissance des lampes afin de former une zone liquide. Quand le volume de celle-ci est suffisant, on relève le support afin de le mettre en contact avec la zone liquide. Les miroirs sont alors translatés le long du barreau d'alimentation. En fonction du système étudié, la vitesse de translation peut varier de 0,5 à 10 mm/h. Le barreau d'alimentation est consommé progressivement dans la zone liquide pendant la croissance du cristal. Afin d'homogénéiser la zone liquide, le barreau d'alimentation ainsi que le cristal tournent en sens opposés.

Toute l'électronique et la mécanique présente dans cette partie « opératoire » sont gérées par la partie « console ». Celle-ci permet de contrôler l'atmosphère de la croissance, mais comporte également un ordinateur permettant de surveiller et de modifier à tout moment les paramètres suivants :

La puissance des lampes.

La vitesse de translation des miroirs.

Le sens et la vitesse de translation du barreau d'alimentation.

Les vitesses de rotation du barreau d'alimentation et du support.

Tous ces paramètres permettent une grande flexibilité lors de la croissance, offrant un large panel de modifications pouvant être effectuées afin de réaliser la croissance de monocristaux.

La qualité du cristal élaboré est en lien direct avec la stabilité de la zone liquide. Chaque modification des paramètres cités ci-dessus peut avoir une influence sur cette stabilité. Il est nécessaire d'établir une surveillance visuelle permanente et attentive de la zone liquide. Pour cela, une caméra, dont l'image est visible sur l'écran de l'ordinateur, est positionnée pour filmer la zone liquide et son environnement direct (une petite portion du barreau d'alimentation et du solide cristallisé). Une capture d'image est montrée sur la **Figure** 35.

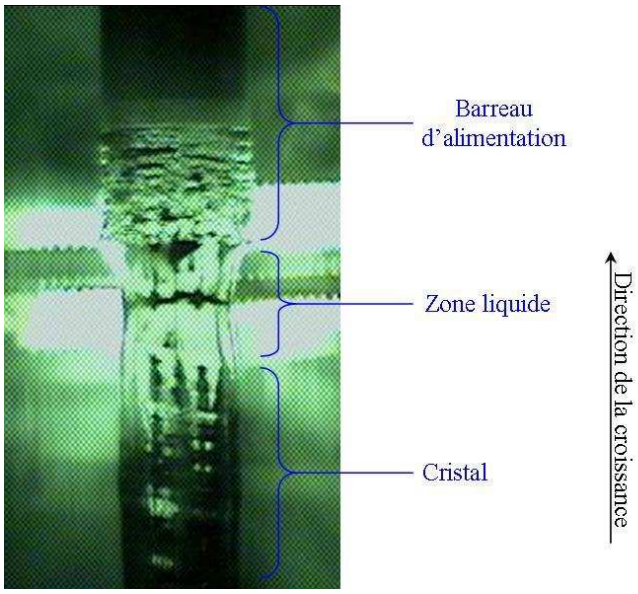


Figure 35. Image de la zone liquide et de son environnement direct. Les traits lumineux correspondent aux filaments des lampes halogènes.

La forme de la zone liquide donne des informations importantes à l'utilisateur. Par exemple, la **Figure 36** montre trois formes de zone liquide pouvant être observées. Le cas (a) montre une zone liquide plus large que le barreau d'alimentation avec un volume de liquide très important. Ce type de zone liquide peut être le résultat d'une température trop élevée ou un apport de matière trop important. Cette situation risque de provoquer un écoulement du liquide sur le solide cristallisé compromettant la suite de la croissance. Le liquide écoulé ne sera pas dans les mêmes conditions de refroidissement. La forme de la zone liquide est alors perturbée par l'augmentation du diamètre du solide cristallisé (à cause de l'écoulement) et de

la perte de matière. Cette situation favorise l'émergence de nouvelles cristallites. La surveillance de la zone liquide permet à l'utilisateur de réagir en abaissant la puissance des lampes ou en diminuant l'apport de matière dans la zone fondue lorsque celle-ci commence à grossir.

Dans le cas (b), le diamètre au centre de la zone liquide est très faible. Ce type de zone liquide est observé pour une température trop faible ou un mauvais ajustement des vitesses de translation du barreau d'alimentation et/ou des miroirs sur lequel pousse le cristal. Cette situation risque de provoquer une rupture de cette zone. Comme toute instabilité de la zone, une telle rupture est très défavorable à l'obtention d'un monocristal. Une augmentation de la puissance des lampes ou un apport de matière plus important dans la zone permet d'éviter une rupture.

Le cas (c) représente une zone liquide idéale, légèrement courbée vers le centre.

Ces exemples ont été simplifiés, et les cas réels sont plus complexes. Cependant, en accumulant de l'expérience sur le four à image et le système, l'utilisateur pourra anticiper ces situations et modifier les paramètres pour favoriser l'obtention d'une zone liquide stable.

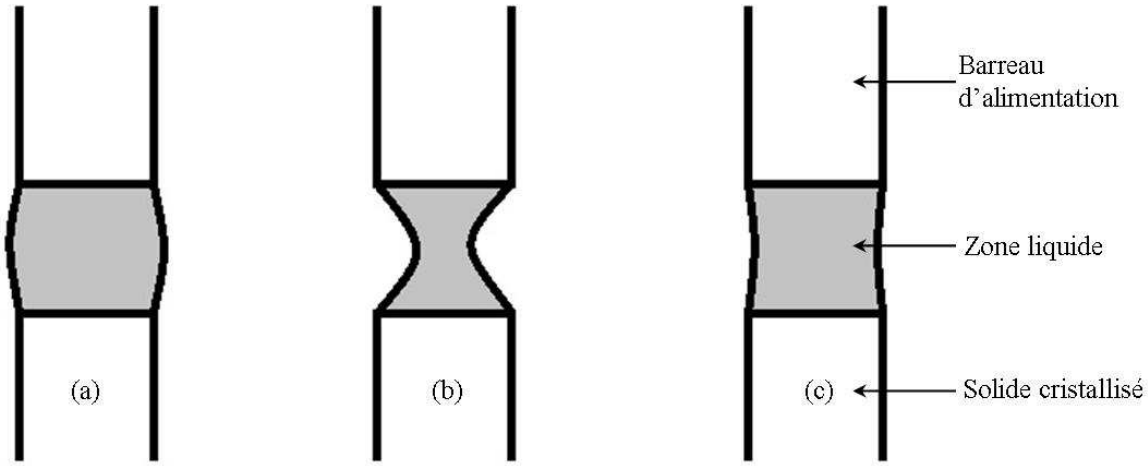


Figure 36. Schéma représentant trois formes différentes de zone liquide pouvant être observées en cours de croissance.

Il est également important de noter que l'état des miroirs et celui des lampes sont des paramètres très importants pour réaliser une croissance de bonne qualité. La pollution de la surface des miroirs ou une détérioration trop rapide des lampes en cours de croissance peut provoquer une baisse de l'intensité lumineuse, donc un changement dans la puissance lumineuse concentrée autour du point chaud, ce qui peut déstabiliser la zone liquide.

En adaptant la méthode décrite ci-dessus, il est également possible d'élaborer des cristaux à fusion non congruente. Avant de présenter ce nouveau mode opératoire, il est nécessaire de déterminer les conditions dans lesquelles la croissance peut être réalisée en examinant le diagramme de phase auquel la composition visée appartient.

II.1.2. Croissance de cristaux à fusion non congruente.

Soit un binaire AB dont le diagramme de phase est représenté sur la **Figure 37.a**. Le composé β de composition p que l'on souhaite cristalliser présente une fusion non congruente. À la température du palier péritectique T_P , il se décompose en une solution solide α et un liquide de composition x. Pour démarrer la croissance, une portion du barreau d'alimentation et du support polycristallin, tous deux ayant la composition p de la solution solide β, sont portés à fusion. Les premières gouttes de liquide vont apparaître à partir de la température T_p. La mise en contact de ces deux parties va permettre d'établir une zone semi-liquide contenant un mélange d'un solide présentant la composition de la solution solide α et d'un liquide de composition x. Le mélange sera complètement liquide lorsque la température $T_{P'}$ sera atteinte. La translation verticale de la zone liquide le long du barreau d'alimentation va permettre la cristallisation d'une première phase de la même composition que la solution solide α. Au fur et à mesure que la solution solide α se forme, la composition de la zone liquide se modifie : elle s'enrichit en B pour se rapprocher de la composition du point péritectique X. En suivant le diagramme de phase, la température de fusion initialement à $T_{P'}$ va donc diminuer jusqu'à atteindre la température T_p lorsque la composition de la zone liquide devient identique à la composition du péritectique. Le liquide va donc se cristalliser en une solution solide β de composition p. La matière consommée lors de la cristallisation du produit β étant compensée par la fusion du barreau d'alimentation de même composition, la composition de la zone liquide devient donc stable, favorisant l'apparition d'un monocristal de la solution solide β. Le système a alors atteint un état stationnaire. La **Figure 37.b** synthétise l'évolution de la composition dans le cristal.

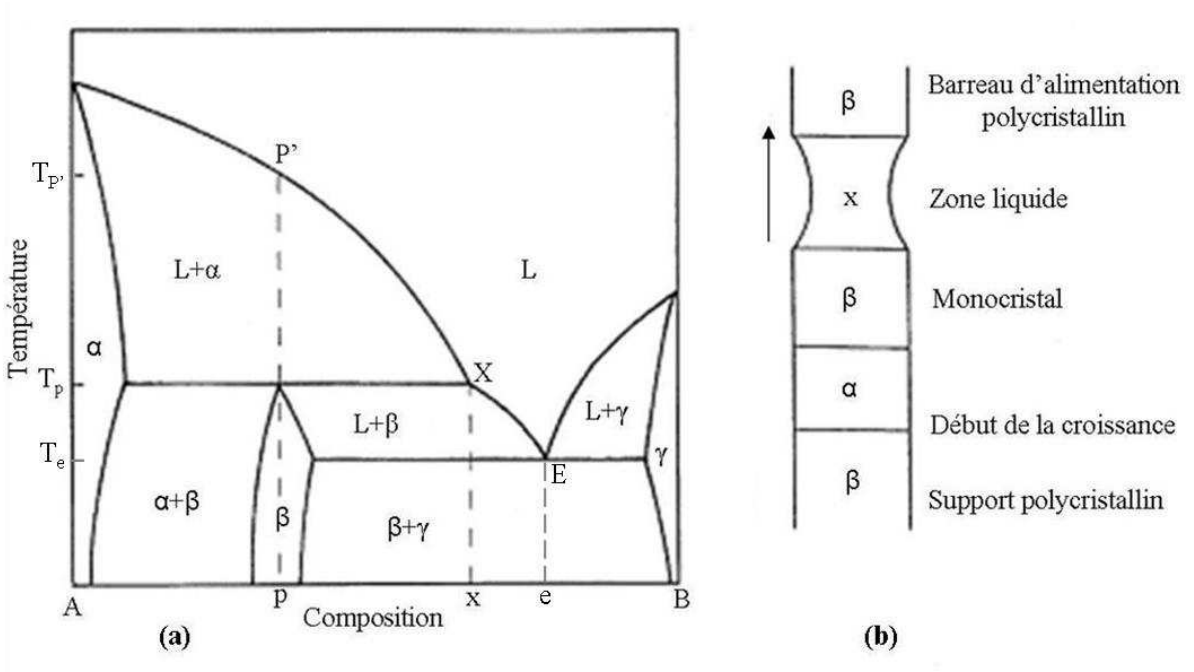


Figure 37. (a) Diagramme de phase hypothétique du binaire AB. (b) Variation de la composition du cristal formé lors de la cristallogenèse du composé β [Revcolevschi1999].

doi:10.1016/S0079-6425(97)00022-4 Copyright © 1997 Published by Elsevier Ltd.

II.1.3. Utilisation d'une zone solvante.

La méthode décrite précédemment permet donc d'obtenir des cristaux de la composition souhaitée. Cependant, le processus est très lent, et il est souvent nécessaire d'utiliser des barreaux d'alimentation très longs. De plus, après l'obtention d'une phase liquide stationnaire de composition x, le solide cristallisé devra encore évoluer vers un état monocristallin.

La technique de la fusion de la zone solvante permet d'accélérer l'obtention de la phase stationnaire. Elle consiste à utiliser une pastille dite « solvante » au commencement de la croissance. Cette dernière, de composition x (c.f. **Figure 37**), est positionnée sur le support polycristallin. Contrairement à la méthode précédente, c'est la pastille solvante qui va être portée à fusion pour établir une zone liquide. À la température du palier eutectique T_E, la première goutte de liquide, de composition e, va apparaître. En augmentant la température jusqu'à T_P, la fusion de la pastille se poursuit, modifiant la composition du liquide, qui évolue vers la composition x. À la température T_P, la pastille est totalement fondue et la composition de la zone liquide est alors celle de l'état stationnaire (i.e. de composition x).

Après la mise en contact du barreau d'alimentation de composition p avec la zone liquide, la translation permet donc de cristalliser un solide de composition p, sans modifier la composition de la zone liquide si l'apport de matière en provenance du barreau d'alimentation est égal à la quantité de matière cristallisée. Le solide synthétisé possède alors directement la composition désirée. Il lui faudra cependant un certain temps pour devenir monocristallin.

Après la jonction entre le barreau d'alimentation et la pastille solvante fondue, les miroirs sont translatés le long du barreau d'alimentation comme pour la croissance d'un composé à fusion congruente. En fonction du système étudié, la vitesse de translation peut varier de 0,5 à 10 mm/h. Pour les cristaux à fusion non congruente les vitesses les plus lentes sont souvent indispensables à l'obtention de cristaux de bonne qualité.

II.1.4. Paramètres influençant la croissance.

II.1.4.1. Qualité du barreau d'alimentation.

Comme il a été vu précédemment, un barreau polycristallin va alimenter la zone liquide permettant l'élaboration des cristaux. Il est la base de la croissance cristalline par fusion de zone et nécessite une attention particulière.

La composition chimique du barreau d'alimentation doit être parfaitement homogène. En effet, la moindre différence dans la composition chimique implique une évolution de la température de fusion de la zone liquide flottante et de sa composition. Ces modifications se répercutent sur la composition du solide cristallisé qui ne pourrait lui-même plus être homogène.

La forme du barreau d'alimentation peut aussi modifier les conditions opératoires de la croissance cristalline. La meilleure forme géométrique pour un barreau d'alimentation est un cylindre parfait. En effet, en tenant compte de sa rotation, le barreau d'alimentation perçoit alors la même intensité lumineuse en tout point de sa circonférence et n'est pas désaxé, ce qui l'éloignerait de la zone chaude. Le diamètre du barreau d'alimentation doit être adapté au volume de la zone chaude du four à image utilisé.

Si sa densité n'est pas suffisante, il est possible que le liquide remonte par capillarité dans le barreau d'alimentation. Cela entraîne une diminution du volume de la zone liquide. Si le volume de la zone liquide remontant dans le barreau change en cours de croissance, l'état

stationnaire est donc perturbé, et les conditions de croissance sont donc modifiées. Pour empêcher cette remonté de liquide, ou au moins limiter le plus possible sa propagation, le barreau d'alimentation doit présenter une densité élevée.

II.1.4.2. Choix du support.

Le support est une base sur laquelle le solide cristallisé va reposer tout au long de la croissance. Plusieurs choix sont possibles. Une tige d'alumine peut par exemple servir de support. Un autre choix possible consiste à découper une petite partie du barreau d'alimentation pour s'en servir de support.

La **Figure 38** montre schématiquement l'évolution de l'état cristallin d'un solide cristallisé ayant été synthétisé au four à image par la méthode de la fusion de la zone solvante. Lorsque la croissance débute, la première étape va être une étape de germination. De nombreux grains vont cristalliser à l'interface entre le support et la zone liquide. Après la formation des grains, certains vont grandir, tandis que d'autres vont disparaître. Il s'agit de l'étape de croissance cristalline. Après un certain temps, seules quelques cristallites, favorisées par les conditions expérimentales, composeront le solide cristallin. Cependant, cela peut demander beaucoup de temps et de matière pour arriver à l'étape monocristalline, où l'une des cristallites aura suffisamment grandi pour être le seul individu présent dans le cristal.

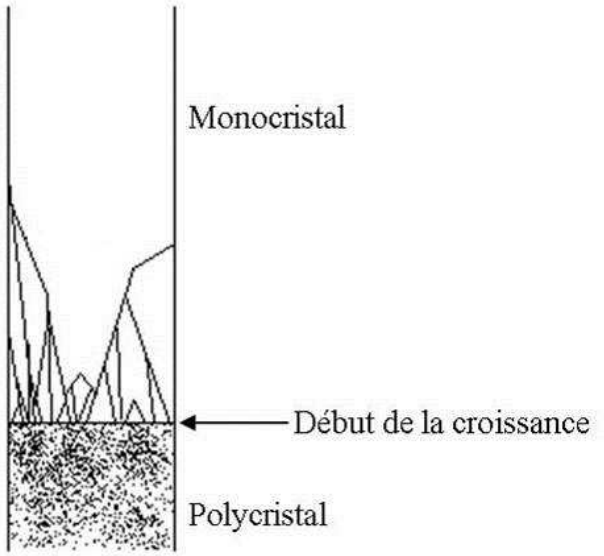


Figure 38. Schéma montrant l'évolution de l'état cristallin d'un échantillon synthétisé par la méthode de la fusion de la zone solvante.

Pour favoriser l'apparition d'une phase monocristalline, la solution la plus intéressante consiste à utiliser un germe, c'est-à-dire un monocristal du composé souhaité. Cependant, cela nécessite d'avoir déjà trouvé les conditions opératoires optimales de la croissance (i.e. atmosphère, vitesse de translation, puissance des lampes, composition de la pastille solvante) La phase de germination évoquée précédemment n'est donc plus nécessaire. L'obtention très rapide d'un état stationnaire permet donc au liquide de cristalliser en gardant la qualité cristalline du germe. Le monocristal final pourra alors être très grand. Il est possible de positionner le germe pour qu'il soit déjà orienté selon un axe cristallographique particulier. Une contrainte cristallographique est donc appliquée lors de la croissance, et le cristal final sera orienté de manière préférentielle selon la contrainte imposée par le germe.

II.1.4.3. Le solvant.

Comme expliqué plus haut, dans le cas d'un composé à fusion non congruente, la première phase formée est différente de celle désirée sauf si une pastille de solvant est ajoutée au montage.

Une pastille de solvant est synthétisée de la même manière qu'un barreau d'alimentation. Seules sa taille et sa composition diffèrent. En général, sa taille dépend du volume de la zone chaude, tandis que sa composition va dépendre des systèmes étudiés. Dans le cas du binaire AB de la **Figure 37**, la composition de la pastille sera x. Elle est positionnée sur le support et amenée à la hauteur des lampes halogènes puis portée à fusion, devenant ainsi la zone liquide.

Même si la réalisation d'une pastille solvante comporte un certain nombre de difficultés pour optimiser sa composition et son volume, l'intérêt de son utilisation apparait dès le début de la croissance. En l'absence de solvant, le barreau d'alimentation est chauffé jusqu'à sa température de fusion T_p **(Figure 37.a**) pour former une phase liquide qui sera mise en contact du support, puis la température est augmentée jusqu'à atteindre $T_{P'}$. Une fois la translation entamée, la température est diminuée pour revenir à la température T_p. Dans l'autre cas, ce n'est plus le barreau d'alimentation qui va être chauffé jusqu'à sa température de fusion, mais la pastille de solvant. La fusion d'une pastille de composition x, soit un mélange des solutions solides β et γ, débute à la température eutectique T_E et devient totale à la température T_p qui est celle de l'état stationnaire de croissance.

L'utilisation d'une pastille solvante a donc l'avantage d'utiliser des températures plus faibles pour obtenir une zone totalement liquide ($T_p < T_{P'}$). Le composé synthétisé possède alors la composition souhaitée dès le début de l'expérience, réduisant ainsi le risque d'impureté. En utilisant à la fois une pastille de solvant et un germe, il est donc possible d'élaborer un monocristal d'un composé à fusion non congruente de grande taille.

Pour vérifier la qualité et la pureté des produits obtenus, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées et sont présentées dans les paragraphes suivants.

II.2. La diffraction des rayons X.

Deux types de diffractions sont nécessaires à la caractérisation des produits. Les analyses sur poudres permettent de vérifier la nature du composé analysé et sa pureté. Des traitements plus approfondis permettent ensuite de déterminer la structure cristalline et les paramètres de maille du produit par la méthode de Rietveld. Des analyses de diffraction sur cristaux par la méthode de Laue permettent de déterminer leurs orientations cristallines.

II.2.1. La DRX sur poudre.

Un diffractomètre de type Panalytical PW3040/60 X'pert Pro (θ-2θ) a été utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X sur poudre. Le rayonnement monochromatique $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 1,54056 Å) est sélectionné par l'intermédiaire du monochromateur de type Johansson utilisant un monocristal de germanium (111). Un détecteur rapide X'Celerator PW3015/20, de technologie Real Time Multiple Stripe (RTMS) permet d'assurer le comptage. Il est muni de 128 canaux couvrant un domaine angulaire $2\theta = 2°$ et se déplace à une vitesse 2ω. L'échantillon analysé, réduit sous forme de poudre, est placé sur un porte échantillon se déplaçant à la vitesse ω.

Le générateur est utilisé à une puissance de 1,2 kW (40 kV et 30 mA). Le programme utilisé pour la caractérisation des cristaux (obtenus par la méthode de la fusion de la zone solvante et réduits en poudre) par affinement de structure dure environ 4 heures. Un balayage entre 2θ = 10-100°, par pas de 0,0167 ° est réalisé pour obtenir le diffractogramme. En tenant compte de l'intégration par les 128 canaux du détecteur, le temps de comptage est de 333 s

par pas. La durée des programmes de diffraction des rayons X sur les céramiques est plus courte (2 h d'acquisition, soit un temps de comptage de 166 s par pas).

II.2.2. La méthode de Rietveld.

La caractérisation d'échantillons sous forme de poudre est complète lorsque la structure a été affinée.

La diffraction des rayons X sur poudre permet d'extraire des informations structurales comme les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes, les taux d'occupation sur les différents sites, les facteurs d'agitation thermique, etc… Pour cela, les données obtenues lors de la diffraction des rayons X sur poudre sont exploitées par la méthode de Rietveld [Rietveld1967, Rietveld1969]. En partant d'un modèle structural d'un échantillon, un diffractogramme expérimental est simulé. Les différents paramètres de ce modèle sont ensuite affinés pour que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

Plusieurs logiciels sont disponibles pour réaliser ces affinements. Dans cette étude, le logiciel GSAS [Larson1987], couplé à l'interface EXPGUI [Toby2001] a été utilisé.

Ce logiciel considère le diffractogramme expérimental (appelé l'histogramme) comme la somme des diagrammes de diffraction individuels de chaque phase p composant l'échantillon. La contribution réelle de chaque phase est proportionnelle à sa fraction volumique. Il est donc très important d'effectuer une identification de phase très rigoureuse avant tout affinement. Pour affiner les résultats, GSAS va utiliser un algorithme de calcul basé sur le principe des moindres carrés pour minimiser la fonction présentée par l'équation **(21)**.

$$M = \sum_i w_i \left[(I_0)_i - (I_c)_i \right]^2 \qquad \textbf{(21)}$$

Où i correspond à un point du diffractogramme, w_i est le poids statistique pour chaque point de mesure dépendant de la variance, I_0, l'intensité totale normalisée du profil et I_c, l'intensité calculée.

L'intensité totale normalisée du profil est calculée selon l'équation **(22)**

$$I_0 = \frac{I_0^{'}}{I_i} \quad \textbf{(22)}$$

Avec $I^{'}_0$ le nombre de coups observés, c'est-à-dire l'intensité mesurée, et I_i, l'intensité incidente.

L'intensité calculée est décrite par l'équation **(23)** :

$$I_c = I_b + S_h \sum_p S_{ph} Y_{ph} \quad \textbf{(23)}$$

Avec I_b, l'intensité de la ligne de base, S_h, le facteur d'échelle global, S_{ph}, est le facteur d'échelle relatif à chaque phase p, et Y_{ph} est l'intensité de Bragg, c'est-à-dire la contribution de chaque réflexion des phases p.

La ligne de base est modélisée à l'aide d'une fonction polynomiale de Tchebychev de premier ordre possédant au maximum 36 coefficients.

L'intensité contribuant à un pic de Bragg est décrite par l'équation **(24)**.

$$Y_{ph} = F_{ph}^2 H(T - T_{ph}) K_{ph} \quad \textbf{(24)}$$

Pour une réflexion donnée, F_{ph} est le facteur de structure (inclut positions atomiques, les taux d'occupation, les facteurs thermiques…), $H(T\text{-}T_{ph}) = H(\Delta T)$ est la valeur de la fonction de profil de cette réflexion donnée à la position T, déplacée de sa position attendue de T_{ph}, et K_{ph} est le produit des différents facteurs de correction (extinction, absorption…) et de facteurs liés à la géométrie (orientation préférentielle…).

Parmi les différentes fonctions de profil disponibles dans GSAS, la fonction N° 4 est très complète, elle permet une meilleure description de l'asymétrie des pics et prend en compte leur élargissement du à la présence des micro-contraintes. Cette fonction est utilisée pour tous les affinements. La fonction N° 4 utilise une convolution entre une fonction de type pseudo-Voigt [Tompson1987] et une fonction asymétrique [Finger1994] tout en intégrant une description de l'élargissement des pics du aux micro-contraintes [Stephens1999].

Une fonction de pseudo-Voigt est une combinaison d'une fonction Gaussienne G et d'une fonction Lorentzienne L. Elle est décrite par l'équation **(25)**.

$$H(\Delta T) = \sum_{i=1}^{n} g_i F(\Delta T') \quad \textbf{(25)}$$

Avec

$$F(\Delta T') = \eta L(\Delta T', \Gamma) + (1-\eta) G(\Delta T', \Gamma)$$

Le paramètre η défini la proportion des deux fonctions G et L et dépend des largeurs à mi-hauteur Γ des raies de diffractions, et $\Delta T'$ est la différence en 2θ modifiée par l'asymétrie A_S, le déplacement de l'échantillon S_S, et un coefficient de transparence T_S (il permet de rendre compte de l'absorption de l'échantillon) (équation **(26)**) :

$$\Delta T' = \Delta T + \frac{f_i A_S}{\tan 2\theta} + S_S \cos\theta + T_S \sin 2\theta \quad \textbf{(26)}$$

Pour réaliser au mieux les affinements structuraux, certains paramètres sont modifiables et peuvent provenir de plusieurs sources. Les principaux paramètres qui peuvent être modifiés pendant l'affinement sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 5. Paramètres servant à l'affinement.

Sources	**Paramètres modifiables**
Ligne de fond	-Somme polynomiale
Appareil	-Zéro du goniomètre
Phase	-Paramètres cristallins -Positions atomiques -Taux d'occupation -Facteur d'agitation thermique
Profil des raies	-Facteur d'échelle -Décalage de l'échantillon -Largeur à mi-hauteur -Asymétrie des raies

L'optimisation de ces paramètres permet donc de minimiser M (équation **(21)**). Le diffractogramme simulé devient alors plus proche du diffractogramme expérimental. La qualité de l'affinement par la méthode des moindres carrés est indiquée par plusieurs fonctions résiduelles après chaque itération. Parmi ces facteurs de confiance, il est possible de trouver :

-Le facteur de profil R_p

$$R_p = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0} \quad \textbf{(27)}$$

-Le facteur de profil pondéré R_{wp}

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum w_i (I_0)^2}} \quad \textbf{(28)}$$

-Le facteur de profil pondéré attendu R_{ewp}

$$R_{ewp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i (I_0)^2}} \quad \textbf{(29)}$$

Avec N le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

-La qualité de l'affinement χ^2

$$X^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{ewp}} \right)^2 = \frac{M_p}{N - P + C} \quad \textbf{(30)}$$

-Le critère statistique de Durbin Watson D_{dw}

$$D_{dw} = \frac{\sum_{i=2}^{N} \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} - \frac{\Delta_{i-1}}{\sigma_{i-1}} \right)^2}{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2} \quad \textbf{(31)}$$

Avec $\Delta_i=(I_0)_i-(I_c)_i$.

Parmi les différents paramètres « R » présentés, le plus significatif est le R_{wp} car son numérateur contient les résidus à minimiser et il représente le paramètre adéquat pour décrire l'avancement de l'affinement. Le paramètre χ^2 est aussi un bon indicateur, sa valeur doit diminuer et tendre vers 1 dans le cas idéal. Le dernier critère (D_{dw}) décrit la corrélation entre les erreurs successives des différences Δ ci-dessus. Dans le cas optimal, D_{dw} est proche de 2. Les erreurs systématiques vont diminuer ce facteur, et une valeur très faible montre que l'affinement est inadéquat.

Tous ces critères numériques sont des facteurs qui permettent de suivre la qualité de l'affinement mais il ne faut pas oublier que les chiffres sont « aveugles ». L'outil le plus important pour vérifier le bon déroulement des affinements reste l'œil de l'utilisateur. La visualisation de la superposition des diagrammes simulés et calculés permet de déceler les

anomalies après une itération. L'étude attentive de la courbe représentant la différence entre le profil expérimental et celui calculé est le meilleur indicateur des corrections à apporter.

Les sources d'erreurs affectant l'affinement peuvent provenir de plusieurs origines. Il peut s'agir d'erreurs instrumentales (fluctuation du faisceau incident, instabilités électriques ou mécaniques, erreur de zéro), d'erreurs provenant de l'échantillon (taille des grains, orientation préférentielle, absorption, anisotropie) ou directement liées à l'affinement (ligne de base, fonction de profil). Certaines de ces erreurs peuvent être minimisées. Par exemple, un broyage minutieux et intensif permet d'obtenir une meilleure homogénéisation de la taille des grains. L'utilisation d'un porte-échantillon tournant (spinner) permet également de minimiser l'influence d'une éventuelle orientation préférentielle. La ligne de base est extraite plus facilement lorsque le temps de comptage est long, réduisant ainsi le rapport signal/bruit des diffractogrammes.

Pour estimer l'écart type pour les valeurs obtenues, une série d'affinements a été réalisée sur un même échantillon après plusieurs mesures indépendantes. Le résultat prend donc en compte les erreurs possibles lors de l'affinement. Un écart type de ± 0,0003 a été observée pour les paramètres de maille et pour les positions atomiques affinées.

II.2.3. La DRX sur cristaux par la méthode de Laue.

La diffraction des rayons X sur cristaux est réalisée par la méthode de Laue. Un tube à anode de tungstène de type Panalytical PW2214/20, couplé à un générateur Philips PW1729 est utilisé pour générer les rayons X. Le générateur est utilisé à une puissance de 500 W (25 kV-20 mA). Les clichés sont enregistrés en retour sur une camera CCD Photonic Science. Ils sont ensuite traités par l'intermédiaire du logiciel Orient Express.

La source et l'échantillon restent immobiles tout le long de la mesure. La source émet un rayonnement polychromatique sur l'échantillon. Le rayonnement diffracté est reçu par réflexion par la caméra CCD. L'image enregistrée est composée d'une multitude de taches. Chaque tache résulte des interférences constructives des rayonnements réfléchis par une famille de plans (h k l) du cristal. Pour respecter la loi de Bragg, ces rayonnements réfléchis doivent avoir une longueur d'onde particulière sélectionnée par le couple (θ, d_{hkl}). Si le spectre du rayonnement incident est suffisamment large, des réflexions de différents ordres contribuent à l'intensité d'une même tache.

En connaissant la structure cristallographique et les paramètres de maille du cristal étudié, il est alors possible de connaître l'orientation initiale du cristal par rapport à ses axes cristallographiques. Lorsque l'échantillon est fixé sur un goniomètre, il devient possible de modifier l'orientation du cristal et éventuellement de le découper pour faire apparaitre des faces correspondant à des plans cristallographiques particuliers.

II.3. Microscopies.

Différents types de microscopies ont été utilisés au cours de cette étude pour vérifier la qualité cristalline des solides cristallisés ainsi que pour les analyses élémentaires. Pour cela, des tranches cristallines ont été observées à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée, puis analysées par une microsonde électronique (ou microsonde de Castaing).

II.3.1. Préparation des échantillons.

Pour effectuer les analyses citées ci-dessus, des tranches de quelques millimètres d'épaisseur sont découpées le long du solide cristallisé perpendiculairement à l'axe de croissance. Chaque tranche est ensuite enchâssée dans une résine epoxy pour être polie par l'intermédiaire de disques abrasifs formés de grains de carbure de silicium. Pour finir le polissage, des feutres sont utilisés avec de la poudre de diamant de granulométries de 6 puis 1 μm. Lorsque la surface des échantillons est suffisamment polie (la surface est comme un miroir), les tranches peuvent être observées par microscopie.

II.3.2. Détermination de la qualité cristalline d'un cristal par microscopie optique à lumière polarisée.

La microscopie optique est utilisée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, une loupe binoculaire et un microscope optique vont permettre de suivre l'évolution du polissage entre les différents disques. Une fois la préparation terminée, l'observation de l'échantillon au microscope optique en lumière polarisée peut fournir une information sur sa qualité cristalline.

La lumière est une onde électromagnétique. Lorsqu'elle passe à travers un polariseur, les vibrations qui composent cette onde deviennent rectilignes et de direction fixe. La lumière ainsi polarisée est ensuite envoyée sur la surface polie de l'échantillon. La lumière réfléchie est alors analysée par un second polariseur (l'analyseur), placé entre l'échantillon et les oculaires. L'intensité de la lumière réfléchie, polarisée ou non, dépend de façon générale de la composition chimique de la surface observée. La présence d'impuretés telles que des précipités de phases secondaires est ainsi facilement détectable. L'utilisation de la lumière polarisée peut éventuellement améliorer le contraste entre des domaines de compositions différentes. Si l'échantillon est homogène, la direction de polarisation de la lumière réfléchie dépend de l'orientation du cristal observé si celui-ci présente une anisotropie optique.

Cette méthode peut se révéler très efficace pour déterminer le nombre de cristallites présentes dans une tranche de cristal. Cependant, le résultat dépend beaucoup de la nature de la structure de la maille cristalline. Les composés étudiés ici possèdent une structure orthorhombique ou quadratique. Par exemple, dans le cas d'une structure quadratique avec l'axe **c** différent de **a** et **b**, alors si l'axe **c** est parallèle à l'axe du microscope, deux cristallites ayant leurs axes **a et b** orientés différemment ne seront pas discernables. La faible orthorhombicité de certaines solutions solides peut amener au même résultat. Cependant, la rotation de l'échantillon autour de l'axe du microscope, couplée à une observation attentive de l'utilisateur permet de discerner ces cristallites.

Un microscope polarisant Olympus de modèle BHSP a été utilisé. Un grossissement de 50 permet d'observer la tranche cristalline dans son ensemble, tandis qu'un grossissement maximal de 500 permet de sonder plus attentivement la surface de l'échantillon pour déceler des faibles différences.

II.3.3. Microanalyse élémentaire par microsonde électronique.

II.3.3.1. L'appareillage.

La microanalyse des éléments constituant les solides cristallisés a été réalisée à l'aide d'une microsonde électronique (ou microsonde de Castaing) au service CAMPARIS de l'Université Pierre et Marie Curie à PARIS. La microsonde CAMECA SX100 est équipée d'une source au tungstène pour produire un flux d'électrons, d'un spectromètre à dispersion

d'énergie (EDS ou EDX) Roentec/Brüker 1001 SDD (diode Silicon Drift Detector) pour l'analyse qualitative et de 4 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS ou WDX) pour l'analyse quantitative. Parmi ces spectromètres WDS, il y a 2 spectromètres basse pression, équipés de cristaux LTAP-LPC2 et TAP-PC1-PC3-PET, et 2 spectromètres haute pression équipés de cristaux haute sensibilité LLIF-LPET. Le pilotage de l'appareil et l'acquisition des données sont gérés par ordinateur à l'aide du logiciel Peak Sight.

La microsonde possède également un microscope permettant de visualiser la surface de l'échantillon, afin d'analyser des domaines spécifiques.

II.3.3.2. Le principe.

Un flux d'électrons est focalisé sur la cible par des lentilles électromagnétiques, pour former un faisceau de quelques micromètres. L'émission X produite par l'interaction entre ces électrons et les éléments à analyser est ensuite captée par les détecteurs.

Le détecteur EDS permet d'obtenir très rapidement le spectre X complet de l'échantillon. Ce détecteur est un dispositif analytique composé d'une diode (ici SDD) et d'électronique. Il est très utile pour identifier les éléments composant le matériau analysé. Cependant, dans le cas d'analyse d'éléments très proches, les raies des pics étudiés peuvent se chevaucher, réduisant la fiabilité des analyses qualitatives.

En revanche, un détecteur WDS permet d'obtenir des mesures quantitatives avec une meilleure précision. Pour cela, chaque détecteur est équipé de plusieurs cristaux interchangeables, ayant chacun un domaine d'utilisation. Le rayonnement polychromatique des radiations émises par la cible est filtré à l'aide d'un monocristal d'orientation définie afin d'obtenir un faisceau monochromatique qui est focalisé sur la fente d'entrée d'un compteur.

Pour mesurer l'intensité d'un pic, le cristal analyseur est placé au maximum d'émission pour compter le nombre de photons émis par la cible. Le cristal est ensuite déplacé de part et d'autre du pic pour mesurer l'intensité du bruit de fond. La soustraction de ces 2 données permet de connaître le nombre de photons effectivement émis par l'élément. L'intensité de la raie ainsi captée est comparée à celle obtenue pour un échantillon de concentration connue (un standard) afin de remonter à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Dans cette étude, seuls les cations ont été analysés. Pour cela, les raies K_α du cuivre, L_β du néodyme et L_α du lanthane et du strontium sont observées. Quelques dizaines de points de mesures sont réalisés sur la surface de l'échantillon.

Les éléments sont mesurés avec une erreur relative de ± 1 %. Cependant, plusieurs sources peuvent venir augmenter celle-ci. L'appareillage se situant dans une pièce climatisée, les écarts dus à la température sont minimisés. Les principales sources d'erreurs proviennent donc des échantillons :

- Une surface de l'échantillon « sale », c'est-à-dire un échantillon mal poli (présence de rayures,) ou mal nettoyé (traces de poussières).
- Un échantillon isolant, se chargeant sous le faisceau d'électrons, provoquant ainsi une instabilité du faisceau. Ceci peut être évité en métallisant l'échantillon, le recouvrant d'une fine couche de graphite.
- La courbure de la surface de l'échantillon. En effet, lors du polissage, la surface de l'échantillon est légèrement courbée. Si cela ne gène pas les observations au microscope optique, cela est visible à l'échelle micrométrique. La distance entre le point de mesure et la source (ou le détecteur) est donc modifiée le long de la surface. La microsonde électronique dispose alors d'un autofocus, permettant de corriger cette erreur. Cependant, cela rallonge la mesure d'un temps non négligeable.

II.4. Analyse des propriétés magnétiques.

II.4.1. Méthode d'analyse.

L'analyse des propriétés magnétiques a été réalisée par l'intermédiaire de deux instruments de mesure différents, un magnétomètre à SQUID et un magnétomètre VSM.

Quelle que soit la méthode envisagée, les deux paramètres principaux modifiables sont le champ magnétique appliqué à l'échantillon et la température. Ainsi, en faisant varier un paramètre tout en gardant le deuxième constant, il est possible d'obtenir des informations différentes. Par exemple, dans le cas de matériaux supraconducteurs, en travaillant à température constante et en faisant varier le champ magnétique, les valeurs des champs critiques pour la température de travail appliqué peuvent être extraites. Inversement, en

imposant un champ magnétique fixe et en modifiant la température, il est possible d'extraire la valeur des températures critiques du supraconducteur.

Dans le cadre de cette étude, la température critique des échantillons est la principale information recherchée. Pour cela, le moment magnétique de l'échantillon (m_{exp}) est donc mesuré en fonction de la température (entre 2 K et 50 K) pour un champ magnétique fixé. Le champ critique B_{C1} des solutions solides étudiées ici est très faible (<10 Oe). Le champ appliqué devrait donc être inférieur à B_{C1} pour que l'échantillon soit dans un état totalement supraconducteur. Cependant avec les appareils utilisés, l'incertitude sur la valeur des champs faibles peut être importante et un champ magnétique plus élevé de 100 Oe qui reste un champ faible par rapport à B_{C2} a été appliqué. À partir de ces mesures, il est possible de calculer la susceptibilité molaire X_M (équation **(32)**) qui prend en compte les données intrinsèques à l'échantillon.

$$X_M = \frac{m_{\exp} M_{ech}}{m_{ech} H} \qquad \textbf{(32)}$$

Où X_M est la susceptibilité magnétique molaire de l'échantillon (emu.mol^{-1}), M_{ech} sa masse molaire (g.mol^{-1}), m_{ech}, sa masse (g) et H, le champ magnétique appliqué (Oe). Le tracé de la susceptibilité molaire en fonction de la température donne donc la température critique de l'échantillon pour cette valeur du champ.

II.4.2. Magnétomètre à SQUID.

Les mesures magnétiques peuvent être réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de type MPMS 5 fabriqué par Quantum Design. Cet instrument est composé de plusieurs parties :

Un système de régulation de la température, qui permet un contrôle précis dans une gamme de 2 K jusqu'à 400 K (pour des températures supérieures, un four doit être installé).

Un aimant supraconducteur formé de spires, servant à générer des champs magnétiques variant entre -5 T et 5 T.

Un ensemble de détection SQUID, afin de mesurer les variations du flux magnétique. Cet ensemble est composé d'un anneau supraconducteur fermé par une jonction Josephson couplé par induction à un gradiomètre du second ordre (voir **Figure 39**) formé par quatre

boucles de courant réalisées dans un matériau supraconducteur. La distance entre les boucles extrêmes est d'environ 3 cm.

Un système de déplacement pas à pas de l'échantillon sur un segment de quelques centimètres à travers les boucles du gradiomètre.

Une partie informatique servant d'interface entre l'appareil et l'utilisateur.

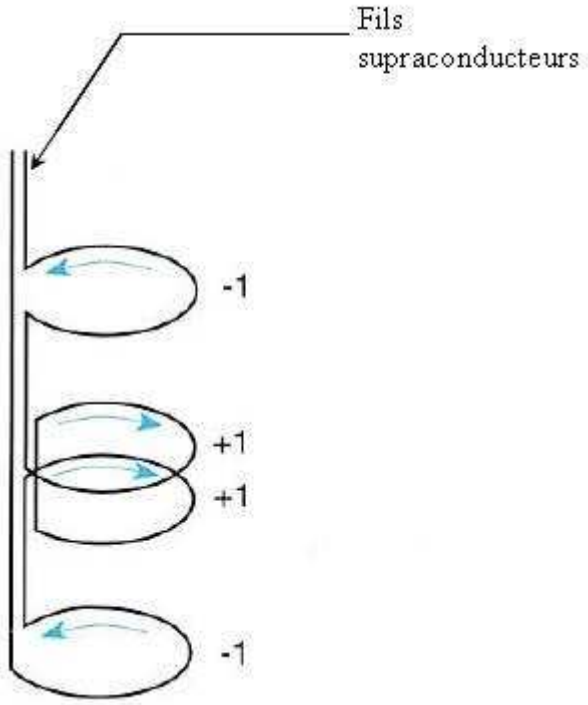


Figure 39. Bobine détectrice composée de quatre boucles de courants reliées par des fils supraconducteurs.

L'aimant supraconducteur va générer un champ magnétique à partir du courant injecté dans la bobine. Cette bobine étant immergée dans de l'hélium liquide, elle est dans son état supraconducteur et peut conserver indéfiniment le courant injecté lorsqu'elle est refermée sur elle-même. L'intensité du courant parcourant la bobine et le champ produit vont donc rester stables durant toute la mesure.

Les échantillons, qu'ils soient massifs ou sous forme de poudre, sont encapsulés et immobilisés dans des gélules. Celles-ci sont ensuite positionnées dans des pailles, suspendues à une canne métallique servant à descendre l'échantillon dans l'ensemble de détection. Avant toute mesure, une procédure de centrage de l'échantillon par rapport au gradiomètre doit être effectuée.

Lors d'une mesure l'échantillon est déplacé pas à pas verticalement le long du gradiomètre. L'aimantation de l'échantillon va donc créer une variation du flux magnétique. Cette variation va induire un courant persistant transmis par les fils supraconducteurs à une bobine créant un champ magnétique sur la jonction détectrice à SQUID. Ce champ modifie la tension aux bornes de la jonction Josephson. Entre chaque déplacement, cette tension est mesurée, ce qui permet de construire la courbe tension-déplacement, présentée **Figure 40**, à partir de laquelle le moment magnétique de l'échantillon peut être calculé en ajustant une courbe modèle. Dans ce montage, la jonction Josephson fonctionne comme un convertisseur courant-tension extrêmement sensible, ce qui permet de déterminer des moments magnétiques particulièrement faibles (environ 10^{-7} emu).

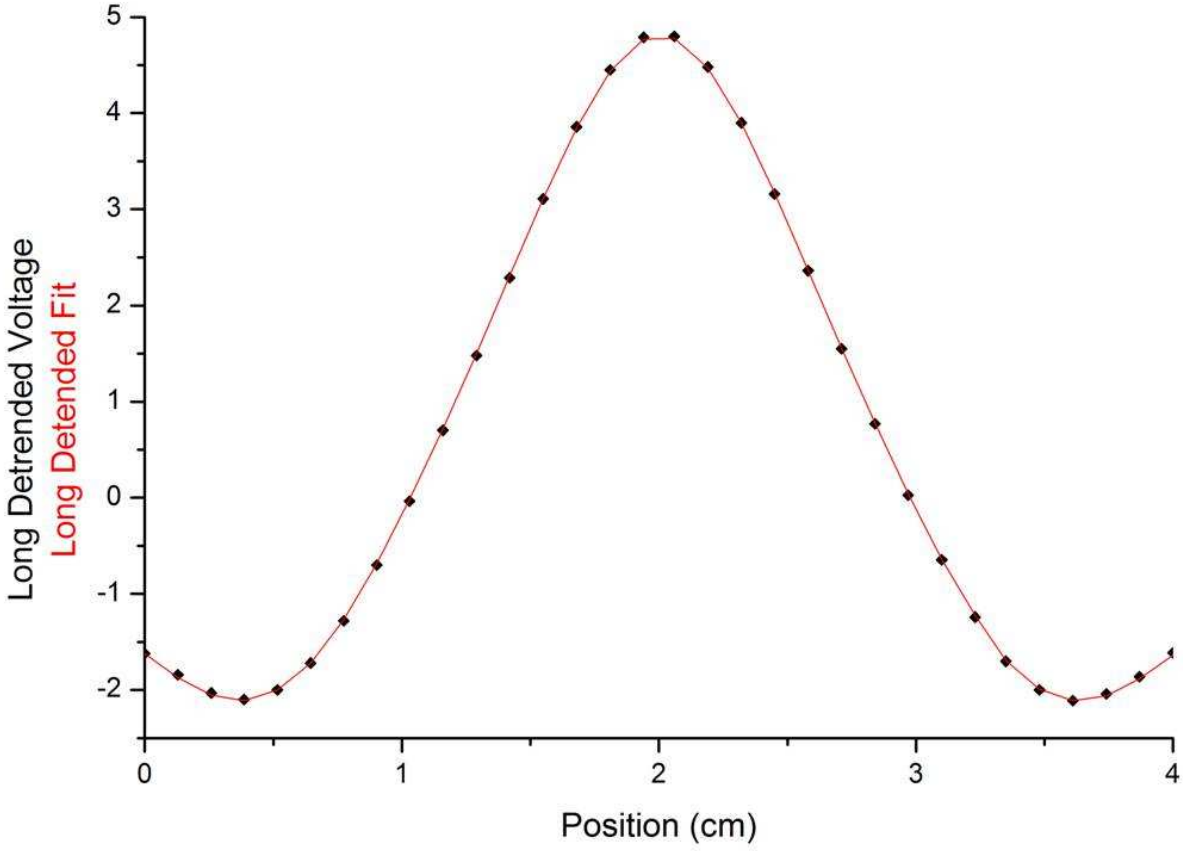


Figure 40. Courbe tension-déplacement observée à l'aide du SQUID dans le cas d'un échantillon supraconducteur. Les points noirs représente le signal du SQUID, tandis que la courbe continue est la réponse théorique.

II.4.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM ou Vibrating Sample Magnetometer).

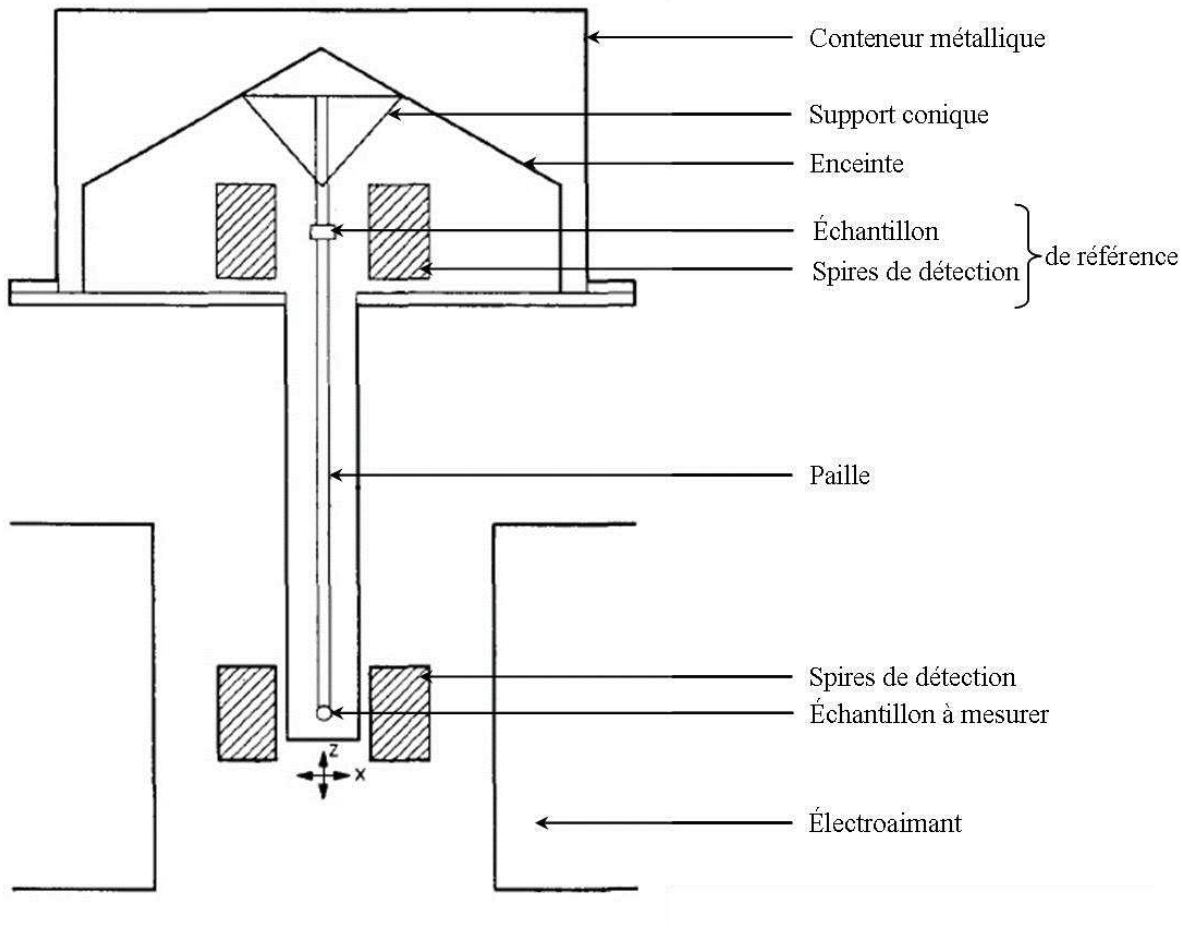


Figure 41. Schéma simplifié d'un magnétomètre à échantillon vibrant. [Foner1959] Reprinted with permission from http://dx.doi.org/10.1063/1.1716679 © Review of Scientific Instruments 2004, AIP Publishing LLC

Un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) mesure la tension **V** générée dans des bobines de détection par les variations de champ magnétique créées par un échantillon aimantée en mouvement. Cette variation de flux suit la loi de Lenz-Faraday, énoncée dans l'équation **(33)**.

$$V = -\frac{d\Phi}{dt} \qquad \textbf{(33)}$$

Où Φ est le flux magnétique.

Un schéma simplifié d'un VSM est représenté sur la **Figure 41**. L'échantillon, sous sa forme massive, est immobilisé dans une capsule au bout d'une paille. Une fois l'échantillon soumis à un champ magnétique statique, il va osciller très rapidement sous l'action d'un

moteur linéaire, aussi appelé « tête de VSM », le long de l'axe O_z autour d'une position d'équilibre. Cette position se trouve au centre d'un gradiomètre de 1er ordre, composé de deux boucles de courant circulant en sens opposé. Ces oscillations magnétiques induisent une tension dans les spires de détections. La mesure de cette tension, comparée à celle obtenue avec l'échantillon de référence (ce dernier vibre avec la même fréquence), permet d'extraire la valeur du moment magnétique de l'échantillon.

II.4.4. SQUID vs VSM.

Les analyses magnétiques effectuées au cours de cette étude ont été réalisées par l'intermédiaire de deux systèmes de détection différents. Un magnétomètre SQUID a été utilisé majoritairement, mais certaines analyses ont été effectuées en se servant d'un magnétomètre VSM. La réponse magnétique d'un échantillon monocristallin, dont la préparation sera vue plus tard, a été observée sur chacun de ces instruments. Ce dernier a été positionné avec son axe cristallographique **c** parallèle au champ magnétique. La **Figure 42** montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les deux systèmes.

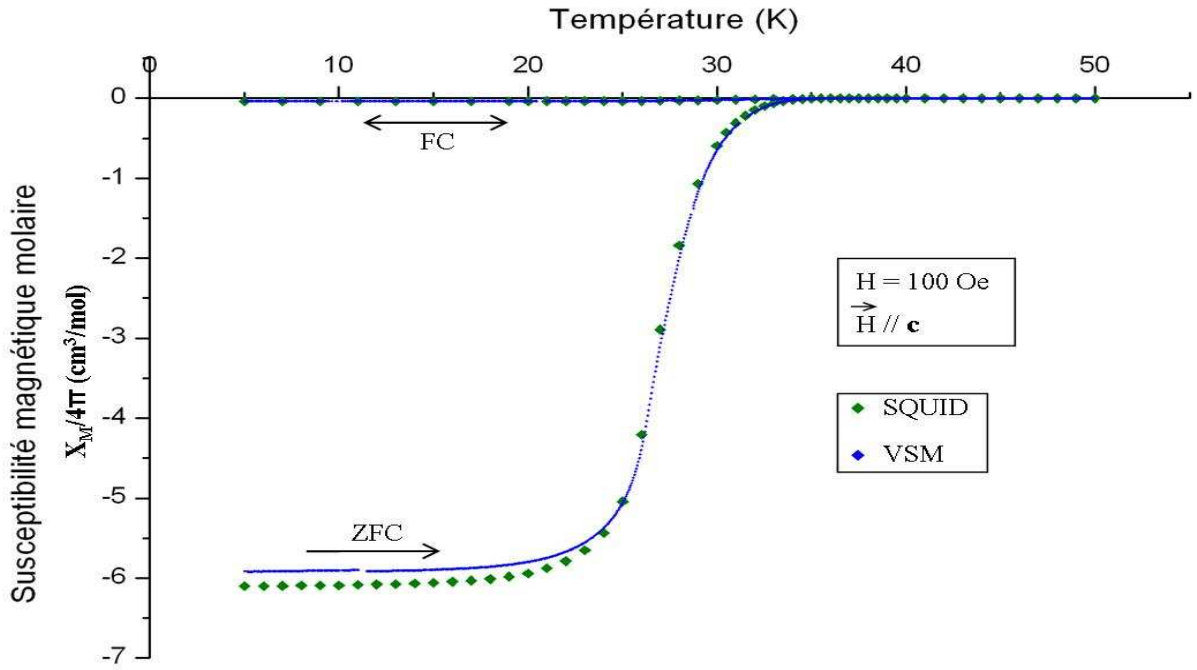


Figure 42. Évolution de la susceptibilité magnétique molaire d'un échantillon dont l'axe cristallographique c est placé parallèlement au champ magnétique de 100 Oe. Les mesures ZFC/FC sont effectuées entre 5 et 50 K à l'aide d'un magnétomètre à SQUID et d'un VSM, dont l'oscillation est de 40 Hz.

Les allures des courbes présentes ci-dessus sont identiques. La température critique relevé pour la courbe obtenue à l'aide du SQUID est de 34,6 K, très proche de celle obtenue avec le VSM (34,5 K). Un écart relatif de 3 % a été relevé pour les valeurs de susceptibilité à 5 K pour les courbes ZFC et FC. Cet écart est comparable à l'incertitude sur les champs magnétiques appliqués. Les résultats donnés par ces deux instruments sont donc similaires.

Chapitre III Étude préliminaire sur céramiques

Pour synthétiser des monocristaux de composition précise par la technique de la zone solvante, il est nécessaire de disposer de barreaux d'alimentation bien caractérisés. Ceux-ci étant des céramiques, une étude préliminaire a été effectuée sur des pastilles préparées dans des domaines de compositions incluant celles des monocristaux à élaborer. La préparation de ces pastilles a donc été identique à celle des barreaux d'alimentation.

III.1. Élaboration des céramiques.

Notre étude a porté sur les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$. Les céramiques sont synthétisées par réaction à l'état solide. Cette technique a été présentée au Chapitre I. Les équations-bilan des réactions de synthèse des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ sont respectivement:

$$(2-x)\,La_2O_3(s) + 2x\,SrCO_3(s) + 2\,CuO(s) \rightarrow 2\,La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\frac{x}{2}}(s) + 2x\,CO_2(g)$$

$$(2-x-y)\,La_2O_3(s) + y\,Nd_2O_3(s) + 2x\,SrCO_3(s) + 2\,CuO(s) \rightarrow 2\,La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_{4-\frac{x}{2}}(s) + 2x\,CO_2(g)$$

Les pastilles synthétisées ont des masses d'environ 2 g. Cette quantité est suffisante pour réaliser les analyses par DRX sur poudre, ainsi que les mesures des propriétés magnétiques. Pour les deux types de solutions solides, une pastille de chaque composition est synthétisée. La concentration en strontium varie de x = 0,05 à x = 0,30, c'est-à-dire, la gamme de solutions solides pour lesquels les échantillons présentent un caractère supraconducteur.

Pour les solutions solides dopées au néodyme, la concentration de cet élément est la même pour tous les échantillons. En effet, comme indiqué au Chapitre I, la composition $La_{1,475}Nd_{0,4}Sr_{0,125}CuO_4$ montre une anomalie dans son caractère supraconducteur ainsi que des rubans de charges statiques. Par analogie avec la série précédente, seules des variations de la teneur en strontium ont été envisagées, tous les échantillons ont donc des compositions appartenant à la solution solide $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$.

Des quantités appropriées des poudres nécessaires à la synthèse des produits sont mélangées et broyées dans un mortier en agate. Le mélange final, de couleur grise, doit être le plus homogène possible. La poudre est ensuite pressée en appliquant une pression de 30 kbar pour former une pastille cylindrique de 13 mm de diamètre. Cette mise en forme favorise la réaction en rapprochant les grains les uns des autres pour assurer une diffusion atomique efficace. La pastille est ensuite placée dans une nacelle en alumine, puis chauffée à 950°C pendant 24h. Cette température permet d'éviter la réduction de CuO en Cu_2O qui se produit à une température plus élevée (1025°C) et d'éliminer le dioxyde de carbone présent dans le carbonate de strontium. Après ce premier traitement thermique, la pastille, qui était grise, est devenue noire et sa masse a diminué. Une analyse courte par DRX (~20min) permet de déterminer les phases en présence. La phase majoritaire correspond bien aux solutions solides que nous synthétisons. Cependant, il reste des traces des réactifs dans certains échantillons.

Deux autres traitements thermiques sont ensuite réalisés. Entre chacun de ces traitements, la pastille est soigneusement broyée et mélangée dans un mortier en agate afin de bien homogénéiser le mélange. Celui-ci est de nouveau compressé sous la forme d'une pastille avant de procéder à un nouveau recuit. Le deuxième traitement thermique est accompli à 1050°C, puis le mélange est finalement fritté à 1150°C. Cette première température de 1050°C suffit généralement à éliminer les impuretés pouvant être présentes après le premier traitement. Il est cependant possible d'observer des traces de réactifs. Le dernier traitement est une opération de frittage qui permet une densification de la céramique et l'obtention d'une phase pure. La température est déterminée pour être la plus proche possible de la température de fusion du composé tout en évitant une amorce locale de celle-ci si la pastille n'est pas parfaitement homogène.

Une analyse complète de la céramique est effectuée après le frittage des pastilles. Celle-ci se divise en plusieurs parties. En premier lieu une étude par DRX est réalisée. Il s'agit d'un enregistrement de 2h, permettant l'obtention d'un diffractogramme dont les paramètres sont ensuite affinés par la méthode de Rietveld qui permet d'obtenir des informations structurales précises. Pour compléter celles-ci, une analyse des propriétés magnétiques est effectuée à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Elle permet en particulier de déterminer la température critique de chaque solution solide.

Pour que les conditions expérimentales soient identiques pour chaque composition analysée, toutes les solutions solides d'une même famille sont synthétisées en même temps. Ce mode opératoire génère quelques difficultés liées au caractère hygroscopique de l'oxyde de lanthane. Une pastille laissée à l'air libre à température ambiante s'hydrate rapidement.

Cette hydratation va donc augmenter le volume des premières pastilles préparées qui vont se désagréger. Pour éviter ce phénomène, dès la mise en forme d'une pastille, celle-ci est mise dans sa nacelle et placée dans un four à 250°C. Cette température est suffisante pour empêcher l'hydratation de l'oxyde de lanthane, conservant ainsi l'état de la pastille.

III.2. Analyses cristallographiques des solutions solides.

III.2.1. Résultats expérimentaux.

Une fois les solutions solides synthétisées, chaque pastille est broyée en poudre très fine afin d'être analysée par DRX. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, nous pouvons nous attendre à observer deux symétries différentes. La première est de type orthorhombique et de groupe d'espace Bmab pour des solutions solides faiblement dopées en strontium, tandis que la seconde est de type quadratique et de groupe d'espace I4/mmm. Le **Tableau 6**, établi à partir de la bibliographie et des tables internationales de cristallographie [Hahn1992] résume les positions de Wickoff ainsi que les coordonnées réduites de chaque atome pour ces deux groupes d'espace.

Les groupes Bmab et F4/mmm ne correspondent pas aux représentations standards (respectivement Cmca et I4/mmm) des groupes n°64 et n°139. Ils sont cependant bien adaptés à la description des structures des solutions solides étudiées ici. Ils permettent en particulier d'établir un lien continu entre la phase orthorhombique et la phase quadratique. En effet, lors de cette transition, les paramètres de mailles **a** et **b** deviennent égaux, tandis que les positions des atomes ne varient que très peu. Les mailles de symétrie Bmab et F4/mmm ont même multiplicité Z = 4. Cependant, comme le montre la **Figure 43**, une maille élémentaire de multiplicité Z = 2, décrite par le groupe d'espace I4/mmm peut être définie. C'est donc cette maille élémentaire qui a été utilisée pour les affinements structuraux des solutions solides quadratiques.

Tableau 6. Positions atomiques utilisées lors de l'affinement Rietveld des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

Groupe d'espace	Ion	Position de Wickoff	Coordonnées réduites	
Bmab (n°64)	La^{3+} / Sr^{2+}	8f	(0,0,0) + ($\frac{1}{2}$,0,$\frac{1}{2}$) +	0,y,z ; 0,$\bar{y}$,$\bar{z}$; 0,$\frac{1}{2}$+y,$\frac{1}{2}+\bar{z}$; $0,\frac{1}{2}+\bar{y},\frac{1}{2}$+z
	Cu^{2+} / Cu^{3+}	4a		0,0,0 ; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
	O^{2-} (O(1))	8e		$\frac{1}{4},\frac{1}{4}$,z ; $\frac{3}{4},\frac{1}{4}$,z ; $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\bar{z}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\bar{z}$
	O^{2-} (O(2))	8f		0,y,z ; 0,$\bar{y}$,$\bar{z}$; 0,$\frac{1}{2}$+y,$\frac{1}{2}+\bar{z}$; $0,\frac{1}{2}+\bar{y},\frac{1}{2}$+z
F4/mmm (n°139)	La^{3+} / Sr^{2+}	8e	(0,0,0) + ($0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) + ($\frac{1}{2}$,0,$\frac{1}{2}$) + ($\frac{1}{2},\frac{1}{2}$,0) +	0,0,z ; 0,0,$\bar{z}$
	Cu^{2+} / Cu^{3+}	4a		0,0,0
	O^{2-} (O(1))	8c		$\frac{1}{4},\frac{1}{4}$,0 ; $\frac{1}{4},\frac{3}{4}$,0
	O^{2-} (O(2))	8e		0,0,z ; 0,0,$\bar{z}$
I4/mmm (n°139)	La^{3+} / Sr^{2+}	4e	(0,0,0) + ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) +	0,0,z ; 0,0,$\bar{z}$;
	Cu^{2+} / Cu^{3+}	2a		0,0,0
	O^{2-} (O(1))	4c		$0,\frac{1}{2}$,0 ; $\frac{1}{2}$,0,0
	O^{2-} (O(2))	4e		0,0,z ; 0,0,$\bar{z}$

Les groupes Bmab et F4/mmm ne correspondent pas aux représentations standards (respectivement Cmca et I4/mmm) des groupes n°64 et n°139. Ils sont cependant bien adaptés à la description des structures des solutions solides étudiées ici. Ils permettent en particulier d'établir un lien continu entre la phase orthorhombique et la phase quadratique. En effet, lors de cette transition, les paramètres de mailles **a** et **b** deviennent égaux, tandis que les positions

des atomes ne varient que très peu. Les mailles de symétrie Bmab et F4/mmm ont même multiplicité Z = 4. Cependant, comme le montre la **Figure 43**, une maille élémentaire de multiplicité Z = 2, décrite par le groupe d'espace I4/mmm peut être définie. C'est donc cette maille élémentaire qui a été utilisée pour les affinements structuraux des solutions solides quadratiques.

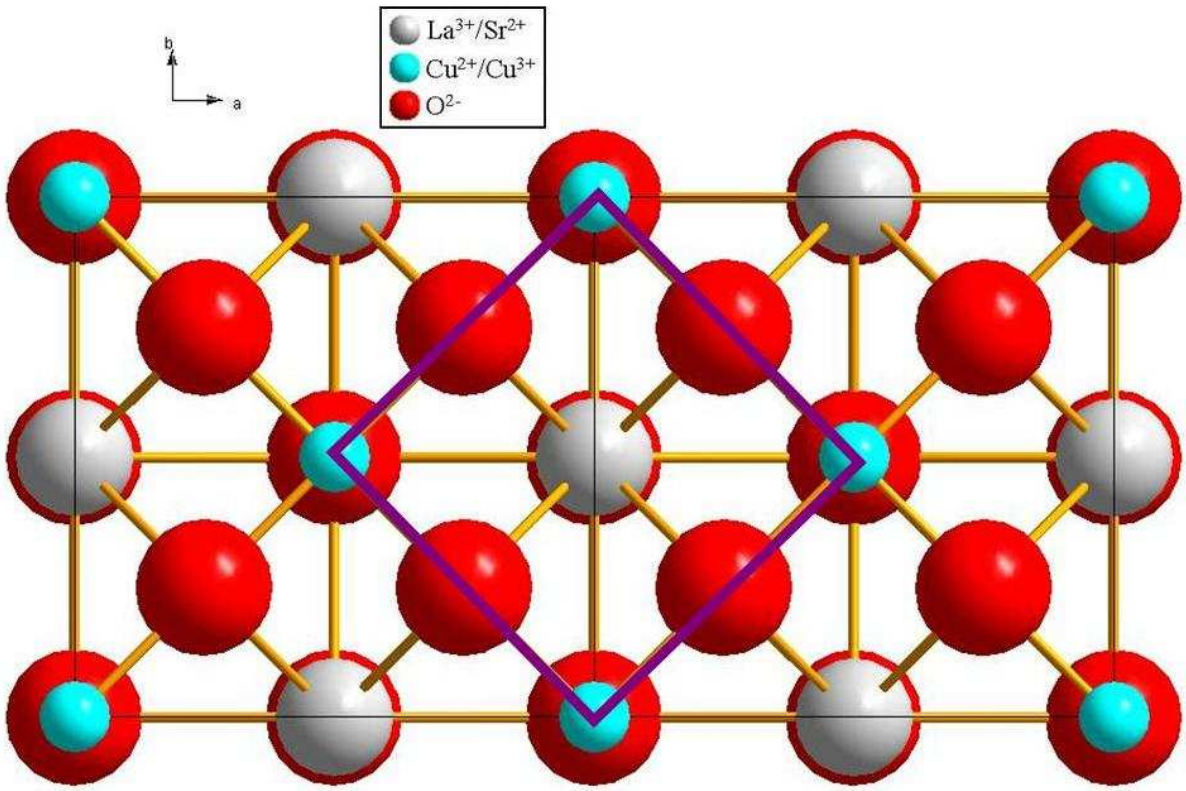


Figure 43. Représentation d'une succession de deux mailles quadratique F4/mmm. La maille élémentaire quadratique dont le groupe d'espace est I4/mmm est surlignée en violet.

Les paramètres structuraux (paramètres de mailles, positions des cations) ont été affinés par la méthode de Rietveld. Comme le montre le **Tableau 6**, les coordonnées des ions oxygène pourraient être affinées. Cependant, cet élément est trop léger pour que sa position soit détectée avec précision par ce type d'analyse. Les paramètres prenant en compte l'oxygène sont donc susceptibles de ne pas être représentatifs de la réalité. Ils ne seront donc pas affinés, mais seront fixés en utilisant des valeurs extraites de la littérature (Table III de [Radaelli1994]). Dans le cas des solutions solides contenant du néodyme, il n'existe pas de résultats détaillés pour les différentes teneurs de substitution en strontium. Les positions des ions oxygènes ont été estimées à partir de celles déterminées par Rial et al. [Rial1997] pour $La_{1,6}Nd_{0,4}CuO_4$ avec une évolution analogue à celle de la série $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Les équations

des courbes de tendance linéaire obtenues sont présentées ci-dessous. Les résultats des affinements structuraux sont présentées dans le **Tableau 7** pour la solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et dans le **Tableau 8** pour la solution solide $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$.

	Équation de la courbe de tendance
$z(O_1)$	0,0349*x - 0,0089
$y(O_2)$	-0,18*x + 0,0413
$z(O_2)$	-0,009*x + 0,1845

Pour un affinement optimal, le facteur X^2 doit tendre vers 1. Cela signifie que le diffractogramme simulé lors de l'affinement de structure reproduit le diffractogramme expérimental dans la limite des incertitudes statistiques. Pour nos affinements, le facteur X^2 est compris entre 2,5 et 3,3 dans le **Tableau 7** et entre 2,4 et 3,4 dans le **Tableau 8**. Ces résultats ne sont donc pas parfaits mais les paramètres structuraux obtenus sont néanmoins considérés comme valides. En effet, la comparaison des diffractogrammes expérimentaux et simulés révèle un bon accord global (**Figure 44** et **Figure 45**). Le fait que certains paramètres soient fixés et non affinés limite par ailleurs les possibilités d'optimisation de l'affinement. De plus, à cause de l'écart important entre les paramètres de maille **a**/**b** et **c**, des orientations préférentielles peuvent apparaître. Ces dernières sont néanmoins minimisées par la rotation de l'échantillon pendant l'analyse.

Tableau 7. Résultat des affinements de structure des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Pour les compositions avec $0,05 \leq x \leq 0,1$, le groupe d'espace utilisée est Bmab tandis que pour $x > 0,1$, le groupe d'espace I4/mmm décrit la structure. Pour les structures quadratiques, les paramètres b dont les valeurs sont suivies d'un astérisque donnent les valeurs de a et b dans le groupe d'espace F4/mmm. Le volume est alors calculé dans ce groupe d'espace. Les paramètres de maille et les positions atomiques calculées (i.e. celles du lanthane) sont donnés avec une incertitude de ±0,0003.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)	y (La)	z (La)	z (O_1)	y (O_2)	z (O_2)	Rwp	Rp	X^2	DWd
0,05	5,3525	5,3828	13,1816	379,782	-0,0024	0,3606	-0,0064	0,0260	0,1833	9,74	6,98	2,966	0,855
0,06	5,3507	5,3769	13,1870	379,391	-0,0022	0,3607	-0,0061	0,0243	0,1832	9,42	7,12	2,680	0,939
0,07	5,3502	5,3709	13,1961	379,197	-0,0018	0,3607	-0,0058	0,0225	0,1831	9,47	6,96	2,627	0,949
0,08	5,3489	5,3645	13,2009	378,790	-0,0014	0,3607	-0,0056	0,0208	0,1830	9,49	7,22	2,948	0,972
0,10	5,3493	5,3525	13,2155	378,384	-0,0007	0,3606	-0,0046	0,0160	0,1829	9,54	7,35	3,135	0,849
0,11	3,7816	5,3480*	13,2202	189,058	0	0,3604	0	0	0,1826	10,6	8,01	3,608	0,857
0,12	3,7806	5,3466*	13,2252	189,029	0	0,3606	0	0	0,1826	9,71	7,44	3,116	0,956
0,125	3,7795	5,3450*	13,2266	188,934	0	0,3606	0	0	0,1825	9,75	7,43	3,193	0,894
0,13	3,7788	5,3441*	13,2284	188,896	0	0,3604	0	0	0,1825	9,75	7,52	3,283	0,858
0,14	3,7779	5,3427*	13,2327	188,861	0	0,3605	0	0	0,1825	9,23	7,15	3,005	1,016
0,15	3,7767	5,3410*	13,2355	188,781	0	0,3603	0	0	0,1824	9,08	6,80	2,629	1,013
0,16	3,7751	5,3388*	13,2391	188,678	0	0,3602	0	0	0,1823	9,35	7,13	2,827	1,028
0,18	3,7735	5,3365*	13,2458	188,608	0	0,3601	0	0	0,1822	9,28	6,88	2,859	0,925
0,20	3,7715	5,3337*	13,2517	188,492	0	0,3602	0	0	0,1820	9,75	6,92	2,837	0,871
0,22	3,7691	5,3304*	13,2547	188,300	0	0,3597	0	0	0,1819	9,15	6,89	2,489	1,034
0,24	3,7683	5,3291*	13,2590	188,275	0	0,3597	0	0	0,1816	9,20	7,00	2,779	1,000
0,25	3,7671	5,3275*	13,2617	188,201	0	0,3596	0	0	0,1816	9,86	7,57	3,118	1,027
0,30	3,7644	5,3237*	13,2643	187,964	0	0,3593	0	0	0,1809	9,54	6,94	2,979	0,883

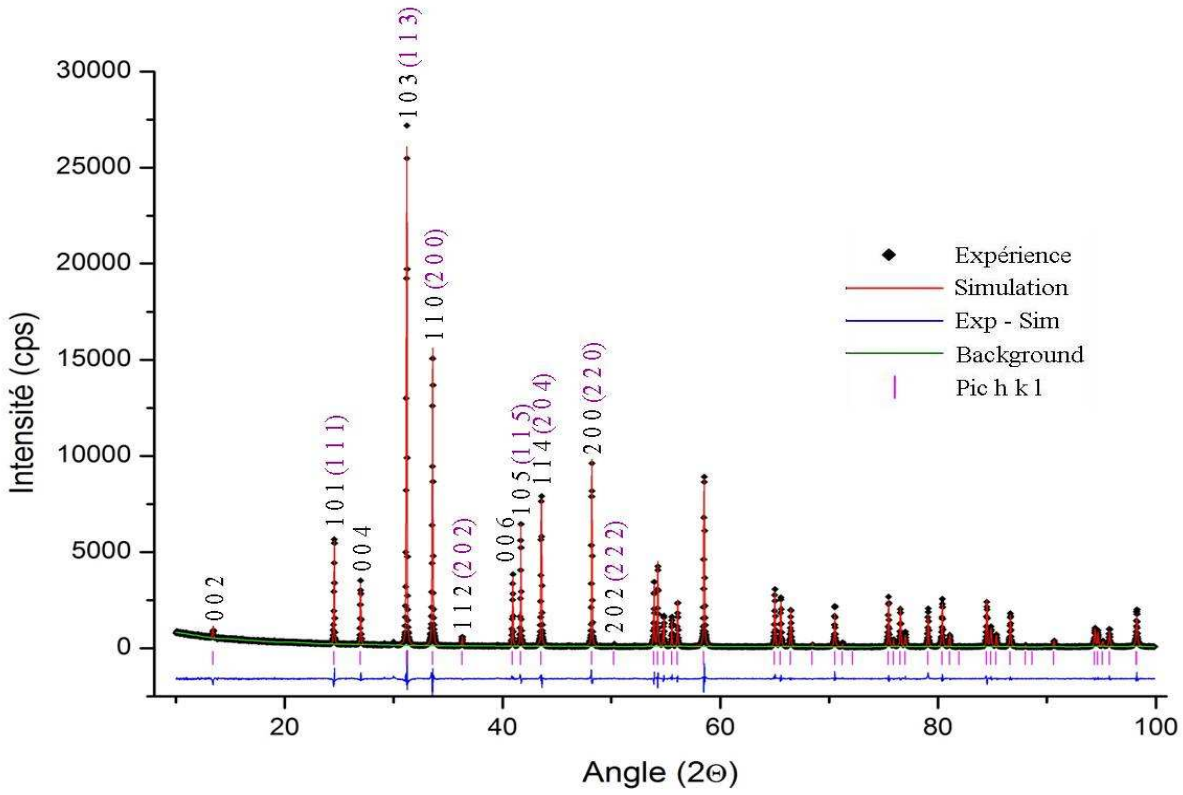


Figure 44. Résultat de l'affinement structural de la solution solide $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ dans le groupe d'espace I4/mmm. Les réflexions hkl présentes pour 10° < 2θ < 50° sont indexées en noir, avec leur correspondance dans le groupe d'espace F4/mmm indiquées en violet et entre parenthèses.

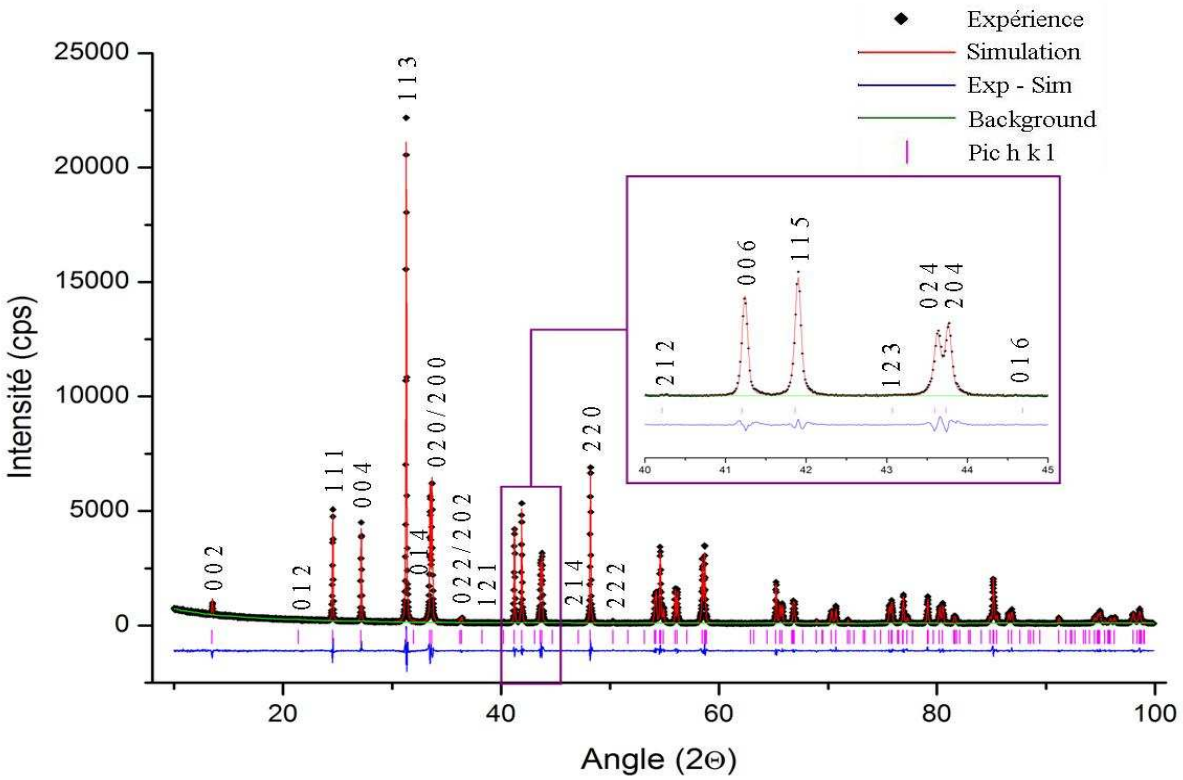


Figure 45. Résultat de l'affinement structural de la solution solide $La_{1,46}Nd_{0,4}Sr_{0,14}CuO_4$ dans le groupe d'espace Bmab. Les réflexions hkl 10° < 2θ < 50° sont indexés en noir.

Tableau 8. Résultat des affinements de structure des solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. Pour les compositions avec 0,05 ≤ x ≤ 0,18, le groupe d'espace utilisé est Bmab tandis que pour x ≥ 0,2, le groupe d'espace I4/mmm décrit la structure Pour les structures quadratiques, les paramètres b dont les valeurs sont suivies d'un astérisque donnent les valeurs de a et b dans le groupe d'espace F4/mmm. Le volume est alors calculé dans ce groupe d'espace. Les paramètres de maille et les positions atomiques calculées (i.e. celles du lanthane) sont donnés avec une incertitude de ±0,0003.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)	y (La)	z (La)	z (O_1)	y (O_2)	z (O_2)	Rwp	Rp	X^2	DWd
0,05	5,3358	5,3955	13,0882	376,800	-0,0068	0,3607	-0,0071	0,0323	0,1841	8,68	6,52	2,516	0,938
0,06	5,3335	5,3915	13,0976	376,629	-0,0070	0,3601	-0,0068	0,0305	0,1840	10,34	7,55	3,411	0,764
0,07	5,3326	5,3869	13,1046	376,445	-0,0069	0,3604	-0,0064	0,0287	0,1839	9,83	7,25	3,200	0,778
0,08	5,3310	5,3814	13,1108	376,126	-0,0063	0,3602	-0,0061	0,0269	0,1838	9,24	6,99	2,691	0,940
0,10	5,3297	5,3711	13,1242	375,698	-0,0055	0,3599	-0,0054	0,0233	0,1836	8,86	6,73	2,425	1,031
0,11	5,3289	5,3663	13,1302	375,477	-0,0050	0,3596	-0,0050	0,0215	0,1835	9,94	7,43	2,875	0,903
0,12	5,3282	5,3612	13,1365	375,251	-0,0047	0,3594	-0,0047	0,0197	0,1834	9,1	6,89	2,532	1,051
0,125	5,3281	5,3595	13,1391	375,200	-0,0045	0,3604	-0,0045	0,0188	0,1834	9,19	7,04	3,088	0,890
0,13	5,3286	5,3577	13,1406	375,152	-0,0031	0,3597	-0,0043	0,0179	0,1833	10,11	7,61	2,542	0,990
0,14	5,3276	5,3539	13,1408	374,821	-0,0039	0,3597	-0,0040	0,0161	0,1833	8,89	6,76	2,363	1,099
0,15	5,3268	5,3468	13,1534	374,626	-0,0035	0,3599	-0,0036	0,0143	0,1832	8,83	6,7	2,390	1,066
0,16	5,3258	5,3430	13,1551	374,337	-0,0030	0,3598	-0,0033	0,0125	0,1831	9,8	7,29	3,124	0,846
0,18	5,3269	5,3311	13,1693	373,985	-0,0013	0,3596	-0,0026	0,0089	0,1829	9,17	6,98	2,597	0,960
0,20	3,7648	5,3242*	13,1752	373,482	0	0,3595	0	0	0,1827	8,85	6,63	2,505	0,822
0,22	3,7624	5,3209*	13,1821	373,197	0	0,3595	0	0	0,1825	9,19	7,11	2,594	0,995
0,24	3,7627	5,3213*	13,1741	373,041	0	0,3595	0	0	0,1824	9,83	7,6	3,103	0,862
0,25	3,7631	5,3218*	13,1715	373,037	0	0,3596	0	0	0,1823	9,25	7,1	2,725	0,979
0,26	3,7630	5,3217*	13,1712	373,015	0	0,3595	0	0	0,1822	9,48	7,01	2,720	0,956
0,30	3,7620	5,3203*	13,1635	372,601	0	0,3595	0	0	0,1818	10,72	7,81	3,439	0,772

Les diffractogrammes des solutions solides des deux systèmes étudiés ont la même allure lorsque celles-ci ont des symétries identiques, c'est-à-dire quand l'indexation des pics est la même. En revanche, les diffractogrammes d'une structure quadratique et celui d'une structure orthorhombique présentent des différences caractéristiques au-delà de leurs similitudes. En comparant l'indexation des pics dans la structure F4/mmm et Bmab, les pics de diffraction de type 0 0 2l et 1 1 2l+1 sont présents dans les deux cas. En revanche, les pics de diffraction de type 2 0 2l du système quadratique sont dédoublés en 2 0 2l et 0 2 2l dans le système orthorhombique. De plus, des pics d'indexation h k l divers, comme par exemple 0 1 2 ou 1 2 1 ne sont présents que dans le diffractogramme de la structure Bmab. Leurs intensités sont cependant très faibles. Pour différencier les deux structures, il est donc préférable de regarder le dédoublement des pics 2 0 2l.

III.2.2. Évolution structurale de la solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

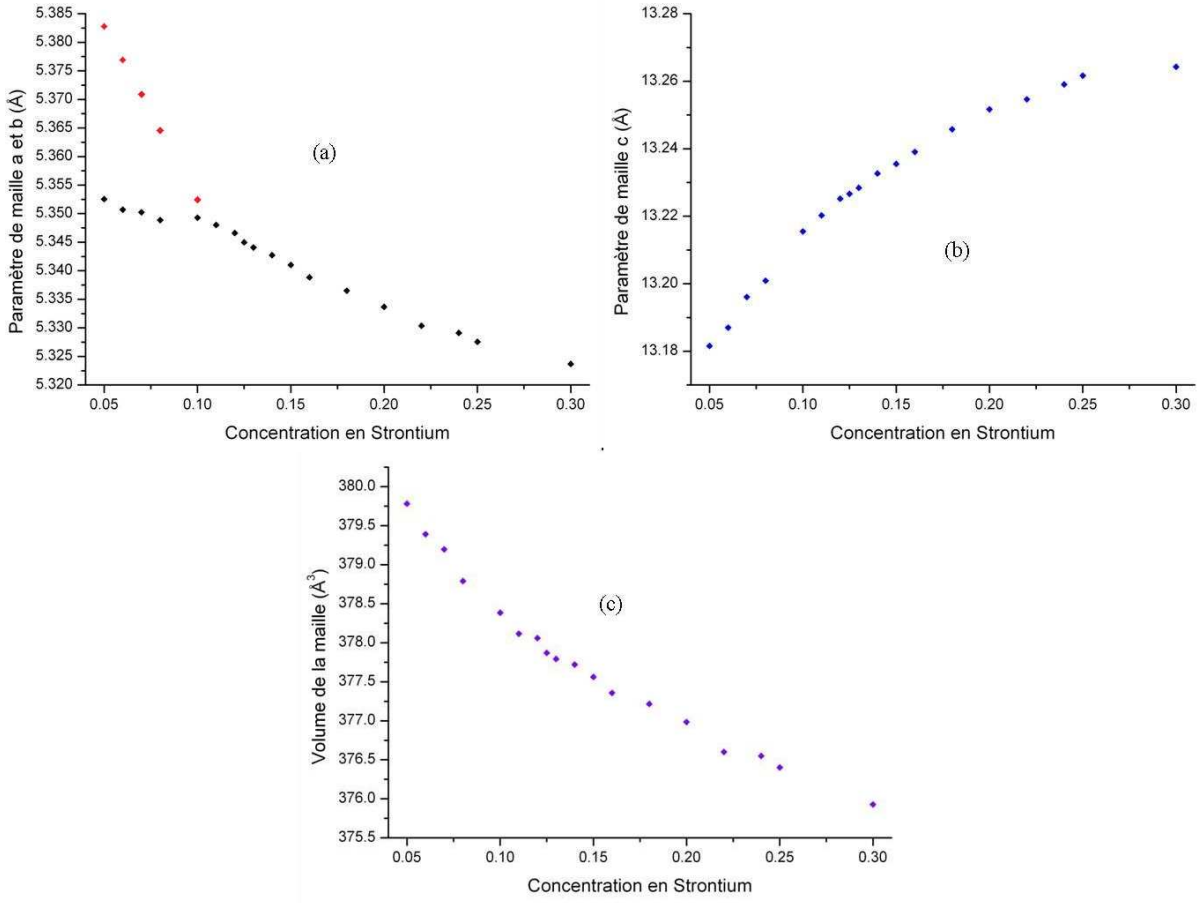


Figure 46. Évolution en fonction de la concentration en strontium dans des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (a) des paramètres de maille a (en noir) et b (en rouge), (b) du paramètre de maille c, (c) du volume de la maille cristalline. Les valeurs des paramètres de la phase quadratique correspondent à une description de la maille dans le groupe d'espace F4/mmm.

La **Figure 46 (a)** représente l'évolution des paramètres de maille **a** et **b** en fonction de la teneur en strontium pour la solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. La **Figure 46 (b)**, montre celle de **c**, tandis que la **Figure 46 (c)** décrit la variation du volume de la maille cristallographique. Ces figures ont été tracées en retenant les valeurs des paramètres de maille correspondant au groupe d'espace F4/mmm pour la phase quadratique. Les paramètres de maille des structures quadratiques sont ainsi aisément comparables à ceux des structures orthorhombiques.

Comme décrit dans la littérature, les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ faiblement dopées ($x < 0,1$), possèdent une structure orthorhombique, alors que pour un taux de dopant supérieur, la symétrie de la maille devient quadratique. La **Figure 46** illustre la tendance générale pour la variation des paramètres de maille et du volume de la maille cristalline. Les paramètres de maille **a** et **b**, ainsi que le volume de la maille diminuent avec le dopage, tandis que le paramètre de maille **c** croit. Ces évolutions ont été décrites au Chapitre I, elles sont directement liées à l'évolution des rayons ioniques sur les sites cationiques.

Les données du **Tableau 7** montrent une évolution de la variation de la position atomique $y(La^{3+}/Sr^{2+})$ dont la valeur se rapproche progressivement de zéro. Dans la phase orthorhombique, les cations ont donc tendance à s'aligner parallèlement à l'axe **c**, cet alignement devenant parfait dans la phase quadratique. Les caractéristiques de cette dernière impliquent que les ions oxygène seront alors également alignés avec les cations. Ces évolutions sont accompagnées dans la phase orthorhombique d'une diminution de l'angle de rotation des octaèdres CuO_6 autour de l'axe **a**, pour tendre vers une absence de rotation. Cette relaxation entraîne donc logiquement un allongement du paramètre de maille **c**. Le passage de la phase orthorhombique à la phase quadratique correspond à la disparition d'une distorsion dans les plans (La,Sr). Dans la phase orthorhombique parallèlement à l'axe b, il y a une alternance de rangées de cations décalées de +y et –y (**Figure 47**).

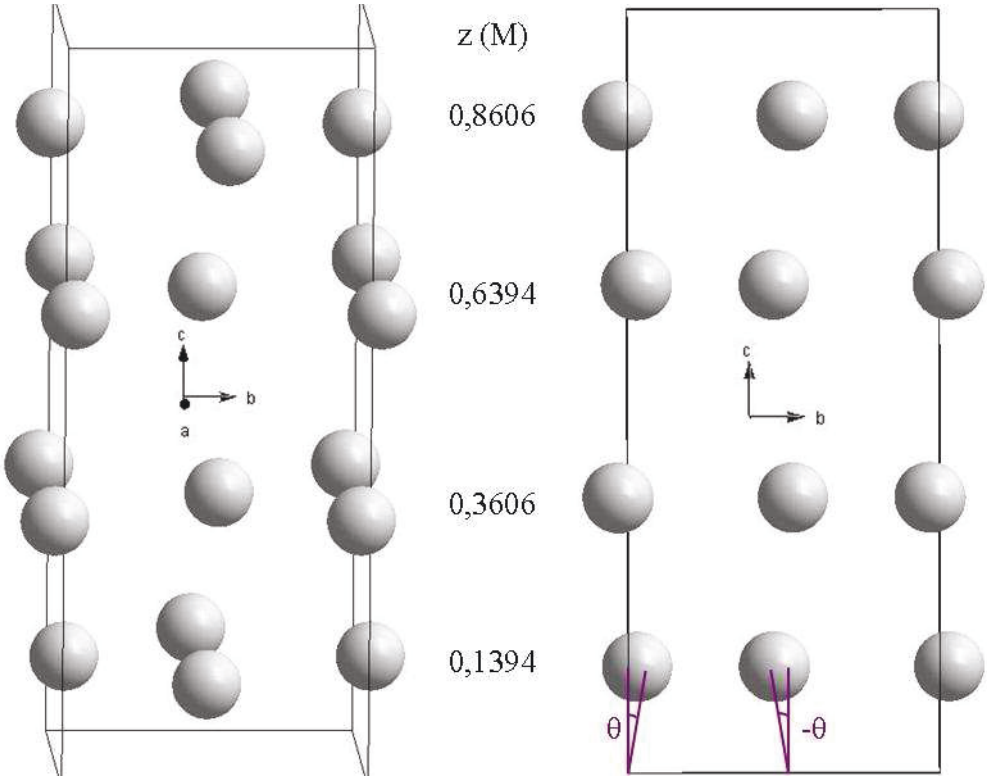


Figure 47. Plans (La, Sr) dans la maille de la solution solide $La_{1,95}Sr_{0,05}CuO_4$ et en projection sur le plan (100). Pour une meilleure visibilité, les distorsions des plans ont étés amplifiées. Les angles θ et - θ correspondent au décalage de l'atome de lanthane par rapport à l'axe cristallographique c. L'angle de cisaillement est donc de 2θ.

Dans la maille orthorhombique, il y a donc quatre plans (La, Sr) différents par maille. L'absence de distorsion dans la maille quadratique F4/mmm réduit donc le nombre de plans (La, Sr) différents à deux. L'angle θ représenté sur la **Figure 47** caractérise le cisaillement des rangées successives de cations parallèles à l'axe **b** dans les plans (La, Sr). La valeur de cet angle est donnée par l'équation **(34)**, et évolue avec le taux de strontium comme le montre la **Figure 48**.

$$\tan(\theta) = \frac{-y_{La} * b}{(0{,}5 - z_{La}) * c} \qquad \textbf{(34)}$$

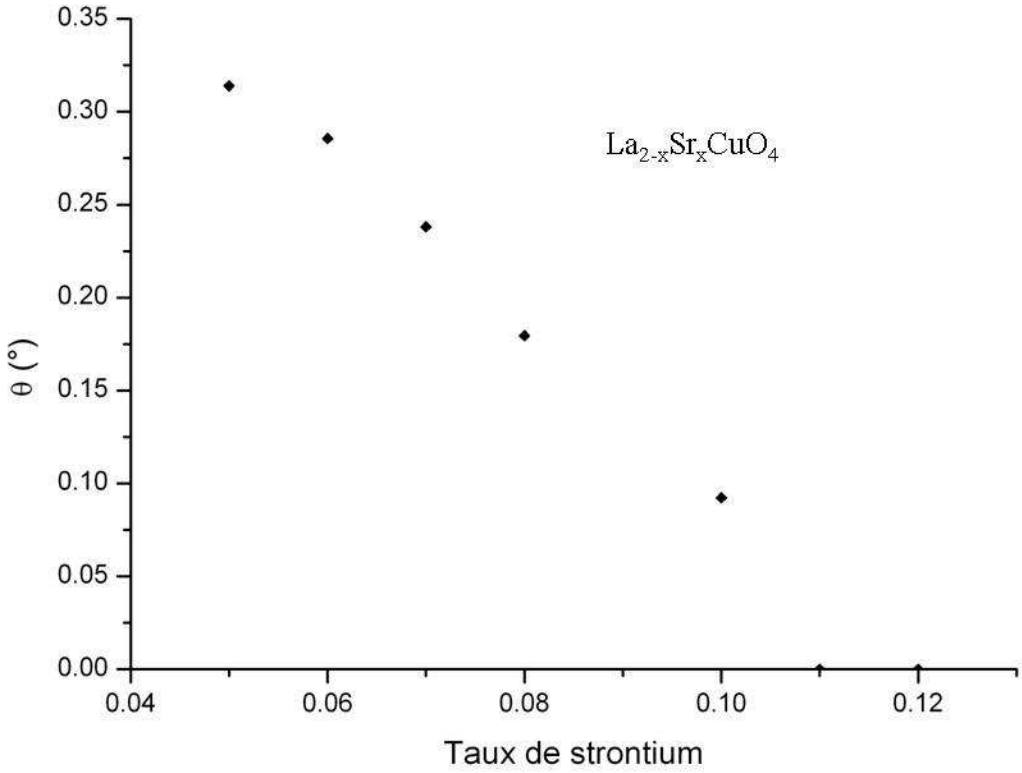


Figure 48. Évolution du cisaillement des plans (La, Sr) dans les solutions solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

La dépendance de l'angle θ en fonction du taux de strontium dans la structure orthorhombique qui est montrée sur la **Figure 48** est pratiquement linéaire entre x = 0,06 et x = 0,10. En extrapolant son évolution, la transition orthorhombique/quadratique semble plus proche de x = 0,12 que de x = 0,11 bien qu'un affinement dans une maille quadratique se soit révélé possible dans ce dernier cas. Cette difficulté à détecter la composition à laquelle se produit la transition résulte du caractère progressif de celle-ci.

L'écart relatif entre les paramètres de maille **a** et **b** ci-dessus et ceux obtenus par Radaelli et al.[Radaelli1994] pour une même composition est au maximum de 0,03 %. Il y a donc un bon accord entre ces deux mesures. L'écart existant peut avoir pour origine des compositions cationiques ou anioniques (lacunes d'oxygène) légèrement différentes.

À température ambiante, la structure de la composition $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$ a été décrite comme orthorhombique [Radaelli1994], ou comme quadratique [Takagi1989]. Ici, le meilleur affinement s'est révélé conforme aux résultats trouvés par Radaelli et al. $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$ est donc considéré comme étant de structure orthorhombique. Cette composition se trouvant à l'interface entre ces deux phases, une fluctuation de la composition, pouvant être due à une mauvaise homogénéisation de l'échantillon analysé, peut favoriser l'une des deux phases.

III.2.3. Évolution structurale de la solution solide $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$.

La **Figure 49.a** représente l'évolution des paramètres de maille **a** et **b** en fonction de la teneur en strontium pour la solution solide $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. La **Figure 49.b**, montre celle de **c**, tandis que la **Figure 49.c** décrit la variation du volume de la maille cristallographique. Comme pour la série précédente, afin de simplifier la comparaison des paramètres de maille, ces figures ont été tracées en retenant les valeurs décrivant la maille quadratique dans le groupe d'espace F4/mmm.

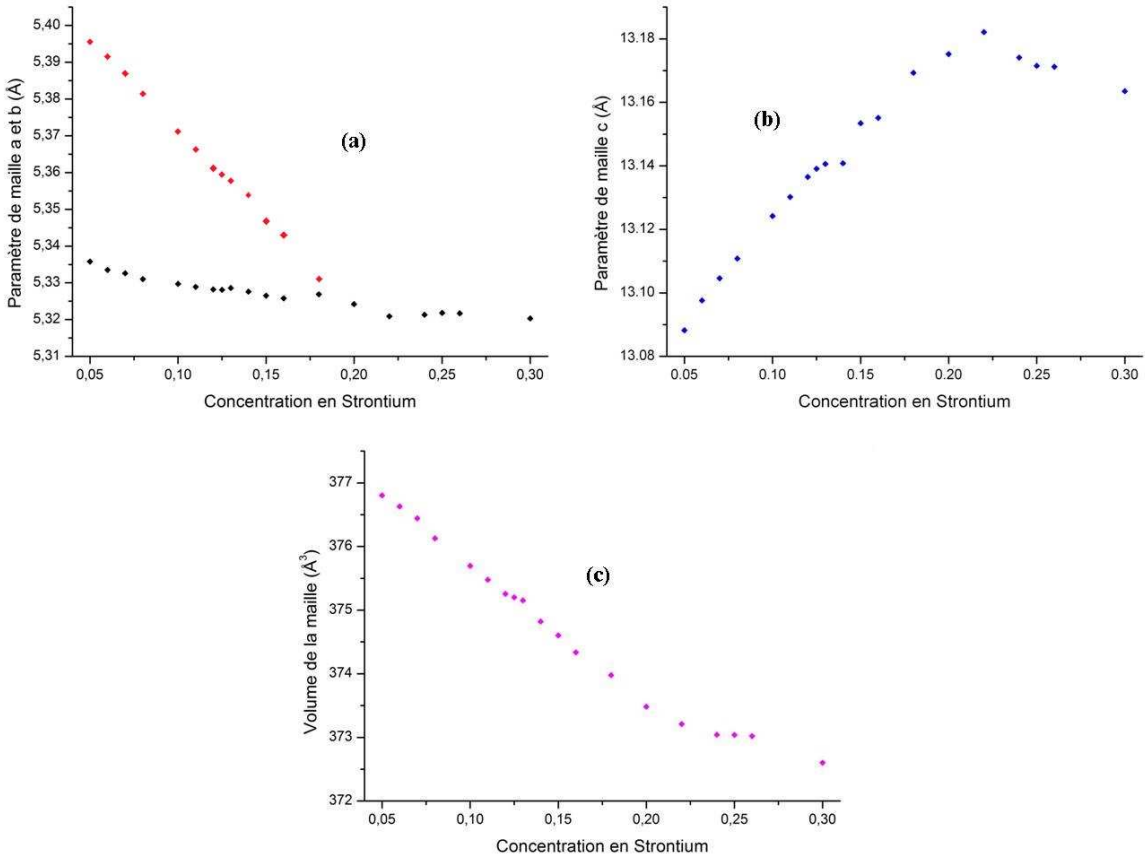


Figure 49. Évolution en fonction de la concentration en strontium dans des solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ (a) des paramètres de maille a (en noir) et b (en rouge), (b) du paramètre de maille c, (c) du volume de la maille cristalline. Les valeurs des paramètres de la phase quadratique correspondent à une description de la maille dans le groupe d'espace F4/mmm

Les évolutions des paramètres **a** et **b** permettent de mettre en évidence la transition entre la phase orthorhombique et la phase quadratique celle-ci se produit pour un taux de strontium x compris entre 0,18 et 0,20.

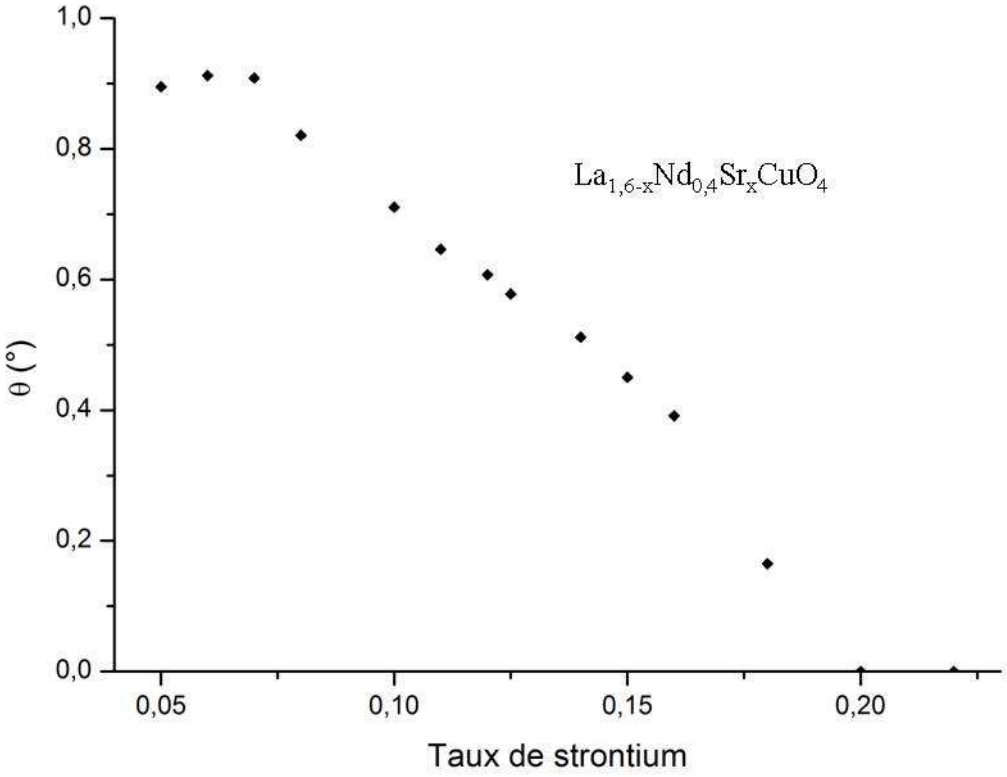


Figure 50. Évolution du cisaillement des rangées (La, Sr) dans les solutions solide $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$.

De même que pour les solutions solides dopées au strontium, l'évolution des contraintes de cisaillements sur les échantillons de $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ (**Figure 50**) a été caractérisée par l'angle θ défini précédemment. Une dépendance pratiquement linéaire de cet angle peut être observée de $x = 0,07$ à $x = 0,16$. La décroissance de l'angle de cisaillement devient plus forte pour $x = 0,18$. En extrapolant ces données, il apparait que la transition orthorhombique/quadratique doit se situer entre $x = 0,19$ et $x = 0,20$. Ce résultat conforte le choix d'une structure quadratique pour affiner les paramètres des diffractogrammes des compositions $x \geq 0,20$.

Les évolutions des paramètres de maille dans la phase orthorhombique sont analogues à celles observées pour $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, et s'explique de la même manière à partir de l'évolution des rayons ioniques qui augmentent progressivement sur le site du lanthane et diminuent sur celui du cuivre. Ces évolutions sont nettement différentes dans la phase quadratique et leur interprétation ne peut être aussi directe. L'interprétation la plus probable est une évolution de la stœchiométrie en oxygène qui peut être plus faible que la valeur nominale. L'apparition de lacunes d'oxygène dans la solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ a permis d'expliquer l'évolution des paramètres de maille pour $x > 0,3$ (voir la figure 4 de l'article de Radaelli et al.

[Radaelli1994]. Il a été montré [Torrance1988] qu'un changement brusque dans l'évolution du paramètre de maille **c** correspond au cas où la concentration en lacunes d'oxygène augmente. En effet, un déficit en oxygène peut contrebalancer l'effet électronique dû à la substitution du lanthane par le strontium. Dans cette hypothèse, la concentration en ions Cu^{3+} reste constante, le rayon moyen des ions Cu^{2+}/Cu^{3+} ne diminue plus et le paramètre de maille **a** n'a plus tendance à décroître. L'augmentation de la concentration en lacunes peut aussi expliquer la diminution du paramètre de maille **c** qui est observée sur la **Figure 49.b**.

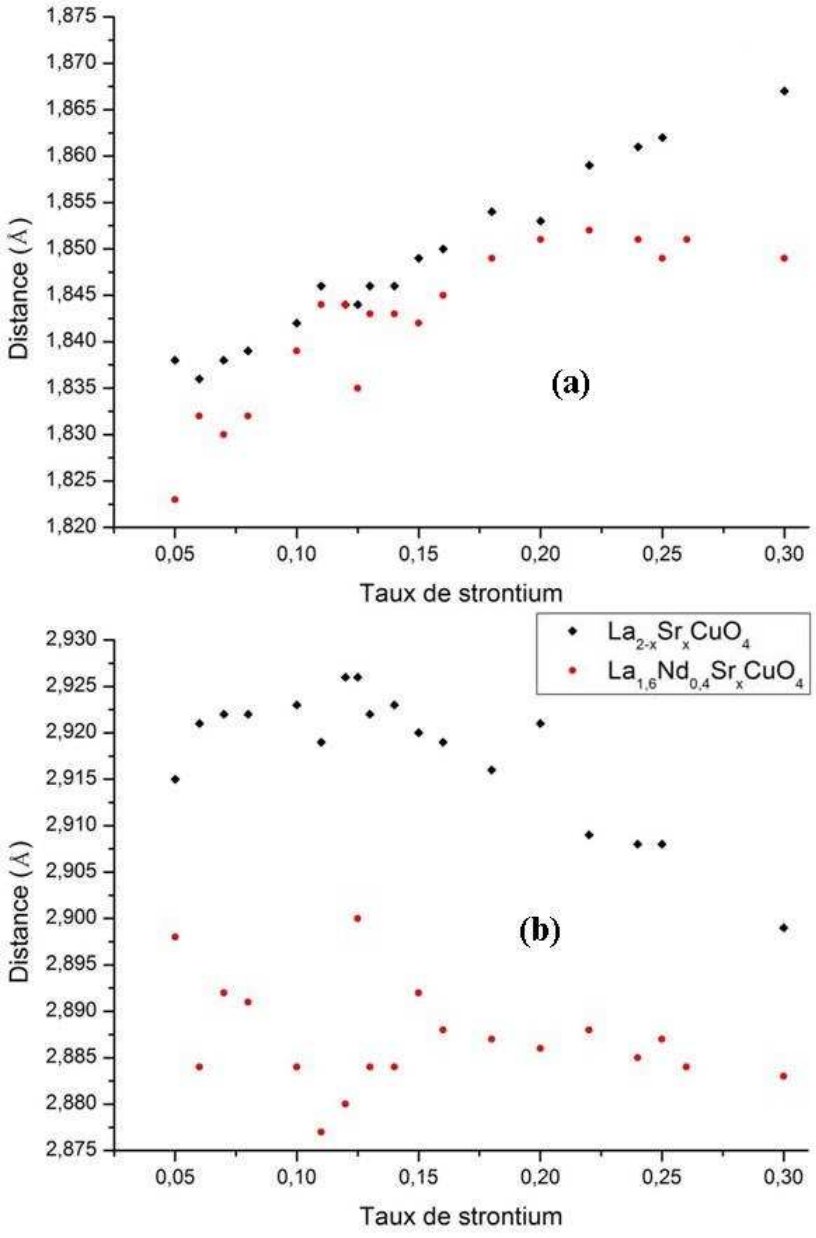


Figure 51. (a) Évolution des distances entre les plans (La, M) et Cu et (b) deux plans (La, M) successifs en fonction du taux de strontium dans les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$.

Les affinements réalisés sur les diffractogrammes de nos échantillons ne permettent pas de connaître la teneur en oxygène de ceux-ci. Cependant, l'apparition de lacunes d'oxygène peut influencer les positions des cations métalliques et en particulier les distances entre les plans perpendiculaires à l'axe **c**. La **Figure 51** montre donc l'évolution des distances entre ces plans pour les deux types de solutions solides étudiées.

La **Figure 51.a** montre l'évolution de la distance séparant un plan cuivre d'un plan lanthane en fonction de la teneur en strontium. Dans le cas des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, cette distance est en constante augmentation. En revanche, dans le cas des solutions solides dopées au néodyme, cette augmentation atteint une valeur limite pour $x = 0,22$. C'est également à partir de cette composition que nous observons une cassure dans l'évolution des paramètres de maille. Cette distance ne dépend donc pas que du taux de substitution en strontium et on peut envisager la présence de lacunes d'oxygène. Ceci n'est pas observé dans le cas des solutions solides simplement dopées au strontium. La différence de comportement peut avoir une origine géométrique, le rayon moyen (La, Nd) étant plus faible que celui du lanthane, la substitution du lanthane par le strontium crée des contraintes plus fortes dans les compositions contenant du néodyme. La présence de lacunes d'oxygène peut alors permettre de relaxer ces contraintes.

La **Figure 51.b** montre l'évolution de la distance entre deux plans lanthanes consécutifs. Ces distances varient de façon assez irrégulière pour les taux de substitution en strontium les plus faibles qui correspondent pour les deux types de solution solide aux compositions à structure orthorhombique. En revanche, on observe une décroissance assez régulière pour les compositions de structures quadratiques. Cette décroissance est plus marquée dans le cas des compositions exemptes de néodyme. Cette différence peut avoir une origine électrostatique, la substitution du lanthane trivalent par le strontium divalent peut diminuer la répulsion entre les plans lanthane. Cet effet sera moins marqué si des lacunes d'oxygène apparaissent lors de cette substitution, ce qui semble probable dans le cas des compositions comportant du néodyme.

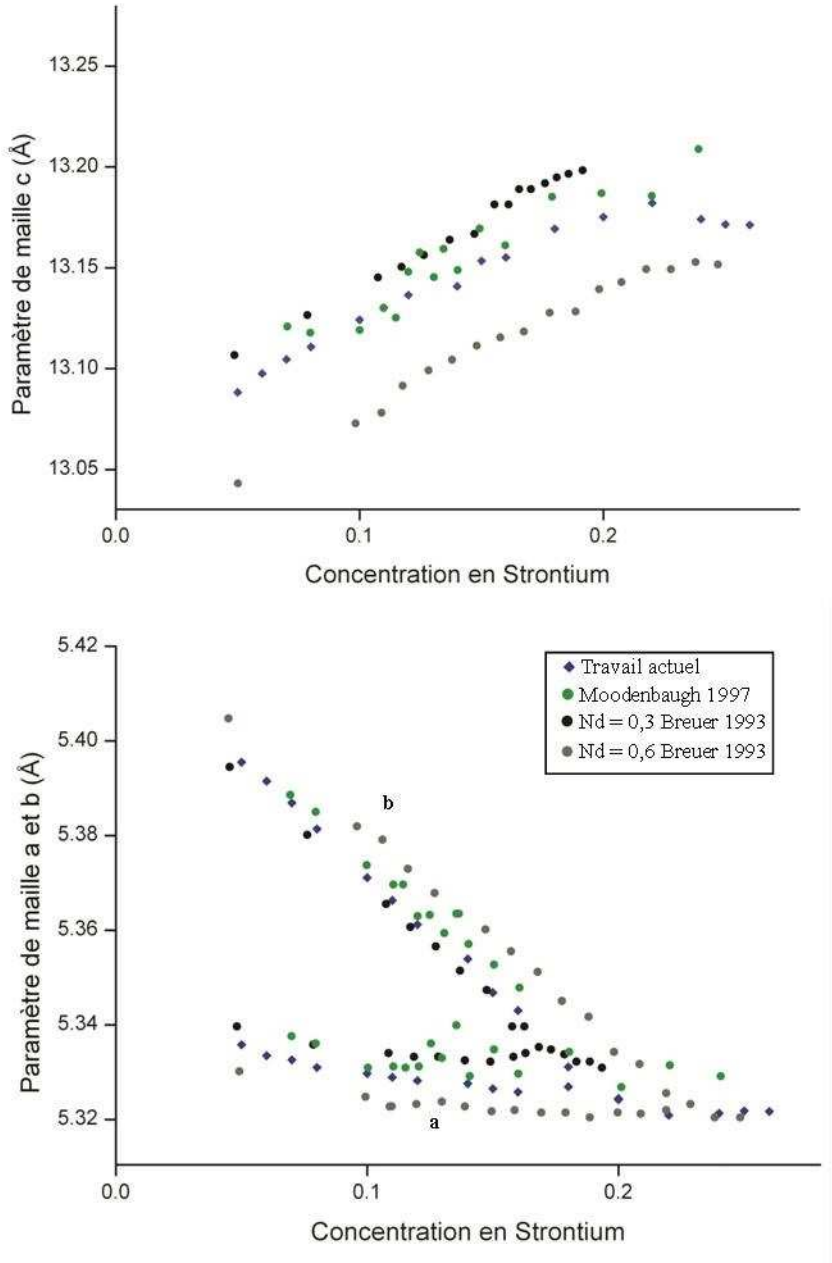


Figure 52. Comparaison des paramètres de maille des solutions solides substituées au Nd avec les données de la littérature.

La littérature traitant des solutions solides contenant du néodyme est beaucoup moins fournie que celle concernant les solutions solides dopées par le seul strontium. La **Figure 52** rassemble des données extraites de la littérature avec les résultats présentés dans ce travail. Parmi celles-ci, les mesures traitant de l'évolution des paramètres de maille et/ou de la structure cristalline sont majoritairement réalisées à basse température [Crawford1991, Koike1995]. Breuer et al. [Breuer1993] ont réalisé une étude à température ambiante pour des concentrations en néodyme de 0,3 et 0,6. La transition orthorhombique/quadratique se situe respectivement aux alentours de x = 0,17 et x = 0,23. Le résultat de notre étude, situé entre ces deux valeurs, est donc cohérent. De même, les valeurs trouvées pour les paramètres de maille

sont bien encadrées par ceux de cette publication. Les travaux de Moodenbaugh et al. [Moodenbaugh1997] sont réalisés sur la même série de solutions solides que celle présentée ci-dessus. Les valeurs des paramètres de maille semblent proches de ceux présentés ici. La différence majeure concerne la position de la transition structurale. Moodenbaugh situe cette transition aux alentours de x = 0,18 tandis que d'après nos résultats elle se produirait au voisinage de x = 0,19. Cette différence peut être expliquée par une légère différence de composition, aussi bien en strontium qu'en néodyme, voire en oxygène, ou par une différence de température entre les deux séries d'expérience.

III.2.4. Discussion / Comparaison des deux systèmes.

D'après la **Figure 46** et la **Figure 49**, l'évolution des paramètres de maille est similaire pour les deux systèmes. Il y a cependant quelques différences de valeurs. En effet, alors que les paramètres de maille **a** et **c** sont plus faibles pour les solutions solides dopées au néodyme, le paramètre **b** est plus grand. De plus, la teneur en strontium est nettement différente lors de la transition quadratique / orthorhombique. Pour comprendre ces différences, il faut considérer le rayon moyen des ions. Le rayon du néodyme ($r_{Nd^{3+}}$ = 1,163 Å) est plus faible que celui du lanthane ($r_{La^{3+}}$ = 1,216 Å). Ainsi, en substituant les ions lanthane par les ions néodyme, le rayon moyen des ions sur le site du lanthane diminue, ce qui conduit à un paramètre **c** plus faible pour ces solutions solides. De plus, le rayon moyen des ions sur le site du lanthane à une influence sur le facteur de tolérance de Goldschmidt (équation **(1)**). Ce dernier diminue donc lorsque r_{La} diminue. La déformation orthorhombique est donc plus importante, avec une inclinaison plus marquée des axes des octaèdres situés dans les plans (**b**, **c**). Cette déformation a donc tendance à provoquer une augmentation du paramètre **b** et une diminution du paramètre **c**. La maille orthorhombique étant stabilisée, il faut une concentration en strontium plus élevée pour permettre la transition vers une structure quadratique. Les valeurs des paramètres **a** sont plus faibles dans le cas des solutions solides contenant du néodyme.

Il est intéressant de noter que les résultats obtenus pour la série des solutions solides dopées au néodyme se rapprochent des données rapportées dans la littérature pour des composées sans néodyme à basse température [Radaelli1994]. À 10 K et 70 K, la transition orthorhombique / quadratique dans les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ se situe peu après x = 0,20. Ce résultat est donc analogue à celui obtenu pour les compositions au néodyme à

température ambiante. De plus, les paramètres de mailles **a** et **b**, pour des compositions en strontium fixées, sont proches (écart relatif maximal de 0,04 %). L'écart relatif entre les paramètres de maille **c** est en revanche plus important (de l'ordre de 0,4 %).

III.3. Propriétés magnétiques des solutions solides.

III.3.1. Propriétés magnétiques de la solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

L'étude des propriétés magnétiques des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ a pour objectif principal la détermination de la température critique en fonction de la composition en strontium. Chaque échantillon est donc analysé dans un magnétomètre à SQUID en suivant un programme ZFC / FC. La gamme de température varie entre 2 K et 45 K et le champ magnétique appliqué est de 100 Oe. La **Figure 53** montre les résultats obtenus pour la composition $La_{1,88}Sr_{0,12}CuO_4$.

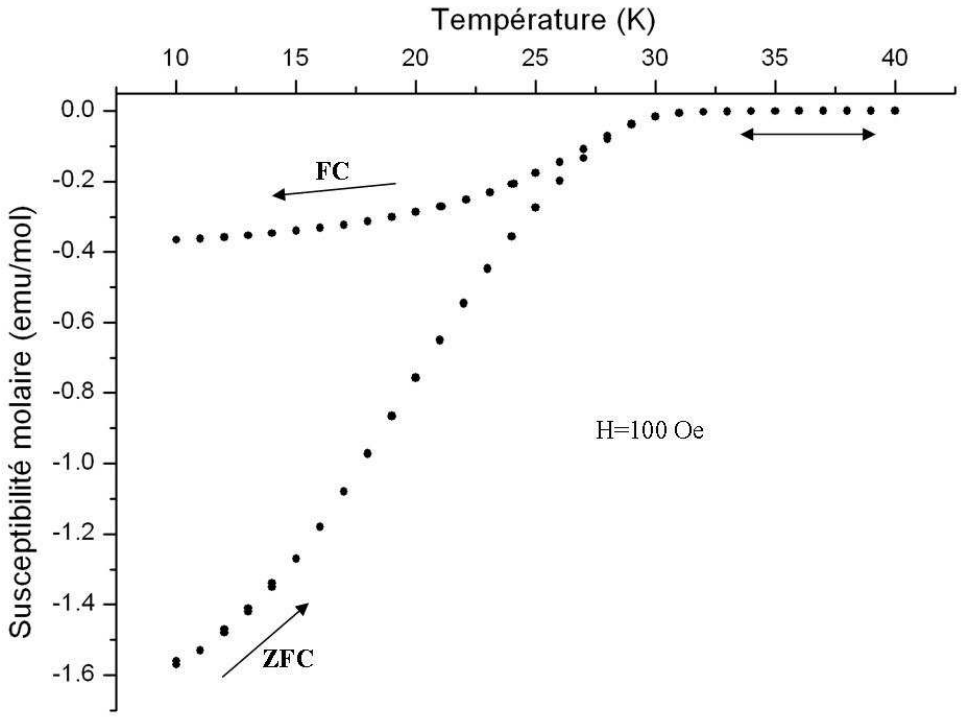


Figure 53. Susceptibilité magnétique molaire de $La_{1,88}Sr_{0,12}CuO_4$ en fonction de la température.

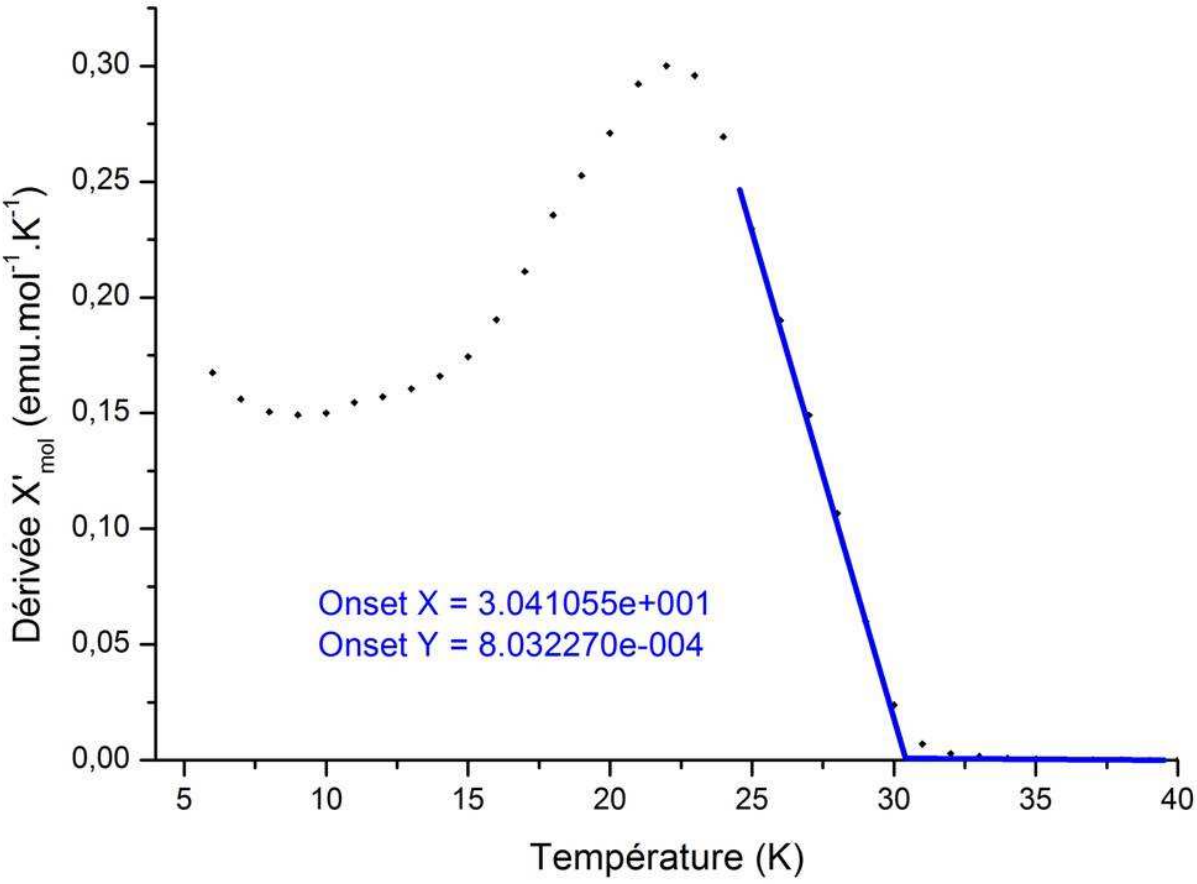


Figure 54. Détermination de la T_C de la solution solide $La_{1,88}Sr_{0,12}CuO_4$ à l'aide de la dérivée de la susceptibilité magnétique molaire.

Entre 32 K et 40 K, la susceptibilité molaire est pratiquement indépendante de la température et de l'ordre de -10^{-4} emu/mol (soit X de l'ordre de 10^{-5}). Dans ce domaine de température, l'échantillon présente un diamagnétisme conventionnel. En dessous de 31 K, la susceptibilité diminue, une fraction de l'échantillon devient supraconductrice. Cette valeur permet de définir la température critique de l'échantillon, définie ici par l'apparition (« onset ») de la phase supraconductrice.

La $T_{C\ onset}$ d'un supraconducteur est la température en dessous de laquelle la susceptibilité magnétique diminue. Lors de l'analyse, un point de mesure est effectué tous les kelvins. La $T_{C\ onset}$ de l'échantillon peut se situer entre deux points de mesure. Pour obtenir sa valeur, la dérivée de la susceptibilité en fonction de la température est tracée sur la **Figure 54**. Le « onset » de la dérivée est alors considéré comme le début de la variation de la susceptibilité magnétique, et donc comme la $T_{C\ onset}$ du supraconducteur.

En dessous de 29 K, deux tracés distincts peuvent être observés sur la **Figure 53**. L'un correspond à l'enregistrement effectué après un refroidissement en absence de champ (ZFC),

tandis que l'autre correspond à un enregistrement effectué lors d'un refroidissement sous champ (FC). Le point de divergence des deux courbes dépend du champ magnétique appliqué, il appartient à la ligne d'irréversibilité $T_{irr} = f(H)$. Si un échantillon est refroidi jusqu'à cette température de 29 K, les conditions expérimentales du refroidissement (c'est-à-dire en appliquant un champ de 100 Oe ou sans champ) n'auront aucune influence sur la susceptibilité magnétique molaire mesurée.

En revanche, en dessous de cette température, les conditions selon lesquelles la solution solide est refroidie ont une influence sur la susceptibilité magnétique molaire. Deux courbes distinctes sont alors observées. Celle dont les valeurs de susceptibilité magnétique molaire sont les plus élevées décrit les mesures réalisées lorsque l'échantillon est refroidi sous un champ de 100 Oe tandis que l'autre correspond à un refroidissement en l'absence de champ. On constate une très nette différence entre les deux courbes, les valeurs des susceptibilités magnétiques molaires sont beaucoup plus importantes pour la courbe FC que pour la courbe ZFC (un rapport de 4 à 10 K).

À 10 K, dans le cas idéal d'un diamagnétisme parfait (X = -1), la susceptibilité molaire est calculée à -4,53 emu/mol. En première approximation, les susceptibilités mesurées donnent une estimation de la fraction volumique supraconductrice. À 10 K, le pourcentage de phase supraconductrice d'un échantillon refroidi sans champ serait donc de 35 %, tandis qu'il serait de 8 % lorsque ce dernier est refroidi en présence de champ.

La différence ZFC/FC existe pour tous les supraconducteurs à haute T_C. Lorsque l'échantillon est refroidi en présence d'un champ magnétique (procédure FC), alors les vortex apparaissent dans la matrice supraconductrice. Lorsque la température est abaissée, le nombre de paires de Cooper augmente, libérant ainsi de l'énergie qui va permettre de déplacer les vortex pour les expulser du matériau. Quand l'échantillon est refroidi sans champ (procédure ZFC), l'application d'un champ induit des courants au voisinage de sa surface, ces courants s'opposent à la pénétration du champ, c'est un phénomène d'écrantage. Pour des champs supérieurs à B_{C1}, l'écrantage n'est pas total et des vortex peuvent pénétrer dans l'échantillon. L'état final observé selon la procédure appliquée, ZFC ou FC, est dû à des mécanismes différents dans lesquels les phénomènes d'ancrage des vortex jouent un rôle important. Une analyse détaillée de ces mécanismes sort du cadre de cette étude.

En réalisant l'expérience pour chaque composition (**Tableau 9**), il est alors possible de déterminer la température critique en fonction de la concentration en strontium. La **Figure 55** représente l'évolution de cette température en fonction de la composition.

Tableau 9. Température critique des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ sous un champ magnétique de 100 Oe.

Teneur en strontium (x)	0,05	0,06	0,07	0,08	0,1	0,11	0,12	0,125	0,13
Tc (K)	< 2	4,6	16,9	23,8	30,1	30,8	31,1	33,7	35,4
Teneur en strontium (x)	0,14	0,15	0,16	0,18	0,2	0,22	0,24	0,25	0,3
Tc (K)	37,4	38,4	38,3	34,9	30,4	23	14,5	7,6	< 2

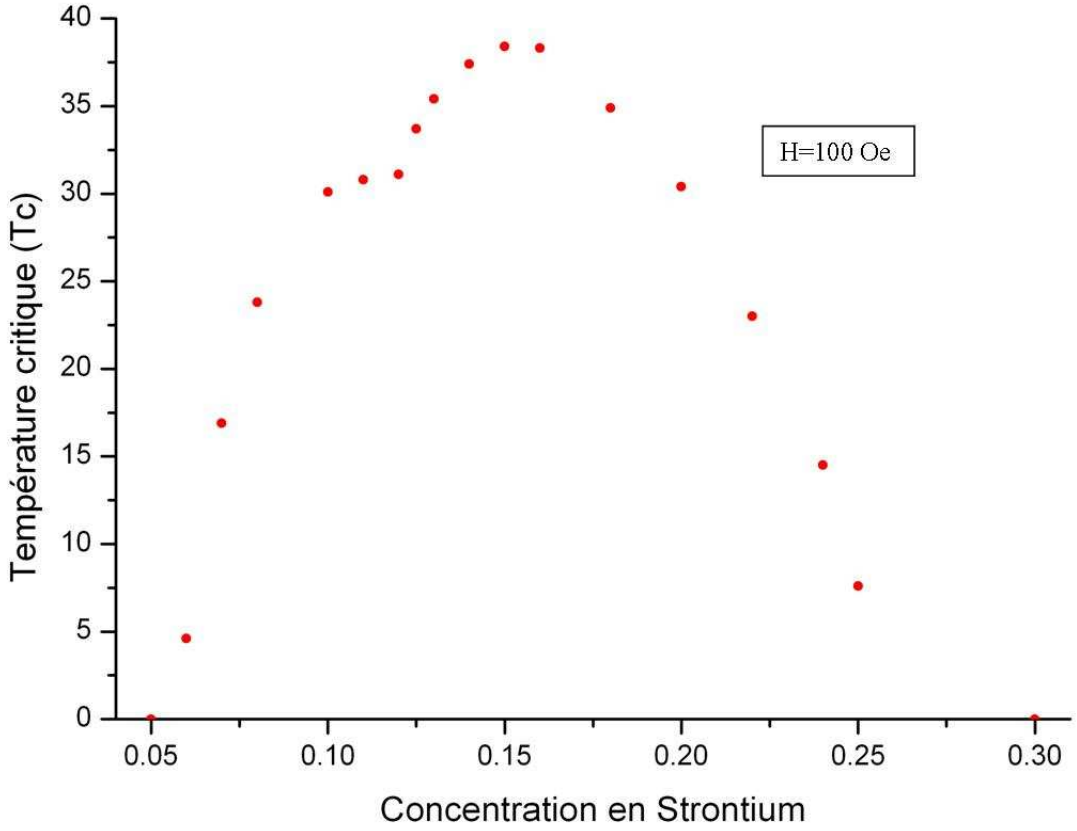


Figure 55. Évolution de la température critique en fonction de la composition en strontium dans les céramiques $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ pour $0,05 \leq x \leq 0,3$.

Conformément à la littérature [Nagano1993], la courbe ainsi tracée représente un dôme supraconducteur comportant un épaulement. La grande différence avec la littérature vient de l'emplacement de l'anomalie dans ce dôme. En effet, dans la littérature, un épaulement est présent dans le dôme pour $0,1 \leq x \leq 0,125$ où la température critique n'évolue pas, voire diminue légèrement pour $x = 0,125$ avec une valeur de 29 K. Sur la **Figure 55**, cet épaulement existe bien pour $0,1 \leq x \leq 0,12$, mais la température critique pour $x = 0,125$ est supérieure ($T_C = 33,7$ K). Il est important de noter qu'il existe une différence de 4 K entre

x = 0,12 et 0,13. À la fin de l'épaulement, la température critique augmente donc très rapidement. Une teneur en strontium nominale légèrement supérieure à 0,125 peut donc aisément expliquer que nos mesures ne présentent pas un minimum. Afin de mieux visualiser et comparer les résultats, une courbe récapitulant les T_C obtenue dans le cadre de cette étude et celles obtenues dans deux publications [Nagano1993, Moodenbaugh 1997] ont été réunies sur la **Figure 56**.

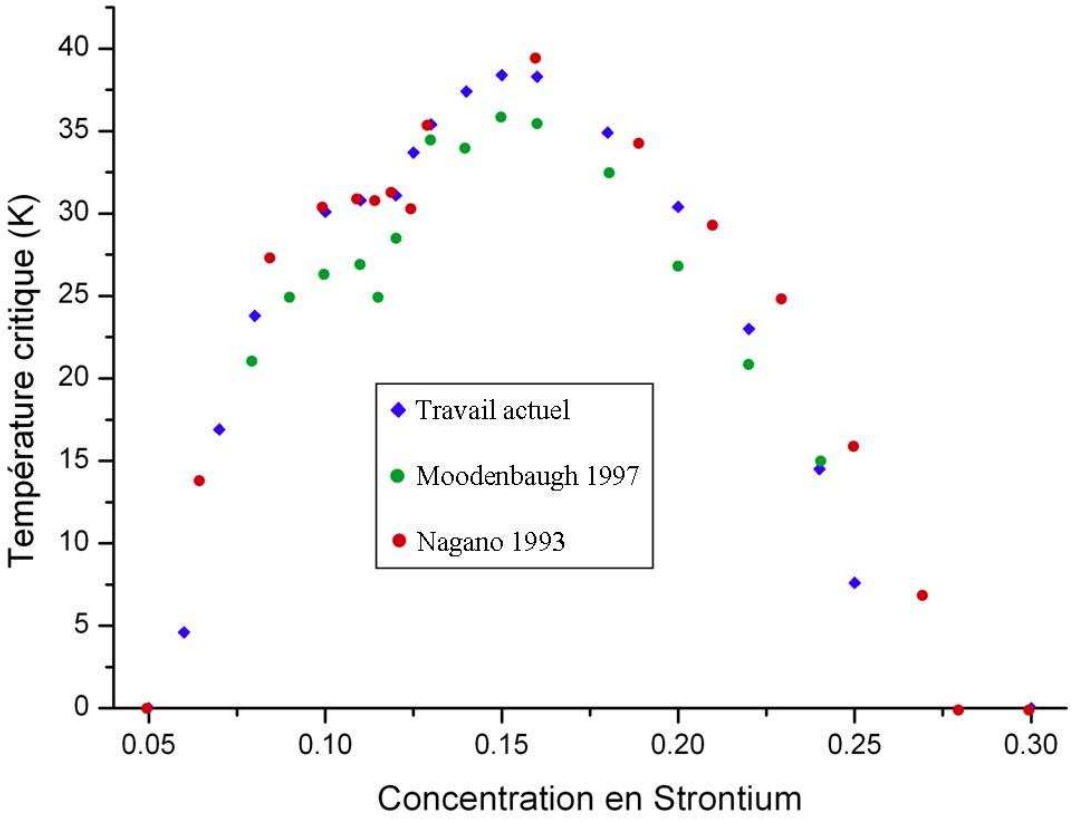


Figure 56. Tracé comparatif des températures critique de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ avec des données extraites de la littérature.

Sur la **Figure 56**, le graphique peut être divisé en deux parties. Une première partie correspondant à la courbe ascendante ($0,05 \leq x \leq 0,15$), et la seconde à la courbe descendante ($0,15 \leq x \leq 0,30$). Mis à part le point à x = 0,125, les températures critiques pour $0,05 \leq x \leq 0,15$ sont en accord avec les données de Nagano. En revanche, elles s'en écartent de plus en plus pour des teneurs en strontium plus élevées, et ont tendance à se rapprocher des valeurs de Moodenbaugh. Ces dernières sont d'ailleurs toujours inférieures à celles de Nagano. Les résultats obtenus lors de ce travail sont globalement en accord avec ceux de la

littérature. Les différences observées dans la partie descendante de la courbe pourrait provenir de concentration en lacune d'oxygène différentes dans les échantillons étudiés.

III.3.2. Propriétés magnétiques de $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$.

Les solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ ont également été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID en suivant un protocole identique à celui utilisé pour la série précédente: champ magnétique de 100 œrsted puis enregistrement des courbes ZFC et FC.

III.3.2.1. Résultats.

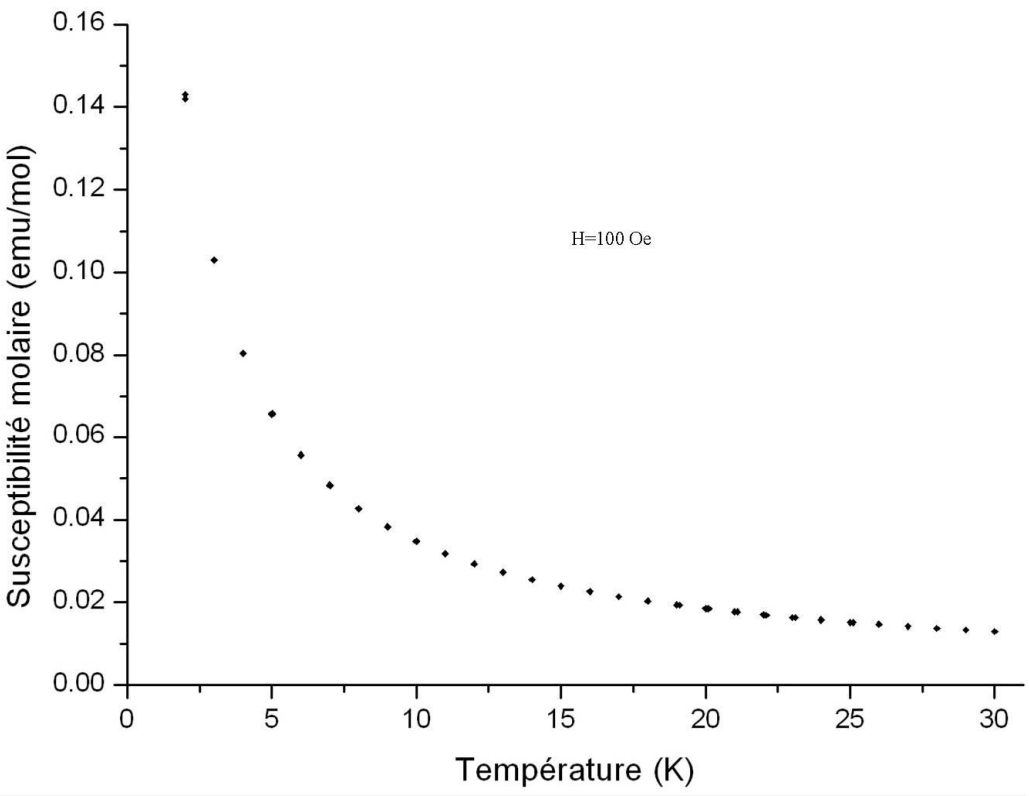


Figure 57. Susceptibilité magnétique molaire de la céramique $La_{1,55-x}Nd_{0,4}Sr_{0,05}CuO_4$.

Les réponses magnétiques observées sur les céramiques des solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ diffèrent légèrement de celles présentées dans la partie précédente. En effet, les ions néodyme Nd^{3+} ($4f^3$) présentent un comportement paramagnétique. Ce comportement est mis en évidence par des valeurs positives de la susceptibilité dans certains domaines de température. En pratique, deux types de courbes peuvent être distinguées. Le

premier type, observé par exemple pour la composition $La_{1,55-x}Nd_{0,4}Sr_{0,05}CuO_4$ (**Figure 57)**, se caractérise par une susceptibilité magnétique positive et décroissante en fonction de la température. Cette allure de courbe est retrouvée pour tous les échantillons ne présentant pas d'état supraconducteur ou dont la température critique serait inférieure à 2K.

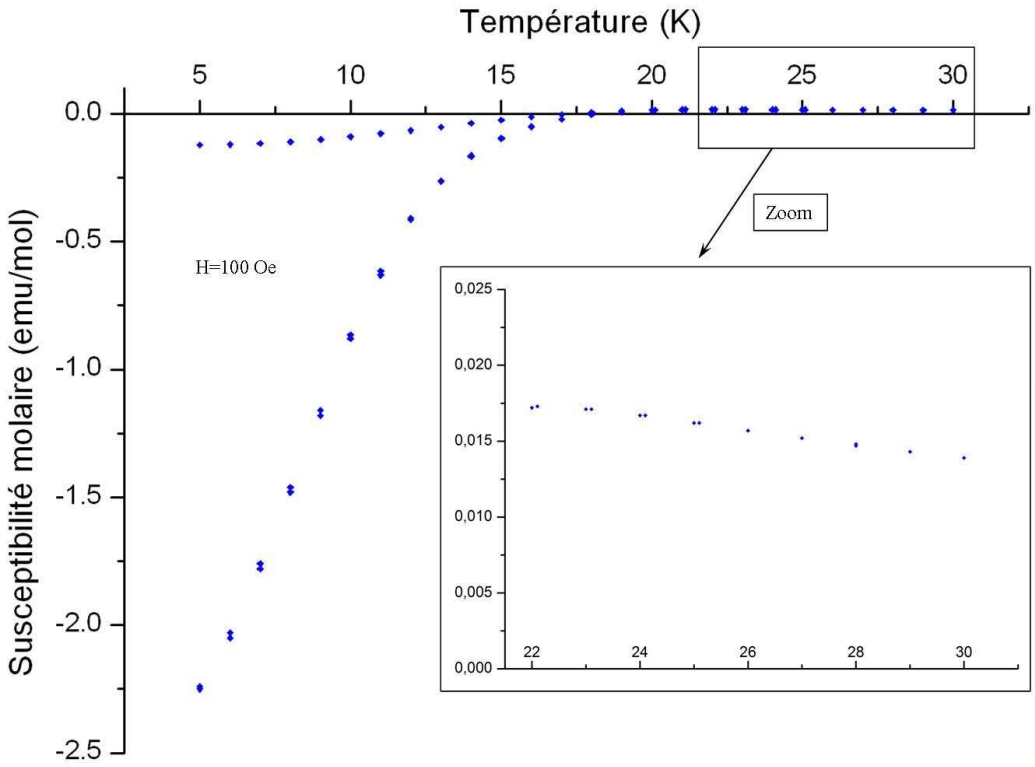


Figure 58. Susceptibilité magnétique molaire de la céramique $La_{1,4}Nd_{0,4}Sr_{0,2}CuO_4$.

Le deuxième type de comportement magnétique observé est celui visible sur la **Figure** 58 qui représente la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température d'une céramique de composition $La_{1,4}Nd_{0,4}Sr_{0,2}CuO_4$. Ce type de courbe se retrouve pour tous les échantillons montrant une trace de comportement supraconducteur. Un zoom a été effectué pour mieux mettre en évidence le comportement magnétique de ces solutions solides pour des températures supérieures à la température critique.

La **Figure 57** est caractéristique des échantillons où domine le paramagnétisme avec une susceptibilité présentant une décroissance hyperbolique. Le tracé de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température permet de préciser ce comportement.

Ces données, présentées sur la **Figure 59**, sont alignées sur une droite ne passant pas par l'origine, dont les paramètres peuvent être déterminés par une régression linéaire. Ceci est caractéristique d'une loi de Curie-Weiss, qui peut s'exprimer par l'équation **(35)**.

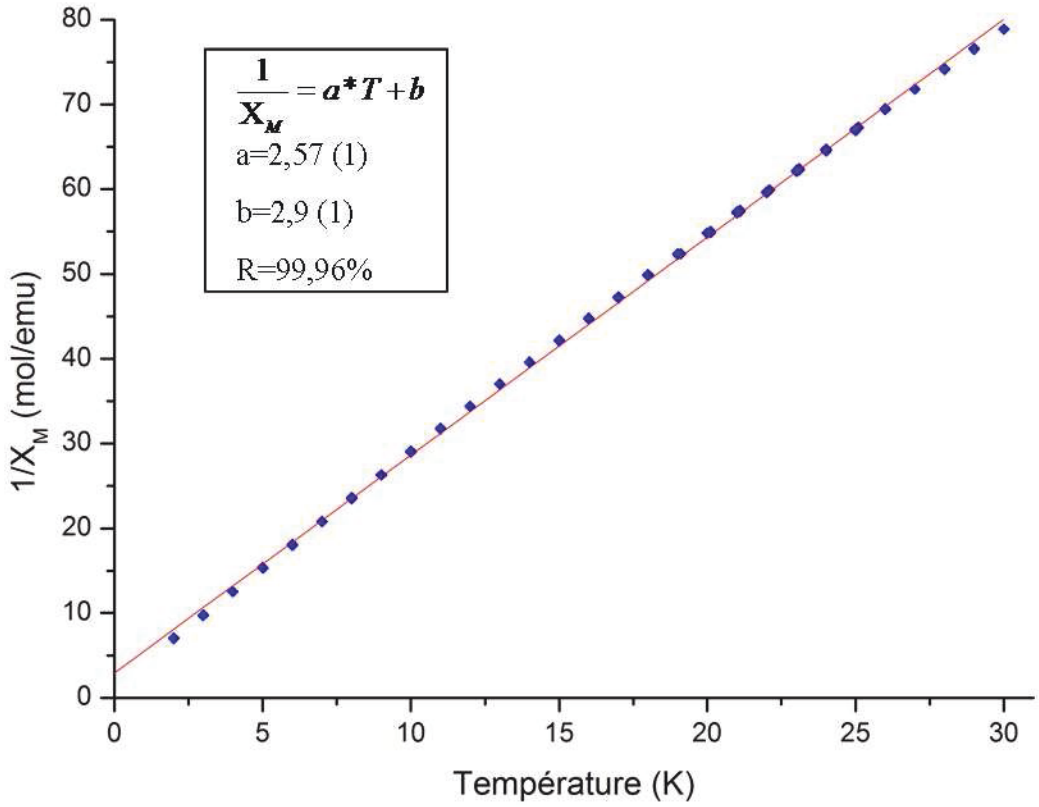


Figure 59. Relation entre l'inverse de la susceptibilité molaire et la température pour la solution solide $La_{1,55}Nd_{0,4}Sr_{0,05}CuO_4$. La ligne rouge représente l'affinement linéaire de la courbe.

$$X_M = \frac{C}{T-\theta} \qquad \textbf{(35)}$$

Avec X_M, la susceptibilité molaire (emu.mol^{-1}) ; C, la constante de Curie (emu.mol^{-1}.K) ; T la température (K) et θ la température de Curie paramagnétique (K). Il est alors possible d'extraire les valeurs de C = 0,39 emu.K.mol^{-1} et θ = -1,1 K. Le moment magnétique effectif (μ_{eff}) est relié à cette constante par l'équation **(36)**.

$$C = \mu_{eff}^2 \frac{N_A}{3*k} * f_{Nd} \qquad \textbf{(36)}$$

Avec N_A, le nombre d'Avogadro (6,023.10^{23} mol^{-1}), k, la constante de Boltzmann (1,380.10^{-16} erg.K^{-1}) et f_{Nd}, le nombre d'ions Nd^{3+} par formule. En introduisant le magnéton de Bohr μ_B (9,274.10^{-21} emu), le moment magnétique effectif peut alors s'écrire selon l'équation **(37)**.

$$\mu_{eff} \approx \sqrt{\frac{8 * C}{f_{Nd}}} * \mu_B \qquad \textbf{(37)}$$

La constante de Curie déterminée pour cet échantillon conduit à un moment effectif de 2,79 μ_B / ion Nd^{3+}. Ce résultat est discuté plus loin.

La présence d'ions paramagnétiques donne une allure particulière aux courbes représentant la susceptibilité magnétique des échantillons présentant un comportement supraconducteur (**Figure 58)**. La susceptibilité magnétique de ces échantillons peut être séparée en deux parties. La première à basse température permet d'observer distinctement le caractère supraconducteur de l'échantillon, tandis que la seconde correspond à un domaine où la susceptibilité magnétique de l'échantillon est positive. On remarque que la susceptibilité passe par un maximum avant de décroître quand la température augmente. En dessous de la température critique de la solution solide, il existe une compétition entre la composante paramagnétique et la composante supraconductrice. La valeur de la susceptibilité magnétique molaire mesurée est alors la somme de ces deux composantes. Lorsque la température critique de la solution solide est élevée (**Figure 58**), la composante paramagnétique de la susceptibilité molaire a peu d'influence sur sa détermination. Dans le cas des céramiques possédant une température critique plus faible, la composante paramagnétique peut être dominante.

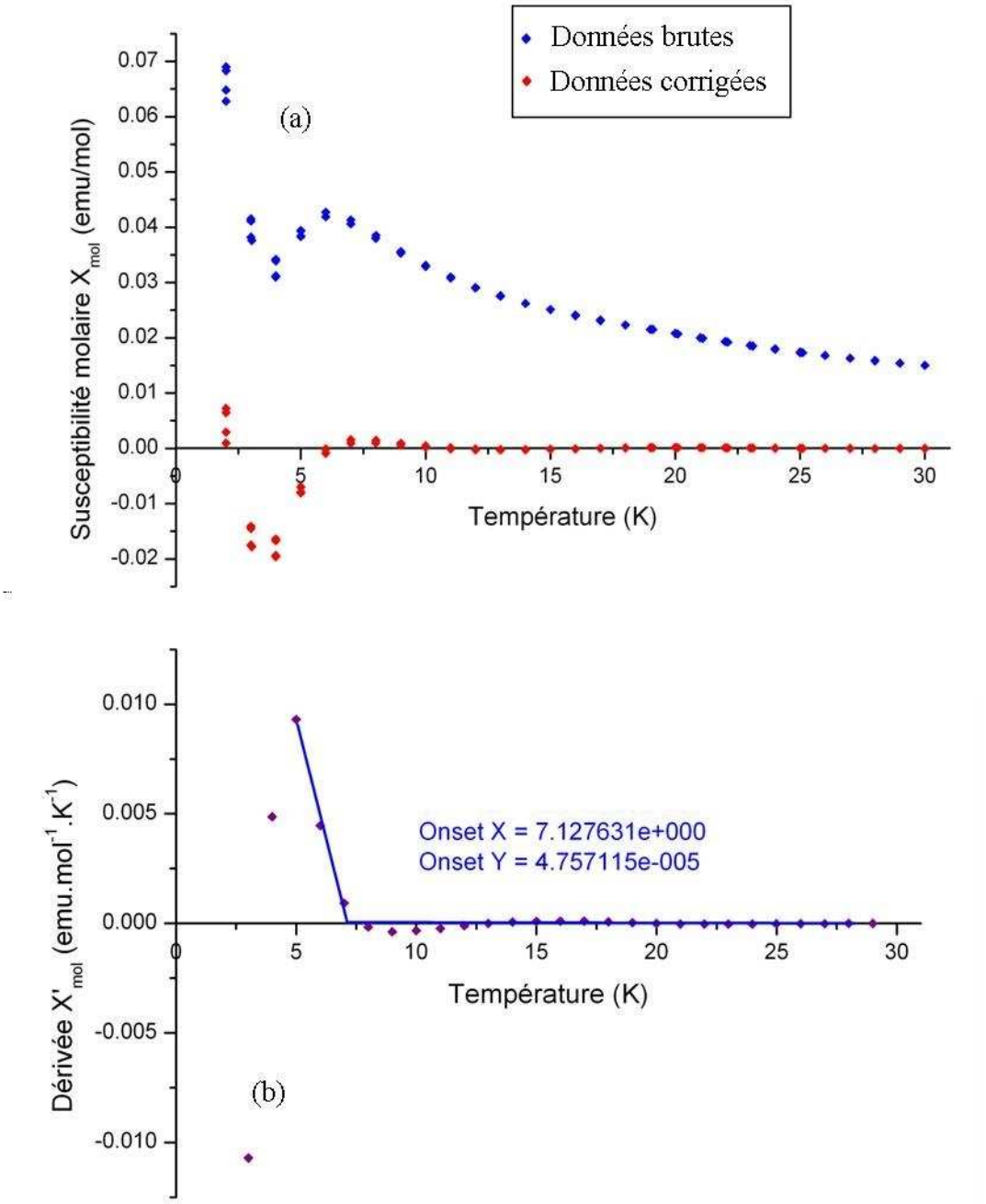


Figure 60. Méthode de détermination de la T_{Conset} pour la solution solide $La_{1,49}Nd_{0,4}Sr_{0,11}O_4$.

La courbe bleue de la **Figure 60.a** montre l'évolution de la susceptibilité magnétique molaire de la solution solide $La_{1,49}Nd_{0,4}Sr_{0,11}CuO_4$ en fonction de la température. La constante de Curie et la température de Curie paramagnétique ont été déterminées en traçant l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température dans la gamme variant $18\ K \leq T \leq 30\ K$. En extrapolant cette loi de Curie-Weiss à basse température, il est alors possible de soustraire le comportement paramagnétique du néodyme. C'est ce que représente

la courbe rouge de la **Figure 60.a**. Comme le montre la **Figure 60.b**, la température critique de la solution solide est ensuite déterminée à partir de la dérivée de cette courbe.

Alors que le caractère paramagnétique parait bien supprimé sur la majeure partie de la courbe, il est juste atténué entre 2 et 4 K. En effet, après avoir diminué au voisinage de T_C, la susceptibilité magnétique augmente en dessous de 4 K. Ce phénomène n'est pas visible pour les composés à « haute » T_C. Comme le montre le **Tableau 10,** la grande différence provient de l'ordre de grandeur de la susceptibilité magnétique.

Tableau 10. Ordre de grandeur de la susceptibilité magnétique molaire à 5 K dans les 3 cas présentés dans cette partie.

Comportement	Paramagnétique (**Figure 57**)	Diamagnétique basse T_C (**Figure 60**)	Diamagnétique haute T_C (**Figure 58**)
X ($emu.mol^{-1}$)	0,07	-0,01	-2,25

Il existe une autre différence entre ces deux types de courbe. Il y a une nette distinction entre la courbe FC et la courbe ZFC dans le cas des hautes T_C, qui ressemble alors aux courbes obtenues pour les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Cependant, elle n'existe pas ou peu pour les basses T_C. C'est-à-dire que la ligne d'irréversibilité n'est pas atteinte dans ce cas. Pour cette valeur du champ magnétique, le type de refroidissement n'a alors aucune influence sur la susceptibilité magnétique dans la gamme de température mesurée.

Les T_C des solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ extraites des différentes courbes sont présentées dans le **Tableau 11** tandis que l'évolution de ces T_C en fonction de la teneur en strontium est montrée sur la **Figure 61**.

Tableau 11. Température critique des solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ sous un champ magnétique de 100 Oe.

Teneur en strontium (x)	0,05	0,06	0,07	0,08	0,1	0,11	0,12	0,125	0,13
Tc (K)	< 2	< 2	< 2	8,2	10,2	7,1	< 2	< 2	< 2
Teneur en strontium (x)	0,14	0,15	0,16	0,18	0,2	0,22	0,24	0,25	0,26
Tc (K)	10,9	16,1	19,5	22,6	20,1	15,0	9,8	6,0	< 2

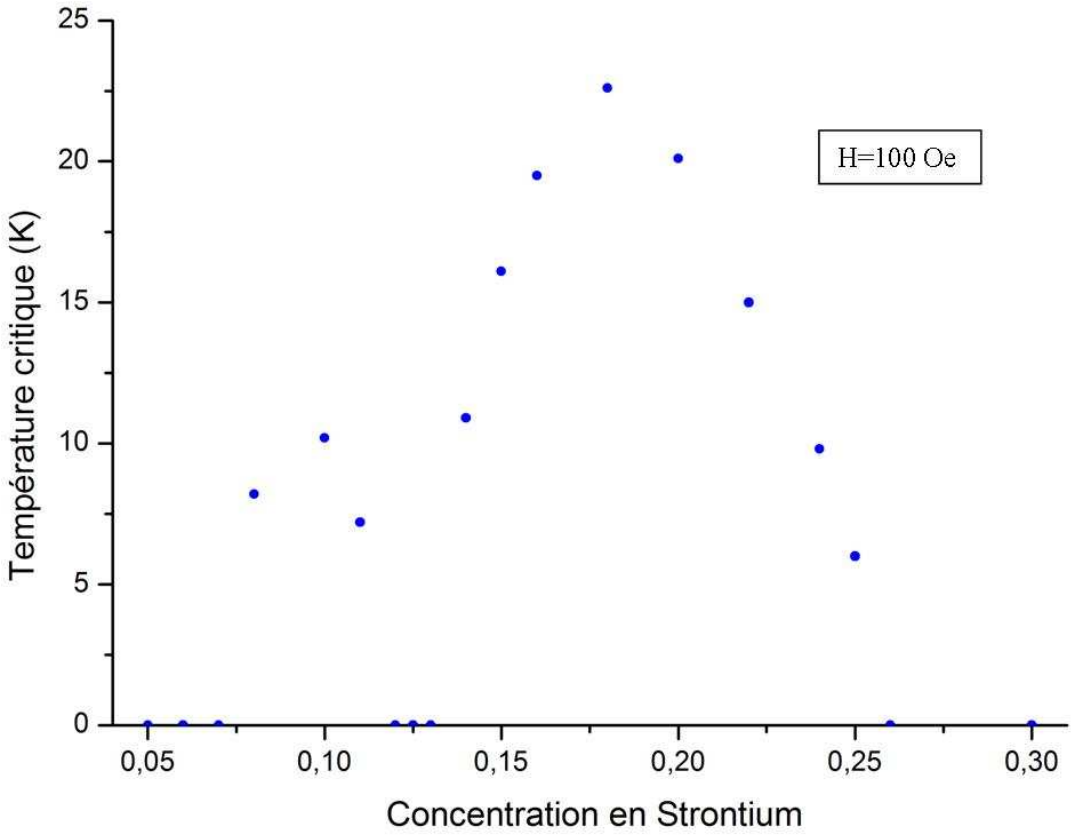


Figure 61. Évolution de la température critique en fonction de la concentration en strontium dans les céramiques $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ pour $0,05 \leq x \leq 0,3$ sous un champ appliqué de 100 Oe.

III.3.2.2. Interprétations et discussions.

Dans le cas des compositions $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ on observe un épaulement sur le dôme supraconducteur. Sur la **Figure 61**, l'anomalie présente à x = 0,125 est nettement visible. La supraconductivité autour de cette valeur disparait probablement ou est limitée à une température critique inférieure à 2 K, créant ainsi une cassure dans le dôme supraconducteur. Deux dômes supraconducteurs sont observables. Le premier s'étendant entre x = 0,07 et x = 0,12 présente un maximum local de température critique de 10,2 K pour la composition $La_{1,5}Nd_{0,4}Sr_{0,1}CuO_4$, et le deuxième entre x = 0,13 et x = 0,25 avec un maximum de 22,6 K pour $La_{1,42}Nd_{0,4}Sr_{0,18}CuO_4$.

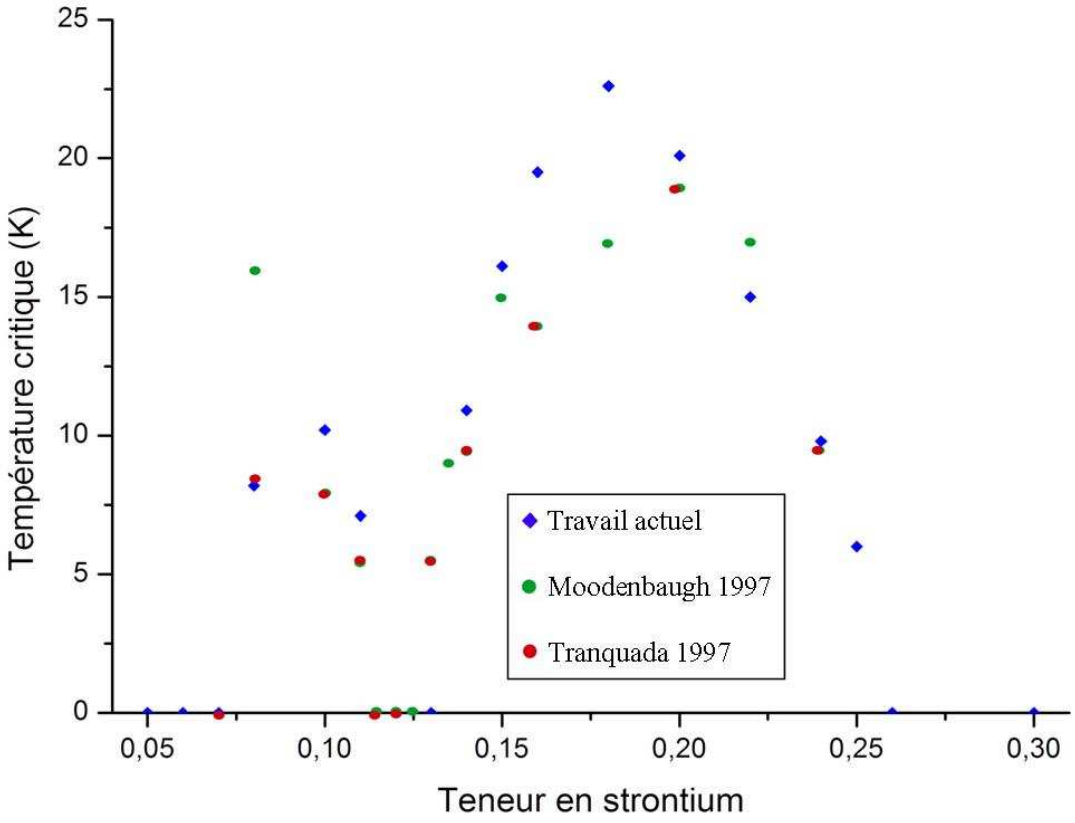


Figure 62. Tracé comparatif des températures critique de $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ avec des données extraites de la littérature.

La **Figure 62** regroupe les résultats de cette étude et ceux trouvés dans la littérature. Dans toutes les études, deux dômes distincts sont bien visibles sur ce tracé. Le premier, pour des teneurs en strontium comprises entre 0,07 et 0,11 est en accord avec les données de Tranquada et al.[Tranquada1997]. Il existe cependant une différence entre certaines T_C. Il a été montré dans le Chapitre I, que la T_C de ces solutions solides dépendaient à la fois de la teneur en néodyme et en strontium. Ainsi, de légers écarts de composition sur ces deux éléments peuvent entraîner une modification de cette T_C.

L'anomalie dans le dôme supraconducteur pour notre étude est présente pour une teneur en strontium telle que $0,12 \leq x \leq 0,13$. Dans la littérature, elle s'étend de 0,12 à 0,125. Cependant, comme la T_C augmente brusquement (> 5 K) pour $x = 0,13$, un léger écart de stœchiométrie permet également d'expliquer cette différence.

En revanche, une différence plus marquée entre les mesures acquises dans cette étude et celles rapportées dans la littérature est observée au niveau du second dôme. En effet, le maximum de la T_C est ici observée pour $x = 0,18$, tandis qu'il est donné dans la littérature

pour x = 0,2. De plus, les T_C dans la partie ascendante de ce dôme sont plus élevées que dans la littérature. Le rôle de l'oxygène sur la température critique des solutions solides a été vu dans le chapitre I. Il a déjà été discuté précédemment de la présence de lacunes en oxygène dans les solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ pour des teneurs en strontium élevés. Ceci pourrait expliquer cette déviation par rapport aux résultats observés dans la littérature.

L'analyse de la composition $La_{1,55}Nd_{0,4}Sr_{0,05}CuO_4$ non supraconductrice a mis en évidence son caractère paramagnétique de type Curie-Weiss avec une température de Curie paramagnétique θ = -1,1 K et un moment effectif de 2,79 μ_B par ion néodyme. Cette valeur est très inférieure à la valeur théorique calculée pour un ion libre (3,62 μ_B par néodyme), soit un écart relatif de 22%. Les terres rares sont plutôt bien décrites par la théorie des moments magnétiques localisés. Les électrons responsables du paramagnétisme sont situés sur la couche 4f, qui est faiblement perturbé par le champ électrique cristallin. La **Figure 63** montre une courbe extraite de la littérature [Tarascon1987]. À basse température, la courbe s'éloigne de la simulation de Curie-Weiss. La pente de la droite, qui est inversement proportionnelle à la constante de Curie, a donc tendance à croitre. Ceci implique une diminution apparente de la constante de Curie à très basse température, diminuant ainsi le moment magnétique effectif. Le résultat que nous avons obtenu peut donc ne pas refléter le comportement à haute température. L'utilisation de la formule **(36)** ne serait alors pas justifiée.

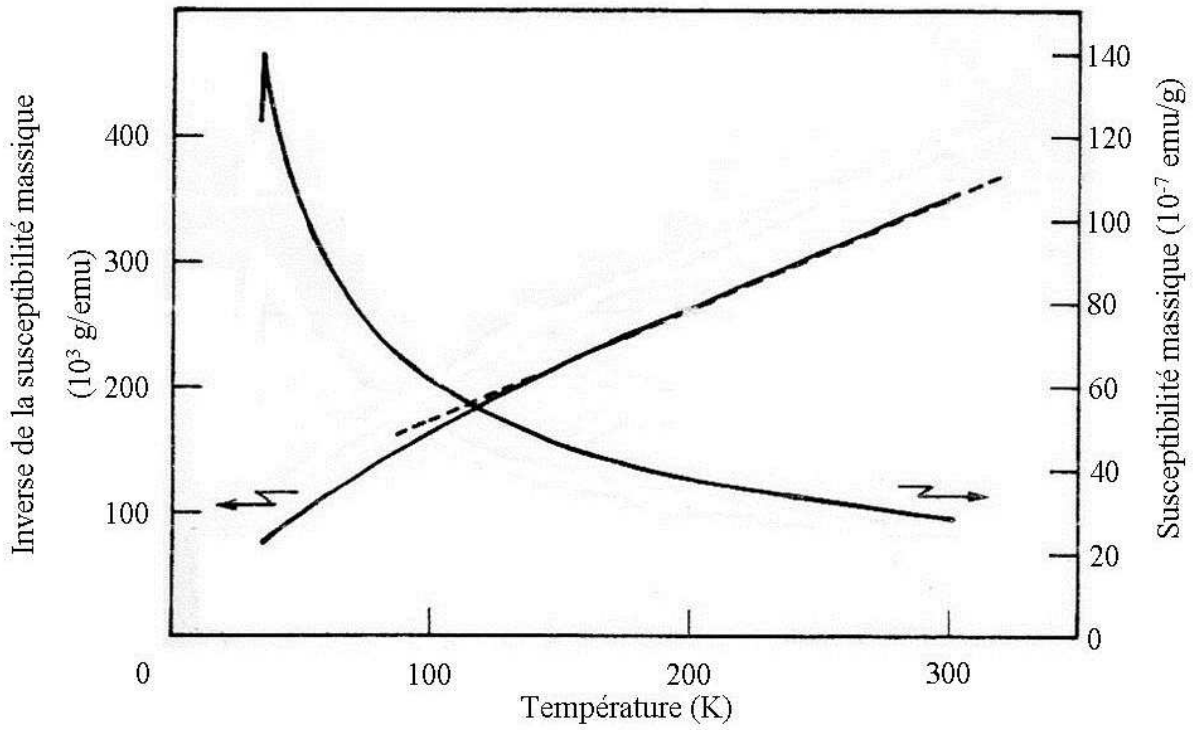


Figure 63. Courbe de susceptibilité magnétique du néodyme en fonction de la température.[Tarascon1987]

La température de Curie paramagnétique θ, est négative ce qui correspond à des interactions antiferromagnétiques impliquant les ions Nd^{3+}. Les interactions proviennent des couplages Nd^{3+}-O-Nd^{3+} ou Nd^{3+}-O-$Cu^{2+/3+}$. Elles apparaissent relativement faibles par rapport à celles existant dans Nd_2CuO_4 où θ = -71 K [Kuentzler1991], vraisemblablement parce que la concentration en ion Nd^{3+} conduit ceux-ci à être en général isolés les uns des autres.

III.4. Conclusion.

Cette étude des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ sous forme de céramiques permet de disposer de données particulièrement utiles pour aborder les croissances de monocristaux et l'étude de leurs propriétés. En effet, la maîtrise de la synthèse des céramiques est un préalable à la préparation des barreaux d'alimentation utilisés pour les croissances au four à image. Par ailleurs, les données cristallographiques et magnétiques acquises sur des céramiques de compositions bien déterminées sont des références utiles pour caractériser des monocristaux formés dans des systèmes à fusion non congruente.

Pour les deux systèmes étudiés, la substitution du lanthane par le strontium a pour effet de diminuer les paramètres de maille **a** et **b** et d'augmenter le paramètre **c** des compositions de structure orthorhombique. Avec l'augmentation de la concentration en strontium, ces évolutions conduisent à la formation de phases quadratiques. Pour les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, la transition orthorhombique/quadratique a lieu pour une valeur de x voisine de 0,11. Pour les solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$, on constate que le néodyme stabilise la phase orthorhombique sur un domaine plus large s'étendant jusqu'à environ x = 0,19. Cependant, pour des teneurs en strontium élevées (x > 0,22), il est probable que des lacunes d'oxygène soit alors présentes. Les mesures magnétiques, réalisées sous un champ de 100 Oe, ont permis de déterminer l'évolution de la température critique de ces solutions solides en fonction de leurs teneurs en strontium. Ces résultats sont représentés sur la **Figure** 64. Sur chacune des deux courbes, on observe très clairement une anomalie autour de x = 0,125. Celle-ci est cependant beaucoup plus prononcée dans le cas des solutions solides dopées au néodyme. De plus, on observe que le domaine supraconducteur est plus réduit dans le cas des échantillons contenant du néodyme et que les températures critiques sont systématiquement plus faibles. Par ailleurs, les propriétés magnétiques de ce système apparaissent plus complexes en raison du caractère paramagnétique des ions Nd^{3+}.

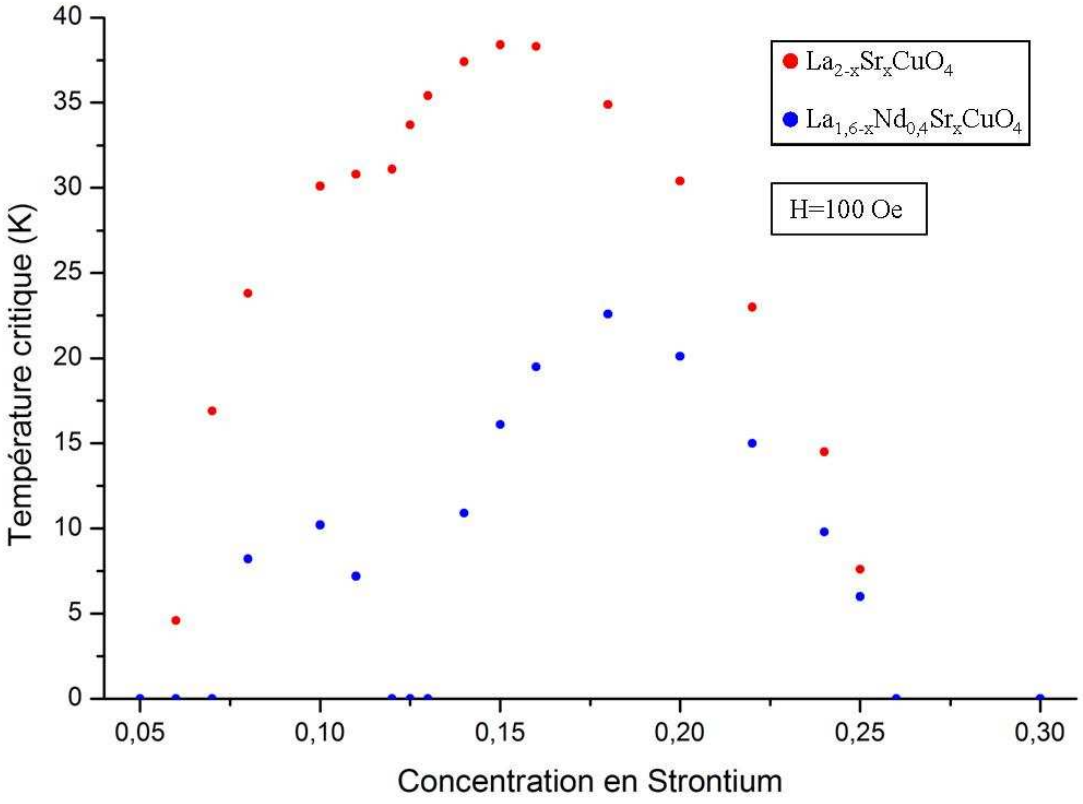


Figure 64. Évolution de la température critique des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ en fonction de la concentration en strontium sous un champ de 100 Oe.

Chapitre IV Croissance cristalline

Les résultats obtenus lors des expériences de croissance cristalline vont être décrits dans cette partie. Afin d'obtenir les conditions optimales de croissance nécessaires à la synthèse d'un monocristal, nous avons avancé par paliers. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés au composé parent La_2CuO_4. En effet, il s'agit du système binaire de référence pour les solutions solides préparées par substitution du lanthane. Les conditions expérimentales obtenues pour ce composé peuvent donc servir de bases solides pour la suite. Nous avons ensuite développé cette étude en nous intéressant au ternaire $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ puis au quaternaire $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$.

IV.1. Détermination de la composition de la zone solvante.

Dans les parties précédentes, nous avons rappelé l'importance des diagrammes de phase pour les réactions à l'état solide, mais aussi pour la croissance cristalline. Or, nous avons mentionné dans le Chapitre I l'existence de plusieurs diagrammes de phase concernant le binaire La_2O_3-CuO dans la littérature [Skakle1994, Vanderah1997 d'après Qiao1991]. Ces diagrammes donnent des compositions molaires différentes pour le point péritectique, d'une part, et pour le point eutectique, d'autre part. La première de ces compositions étant celle de la pastille solvante qui doit être utilisée lors des croissances cristallines de nos composés, il est apparu nécessaire de la préciser.

Cette nécessité nous a conduit à réaliser une étude par ATD de plusieurs mélanges contenant différentes proportions des constituants du binaire. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la partie du diagramme où la composition molaire en CuO est majoritaire. Nous avons donc préparé 0,5 g d'un mélange de La_2O_3 et de CuO que nous avons traité à 950°C. Ce traitement thermique va provoquer la synthèse du composé La_2CuO_4 et donc conduire à un mélange La_2CuO_4-CuO. Cette opération est nécessaire pour éviter d'éventuelles perturbations dues à l'hygroscopie de La_2O_3.

Les analyses sont effectuées, sous air, sur environ 20 mg de mélange. La gamme de concentration molaire de CuO varie de 50% à 100%. La montée en température s'effectue avec une vitesse de 10°C/min, tandis que la descente est réalisée à 50°C/min. La gamme de

température étudiée est comprise entre 20°C et 1400°C. À la fin de chacune des analyses, nous avons pu observer que le creuset en alumine était noirci, signifiant une pénétration du liquide résultant de la fusion des constituants du mélange dans les parois du creuset. Pour l'analyse du CuO pur, nous avons choisi de réaliser l'étude jusqu'à 1100°C, soit une température supérieure à celle de la réduction du CuO en Cu_2O.[Skakle1994, Vanderah1997]

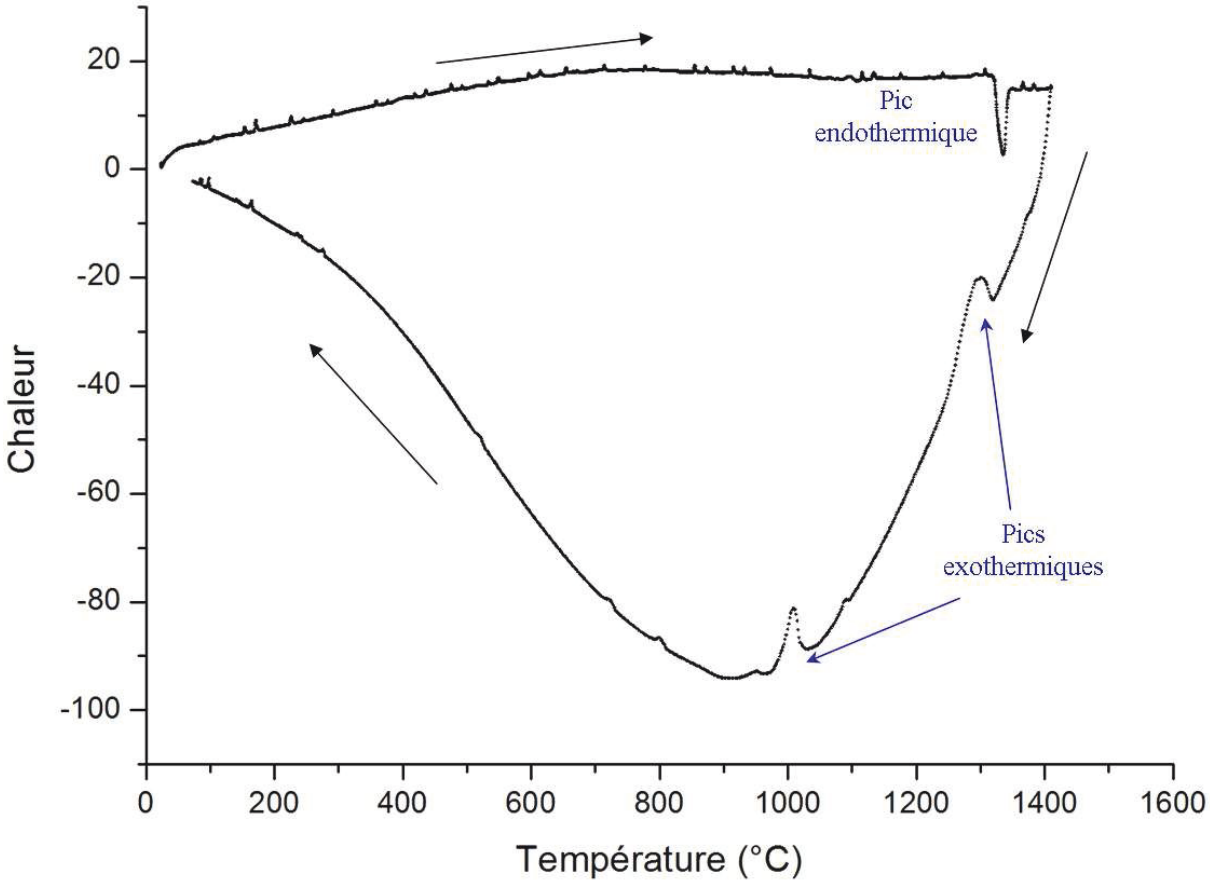


Figure 65. Courbe ATD de La_2CuO_4. La vitesse lors de la montée en température est de 10°C/min et de 50°C/min pour la descente en température.

Nous pouvons observer sur la **Figure 65** le résultat d'une ATD pour le composé La_2CuO_4, soit un mélange de 50% molaire de CuO et de La_2O_3. Lors du processus de chauffe, nous observons un pic endothermique dont la T_{endo} est de 1322°C. Ce pic signale le début de fusion du composé La_2CuO_4. La transformation qui découle de cette fusion est une décomposition péritectique décrite par l'équation **(38)**.

$$La_2CuO_4(s) \leftrightarrow La_2O_3(s) + liquide \qquad \textbf{(38)}$$

On observe un décrochement de la ligne de base juste après le pic de décomposition péritectique, ce décrochement peut être dû à la fusion progressive de l'oxyde de lanthane qui doit se poursuivre jusqu'au liquidus qui n'a pas été atteint lors de cet enregistrement. Lors du refroidissement, nous pouvons observer deux pics exothermiques signalant la solidification du liquide formé. Dans les conditions d'équilibre, nous aurions du retrouver un seul pic dont la température de solidification serait la même que la T_{endo} montrée ci-dessus. Ici, le premier pic apparaît à une $T_{exo}(1)$ de 1315°C. Cette température étant proche de celle du pic endothermique, nous pouvons en conclure que le mélange composé de La_2O_3 et de liquide se transforme et se solidifie en La_2CuO_4. Les conditions de refroidissement utilisées lors de cette expérience ne permettent pas d'obtenir un état d'équilibre. Lors de la solidification du liquide, une partie des grains de La_2O_3 se retrouvent enrobés de La_2CuO_4, et ne peuvent donc pas réagir avec le liquide qui reste plus riche en CuO.

Le deuxième pic exothermique, dont la $T_{exo}(2)$ est de 1017°C, correspond alors à la fin de la solidification de ce liquide, et suit la transformation du palier eutectique décrite par l'équation **(39)**.

$$La_2CuO_4(s) + CuO(s) \leftrightarrow liquide \qquad \textbf{(39)}$$

Pour résumer, le composé La_2CuO_4 a commencé à fondre vers 1322°C. Le système présent à la fin de la période de chauffe est donc composé d'un liquide et de La_2O_3. En se refroidissant, ce mélange subit une première transformation vers 1315°C pour former des grains de La_2O_3 enrobés de La_2CuO_4 et d'un liquide concentré en CuO. Une deuxième transformation s'effectue vers 1017°C pour former du La_2CuO_4 et du CuO, correspondant à la transformation eutectique.

Nous pouvons observer que les températures des pics endothermiques et exothermiques sont légèrement différentes. Cet écart peut être expliqué par la différence des vitesses de chauffe et de refroidissement. Un retard à la solidification lors du refroidissement peut également traduire un phénomène de surfusion lié au mécanisme de nucléation-croissance du solide formé. Le programme utilisé ne permet donc pas de traduire l'évolution du système dans son état d'équilibre. Cependant, il permet de connaître les températures des paliers eutectique et péritectique.

Les caractéristiques des pics observés lors du chauffage sur les différents mélanges sont rapportées dans le **Tableau 12**. Pour interpréter ces résultats et les associer à différentes

transitions, nous nous sommes basés sur les diagrammes déjà publiés [Skakle1994, Vanderah1997] que nous avons présentés dans le premier chapitre.

Tableau 12. Température de début de transformation des pics endothermiques observés par ATD lors du chauffage des mélanges La_2O_3-CuO.

Composition du mélange (%molaire de CuO)	Température des pics endothermiques (°C)		
	$T_{endo}(1)$	$T_{endo}(2)$	$T_{endo}(3)$
50%			1322
54%	1021	1036	1325
58%	1021	1036	1324
62%	1019	1035	1329
66%	1020	1037	1325
70%	1021	1039	1327
72%	1021	1041	1326
73%	1021	1042	1330
74%	1021	1043	
75%	1021	1044	
80%	1021	1046	
100%		1034	

Comme nous pouvons le constater, il peut exister jusqu'à trois pics endothermiques. Le pic dont la température est la plus élevée ($T_{endo}(3)$) , soit environ 1326°C, correspond donc à la température de décomposition du composé La_2CuO_4. Ce pic est présent jusqu'au mélange composé de 73% molaire de CuO. Cette gamme de composition, allant de 50% à 73% molaire de CuO se situe dans le domaine d'existence du palier péritectique du diagramme, avec, à 73%, le point péritectique.

L'analyse thermique de CuO pur ne montre qu'un seul pic, très large, dont la $T_{endo}(2)$ est de 1034°C. D'après la littérature, ce pic correspond à la transformation du CuO(s) en Cu_2O(s). Cette transformation intervient donc à une température légèrement supérieure à celle du palier eutectique (1017°C) déterminée précédemment à partir de la courbe de refroidissement de La_2CuO_4.

Pour les compositions intermédiaires entre La_2CuO_4 et CuO, nous observons deux pics distincts entre 1021 et 1046°C. L'un de ceux-ci doit correspondre au palier eutectique, l'autre

implique une autre transformation. Les deux diagrammes publiés [Skakle1994, Vanderah1997] situent le palier eutectique à 1025°C. Cette température est légèrement supérieure à celle (1017°C) que nous avons déterminée lors du refroidissement rapide de La_2CuO_4, donc dans des conditions pouvant conduire à une valeur sous-estimée. Il semble donc très probable que le pic observé à 1021°C doive être associée au palier eutectique.

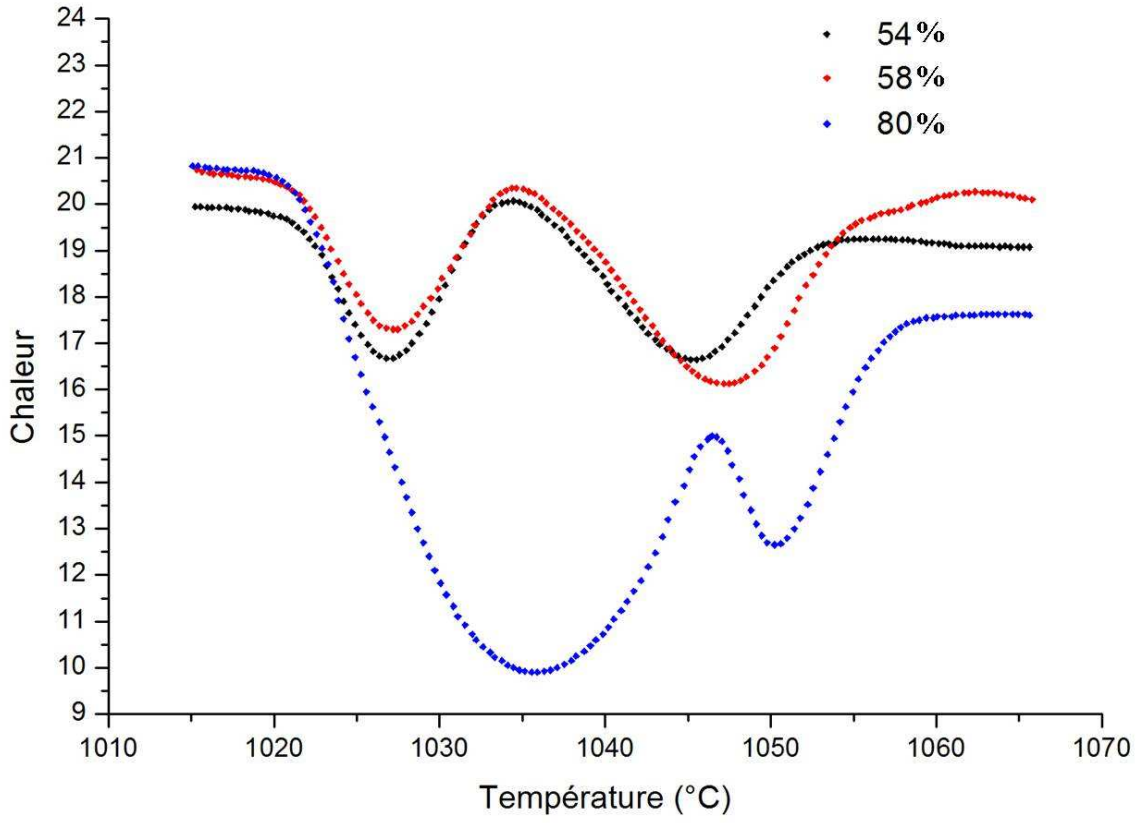


Figure 66. Évolution de la largeur des pics endothermiques pour quelques compositions.

Le deuxième pic est observé à des températures qui augmentent légèrement avec la teneur en CuO du mélange. Comme le montre la **Figure 66**, cette augmentation pourrait n'être qu'apparente en étant dû à une séparation insuffisante entre ce pic et celui associé à la transformation précédente qui est de plus en plus large. L'origine de ce pic ne peut être déterminée à partir de la courbe d'ATD seule. Deux hypothèses peuvent être envisagées. D'une part, par analogie avec l'analyse effectuée sur l'oxyde de cuivre pure, une réduction du cuivre (II), d'autre part la décomposition d'une phase intermédiaire $La_2Cu_2O_5$ dont l'existence entre 1002 et 1035°C a été montrée par Skakle et al. [Skakle1994]. D'après Cava et al. [Cava1991] cette phase serait métastable et pourrait se former suivant la réaction **(40)**.

$$La_2O_3(s) + 2CuO(s) \leftrightarrow La_2Cu_2O_5(s) \quad \textbf{(40)}$$

Dans les conditions de chauffe d'une ATD, la formation de cette phase par réaction à l'état solide semble difficile. Dans nos expériences, elle s'effectuerait selon l'équation **(41)**, sa décomposition péritectique s'effectuant selon l'équation **(42)**.

$$La_2CuO_4(s) + CuO(s) \leftrightarrow La_2Cu_2O_5(s) \quad \textbf{(41)}$$

$$La_2Cu_2O_5(s) \leftrightarrow La_2CuO_4(s) + liquide \quad \textbf{(42)}$$

Pour les croissances cristallines envisagées, le point le plus important est la détermination de la composition du point péritectique, nous pouvons estimer qu'il correspond à un mélange composé de 73% molaire de CuO et 27% molaire de La_2O_3. Cette valeur est intermédiaire entre celle rapportée par Qiao, environ 60 mol % de CuO, et celle rapportée par Skakle, environ 88 mol% de CuO. La pastille solvante devrait donc contenir au moins 73% molaire de CuO. Cependant, d'après les études réalisées par Tanaka et al [Tanaka1989b], la composition optimale pour faire croître un cristal serait de 78% molaire. Nous avons opté pour notre part pour une pastille constituée d'un mélange de 80% molaire de CuO et de 20% molaire de La_2O_3.

IV.2. Croissances cristallines.

IV.2.1. Préparation des croissances.

IV.2.1.1. Le barreau d'alimentation et le support.

La préparation des barreaux d'alimentation est réalisée par réaction à l'état solide. Le mode opératoire est très similaire à celui décrit au chapitre précédent. Contrairement aux pastilles, la conception d'un barreau d'alimentation nécessite beaucoup de matière. 20 g de poudre, utile à la conception de deux barreaux, sont préparés à partir d'un mélange équimolaire de La_2O_3 et de CuO pour le composé La_2CuO_4. Pour les solutions solides

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$, du $Sr(CO)_3$ est introduit, ainsi que du Nd_2O_3 pour $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$, dans les proportions adéquates en substitution de La_2O_3. Les deux premiers traitements sont identiques (950°C pendant 24 h et 1050°C pendant 48 h). Après ce deuxième traitement, la poudre est mise en forme de barreau cylindrique à l'aide d'un tube en caoutchouc de 6 mm de diamètre. Le tube est ensuite compressé sous 2500 bars dans une presse isostatique. Le barreau cylindrique ainsi obtenu est alors fritté pendant 48 h à 1200°C pour La_2CuO_4 et $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ tandis que la température de frittage est de 1150°C pour les solutions solides dopées au néodyme. Après frittage, les barreaux d'alimentation mesurent environ 75 mm de longueur pour un diamètre de 5 mm. Une anse fabriquée à partir d'un fil de Nikrothal 80 (un alliage constitué à 80 % de nickel et à 20 % de chrome) est fixée à une extrémité du cylindre, permettant ainsi d'accrocher le barreau d'alimentation à la canne supérieure du four à image.

Un morceau du barreau d'alimentation est coupé pour servir de support à la croissance.

IV.2.1.2. La pastille solvante.

La fusion de ces composés n'étant pas congruente, une pastille solvante est nécessaire au bon déroulement de la cristallogenèse. Un mélange de poudre, dont la composition sera donnée pour chaque expérience, est broyé dans un mortier en agate et mise sous forme de pastille. Un premier traitement thermique de 24 h à 950°C est alors effectué. La pastille est ensuite broyée et mélangée de nouveau. Comme pour la formation du barreau d'alimentation, la poudre obtenue est alors mise sous forme de barreau cylindrique. Ce barreau est ensuite fritté à 950°C pendant 48 h. La température du frittage est relativement faible, pour ne pas provoquer la fusion de l'oxyde de cuivre présent en excès dans le mélange.

Une tranche de ce cylindre est utilisée comme pastille solvante et est positionnée sur le support polycristallin. Sa taille correspond au volume de la zone liquide, soit environ 3,5 mm d'épaisseur pour 6 mm de diamètre.

IV.2.2. Résultat des croissances.

Toutes les croissances qui vont être présentées dans cette partie ont été réalisées en présence d'une atmosphère de 2 bars d'oxygène. La vitesse de déplacement des miroirs, et

donc de croissance est fixée à 1 mm/h. La vitesse de rotation de la canne inférieure (où croît le solide cristallisé) est de 10 tours par minutes, tandis que celle du barreau d'alimentation (la canne supérieure) est de 14 tours par minutes. Le **Tableau 13** récapitule les conditions de croissance qui diffèrent pour chaque expérience. La taille du solide cristallisé obtenu est également indiquée. La translation du barreau d'alimentation est effectuée dans le même sens que celle des miroirs pour éviter qu'un apport excessif de matière ne provoque un élargissement de la zone liquide. La vitesse de translation et la puissance des lampes sont celles ayant permis d'obtenir un état stable de cette zone.

La stabilité de la zone solvante a une grande importance sur la forme du solide cristallisé. La **Figure 67** montre un exemple de solide cristallisé obtenu lorsque la zone liquide a été instable durant toute la croissance. Son diamètre varie en permanence, et est une conséquence des nombreux changements de paramètres (modification de la puissance des lampes, changement d'apport dans la zone liquide) nécessaires à la conservation de la zone liquide.

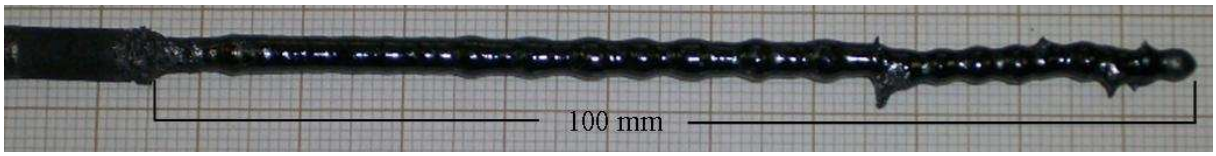


Figure 67. Solide cristallisé de la solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ obtenu selon les conditions de croissance LSCO-1.

En revanche, la **Figure 68** montre un solide cristallisé dont la zone liquide a été stabilisée après une dizaine d'heures de croissance. Dans ce cas, une fois la zone liquide stable, aucune modification de paramètres n'a été nécessaire et le diamètre ne varie pas. Cette situation favorise l'apparition d'un monocristal.

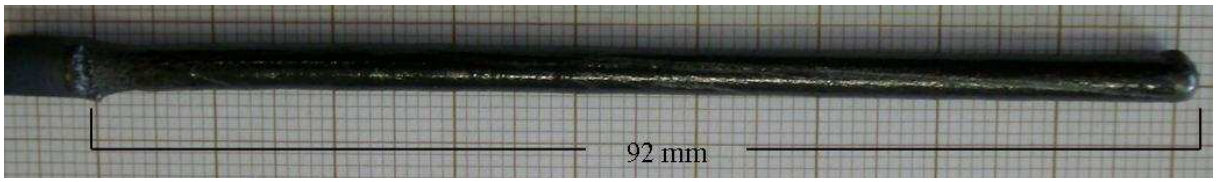


Figure 68. Solide cristallisé de la solution solide $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ obtenu selon les conditions de croissance LNSCO-2.

Tableau 13. Paramètres des croissances cristallines. LCO correspond au composé La_2CuO_4, LSCO, à $La_{1,875}Sr_{0,125}CuO_4$, LNS_xCO à $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ (Si x non précisé, alors x = 0,125).

Composition du barreau d'alimentation (Nom)	Pastille solvante			Vitesse de Translation du barreau d'alimentation (mm/h)	Puissance totale des lampes (W)	Taille du solide cristallisé (mm)
	Composition molaire (%mol) La_2O_3 / Nd_2O_3 / SrO / CuO	Ratio La / Nd / Sr	Masse (mg)			
LCO	20 / 0 / 0 / 80	2 / 0 / 0	260	0,3	536	60
LSCO-1	20 / 0 / 0 / 80	2 / 0 / 0	330,6	Instable	Instable	100
LSCO-2	19,5 / 0 / 0,5 / 80	1,97 / 0 / 0,03	362,2	0,3	578	94
LSCO-3	15 / 0 / 5 / 80	1,71 / 0 / 0,29	290,5	0,32	587	70
LNSCO-1	11,6 / 3,4 / 5 / 80	1,31 / 0,4 / 0,29	261,1	0,32	565	69
LNSCO-2	11,6 / 3,4 / 5 / 80	1,31 / 0,4 / 0,29	258,1	0,32	575	92
LNSCO-3	13,7 / 3,7 / 2,6 / 80	1,47 / 0,4 / 0,13	239,5	0,39	610	90
$LNS_{0,133}CO$	13,7 / 3,7 / 2,6 / 80	1,47 / 0,4 / 0,13	266,3	0,35	597	102
$LNS_{0,08}CO$-1	13,7 / 3,7 / 2,6 / 80	1,47 / 0,4 / 0,13	270,5	0,3	590	84
$LNS_{0,08}CO$-2	13,7 / 3,7 / 2,6 / 80	1,47 / 0,4 / 0,13	280,9	0,3	593	81

Tableau 14. Nombres de domaines dans les tranches cristallines des différents solides cristallisés, et résultats des analyses élémentaires par microsonde. (n.d. signifie que la valeur n'est pas déterminée)

Nom (taille (mm))	Tranche (mm)	Nombre de domaine	Composition du solide cristallisé			
			La	Nd	Sr	Cu
LCO (60)	50	1	2,00 (1)	0	0	1,01 (1)
LSCO-1 (100)	43	3	1,89 (1)	0	0,11 (1)	1,00 (2)
	82	2	1,89 (1)	0	0,11 (1)	0,99 (2)
LSCO-2 (94)	17	6	1,89 (1)	0	0,11 (1)	0,99 (2)
	49	1	1,89 (1)	0	0,11 (1)	0,99 (1)
	89	1+1	1,88 (1)	0	0,12 (1)	1,00 (1)
LSCO-3 (70)	25	2	1,84 (1)	0	0,16 (1)	0,97 (2)
	42	1	1,82 (1)	0	0,18 (1)	0,97 (2)
	64	1	1,81 (1)	0	0,19 (1)	0,98 (1)
LNSCO-1 (69)	14	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	43	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	61	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LNSCO-2 (92)	47	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	80	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LNSCO-3 (90)	30	6	1,46 (2)	0,42 (1)	0,11 (1)	0,99 (1)
	60	3	1,48 (1)	0,41 (1)	0,11 (1)	0,99 (2)
	76	1	1,47 (1)	0,41 (1)	0,12 (1)	0,99 (2)
$LNS_{0,133}CO$ (102)	14	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	44	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	93	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$LNS_{0,08}CO$-1 (84)	25	8	1,52 (1)	0,41 (1)	0,07 (1)	1,00 (2)
	52	4	1,53 (2)	0,40 (1)	0,07 (1)	0,98 (2)
	75	2	1,52 (1)	0,41 (1)	0,07 (1)	0,99 (2)
$LNS_{0,08}CO$-2 (81)	15	3	1,53 (1)	0,40 (1)	0,07 (1)	0,99 (1)
	40	1	1,53 (2)	0,39 (1)	0,07 (1)	1,00 (1)
	70	1	1,52 (1)	0,40 (1)	0,08 (1)	1,00 (1)

Tableau 15. Paramètres de maille des tranches cristallines et leur température critique. Les paramètres de mailles sont donnés avec une incertitude de ±0,0003 Å. (n.d. signifie que la valeur n'est pas déterminée)

Nom	Tranche (mm)	T_C (K)	Paramètres de maille (Å)			
			a	b	c	V
LCO (60)	50	n.d.	5,3589	5,4043	13,1575	381,056
LSCO-1 (100)	43	30,8	3,7799	5,3456	13,2235	377,882
	82	31,0	3,7798	5,3455	13,2259	377,925
LSCO-2 (94)	17	31,4	3,7800	5,3457	13,2240	377,896
	49	31,9	3,7785	5,3436	13,2244	377,599
	89	33,5	3,7787	5,3439	13,2254	377,641
LSCO-3 (70)	25	31,2	3,7797	5,3453	13,2233	377,811
	42	32,1	3,7791	5,3445	13,2259	377,783
	64	34,7	3,7786	5,3438	13,2262	377,684
LNSCO-1 (69)	14	n.d.	5,3289	5,3616	13,1303	375,143
	43	4,1	5,3283	5,3607	13,1353	375,110
	61	n.d.	5,3282	5,3594	13,1351	375,012
LNSCO-2 (92)	47	4,2	5,3277	5,3604	13,1350	375,117
	80	4,3	5,3276	5,3598	13,1362	375,097
LNSCO-3 (90)	30	4,6	5,3280	5,3613	13,1361	375,230
	60	4,6	5,3278	5,3590	13,1382	375,112
	76	4,8	5,3278	5,3583	13,1376	375,063
$LNS_{0,133}CO$ (102)	14	< 2	5,3302	5,3640	13,1320	375,460
	44	< 2	5,3283	5,3582	13,1385	375,092
	93	< 2	5,3281	5,3580	13,1346	374,977
$LNS_{0,08}CO$-1 (84)	25	8,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	52	8,5	5,3315	5,3819	13,1113	376,202
	75	8,5	5,3316	5,3819	13,1103	376,180
$LNS_{0,08}CO$-2 (81)	15	7,6	5,3314	5,3830	13,1075	376,185
	40	7,8	5,3322	5,3823	13,1123	376,308
	70	7,5	5,3318	5,3821	13,1119	376,266

Dans plusieurs zones de chaque solide cristallin synthétisé, des tranches de 5 mm d'épaisseur sont prélevées, puis découpées en deux tranches plus fines. La première tranche fine est polie afin d'être observée au microscope à lumière polarisée et est utilisée pour l'analyse élémentaire par microsonde. C'est également sur ce morceau que la direction de croissance est étudiée par la diffraction des rayons X par la méthode de LAUE. La seconde tranche fine est broyée sous forme d'une poudre homogène, puis utilisée pour l'analyse des propriétés magnétiques et la diffraction des rayons X. Ces résultats sont résumés dans le **Tableau 14** pour la première tranche et le **Tableau 15** pour la seconde.

Par la suite, la nomenclature complète sera sous la forme Nom_Position(Tranche). Par exemple, pour la tranche de la solution solide préparée à partir des conditions LSCO-2 située à 17 mm, elle sera référenciée « LSCO-2_17 ».

Il faut aussi préciser qu'après toutes les croissances, de la poudre cuivrée a été observée sur les parois internes du tube en quartz. Une analyse succincte par diffraction des rayons X a confirmé la présence d'oxyde de cuivre. Ceci est bien en accord avec la bibliographie. [Tanaka1989a]

IV.2.3. Identification des phases dans les solides cristallisés.

Les solides cristallisés ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre. La **Figure 69** représente un diffractogramme caractéristique des solutions solides de composition LSCO. En revanche, tous les solides cristallisés de composition LCO et LNSCO ont des diffractogrammes analogues à celui représenté sur la **Figure 70**. Aucune trace d'impureté n'est décelée sur tous les diffractogrammes observés. D'après l'identification des phases les solides cristallisés sont bien composés des solutions solides désirées.

Après comparaison entre les diffractogrammes ci-dessous et ceux obtenus pour les céramiques (Chapitre III), plusieurs informations peuvent être retenues. Les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ cristallisent sous leur forme quadratique. La teneur en strontium attendue est donc supérieure à 0,10. En revanche, les solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ cristallise sous leur forme orthorhombique. En effet, le diffractogramme montre un dédoublement de certains pics, caractéristique de cette structure. La teneur en strontium attendue dans ces solides cristallisés est donc inférieure à 0,20.

Les conditions de croissances utilisées ont donc bien permis de synthétiser des solides cristallisés du composé La_2CuO_4, ainsi que des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et

$La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. Avant que leur composition ne soit discutée dans une partie ultérieure, l'étude de la qualité cristalline de ces solides va être présentée.

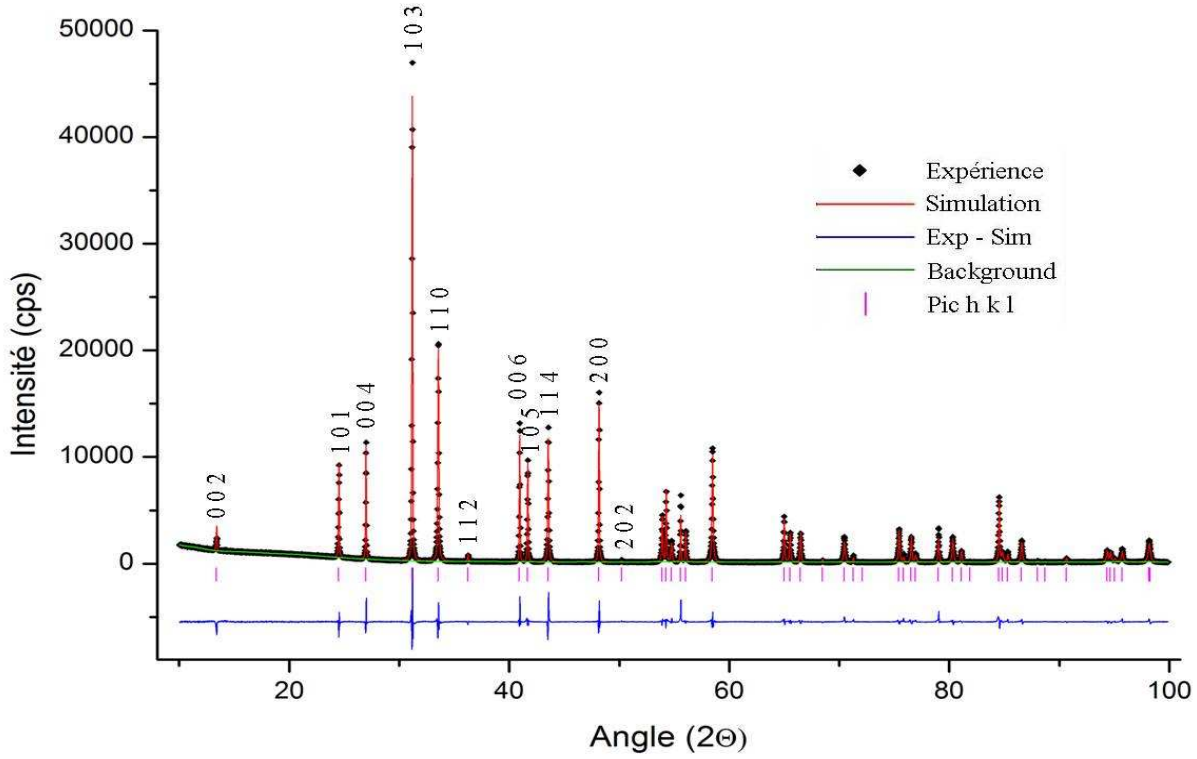


Figure 69. Diffractogramme du solide cristallisé LSCO-3_64.

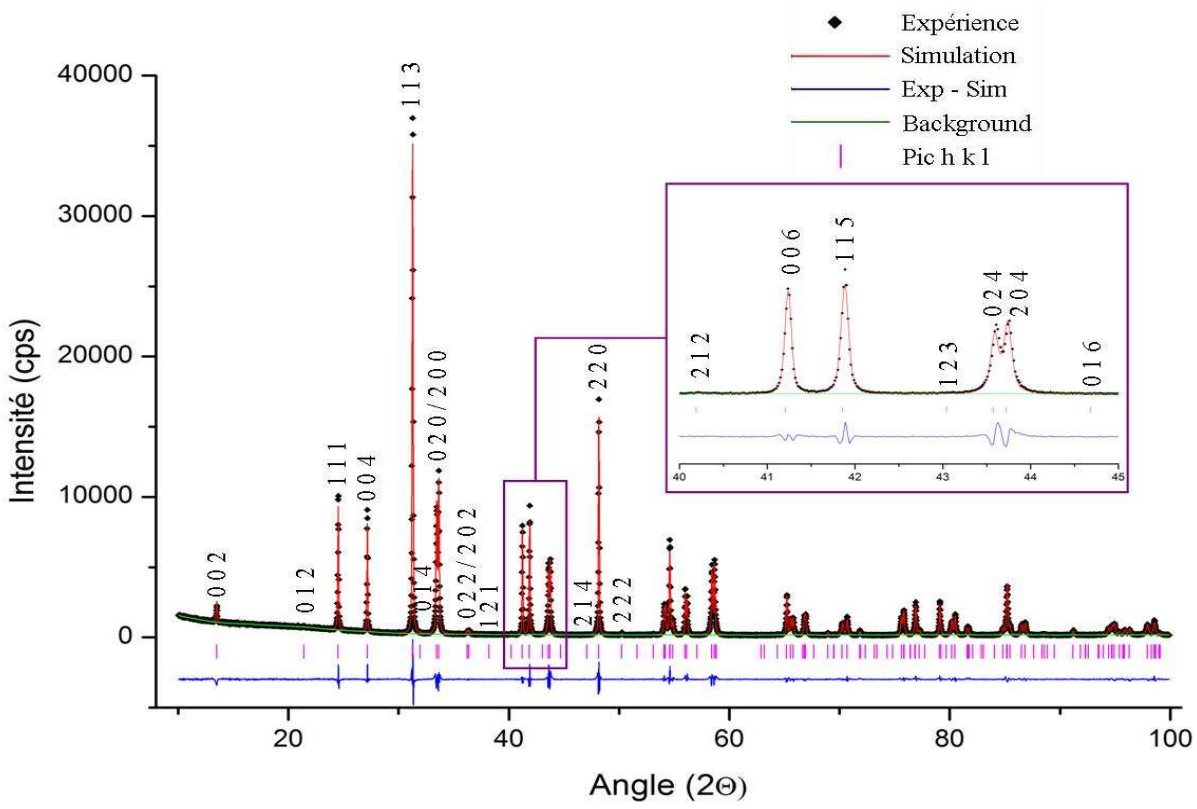


Figure 70. Diffractogramme du solide cristallisé $LNS_{0,133}CO_93$.

IV.2.4. Qualité cristalline des solides cristallisés.

IV.2.4.1. Exemples de résultats obtenus.

La qualité cristalline des solides cristallisés a été vérifiée à l'aide d'un microscope à lumière polarisée. Le nombre de domaines indiqué dans le **Tableau 14** est défini à partir de ces observations. La **Figure 71** montre un exemple de ce qu'il est possible d'observer à travers un microscope à lumière polarisée pour deux tranches cristallines différentes. La première image (LNSCO-1_43) est un exemple où deux domaines sont facilement discernables, grâce au contraste coloré. Ces deux domaines possèdent donc une orientation cristalline différente. En revanche, la deuxième image ($LNS_{0,133}CO$_93) est composé d'une seule couleur sur la totalité de la surface de la pastille. Un grandissement plus important permet de vérifier qu'il n'existe aucun contraste. La tranche est alors considérée comme étant effectivement composée d'un seul domaine.

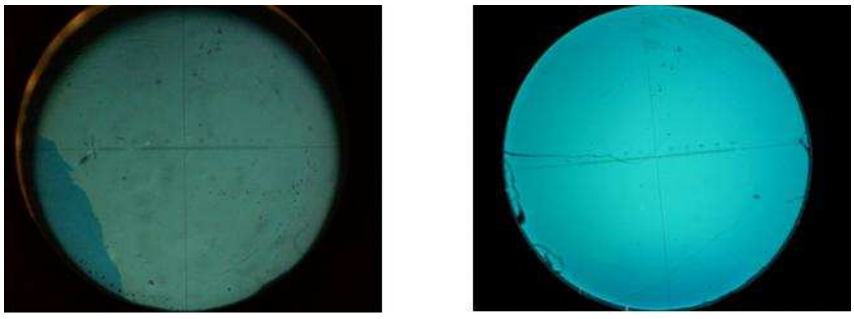


Figure 71. Observation de tranches cristallines à l'aide d'un microscope à lumière polarisée.

Cette analyse est couplée à la diffraction des rayons X par la méthode de Laue. Un cliché de Laue est propre à chaque domaine. Dans le cas des échantillons considérés comme mono-domaine après l'analyse précédente, plusieurs clichés sont enregistrés en balayant la surface. C'est uniquement lorsque tous les clichés de Laue obtenus sont superposables que la tranche est considérée comme monocristalline. La **Figure 72** est un exemple du couplage effectué entre l'analyse au microscope à lumière polarisée et de la diffraction des rayons X par la méthode de Laue.

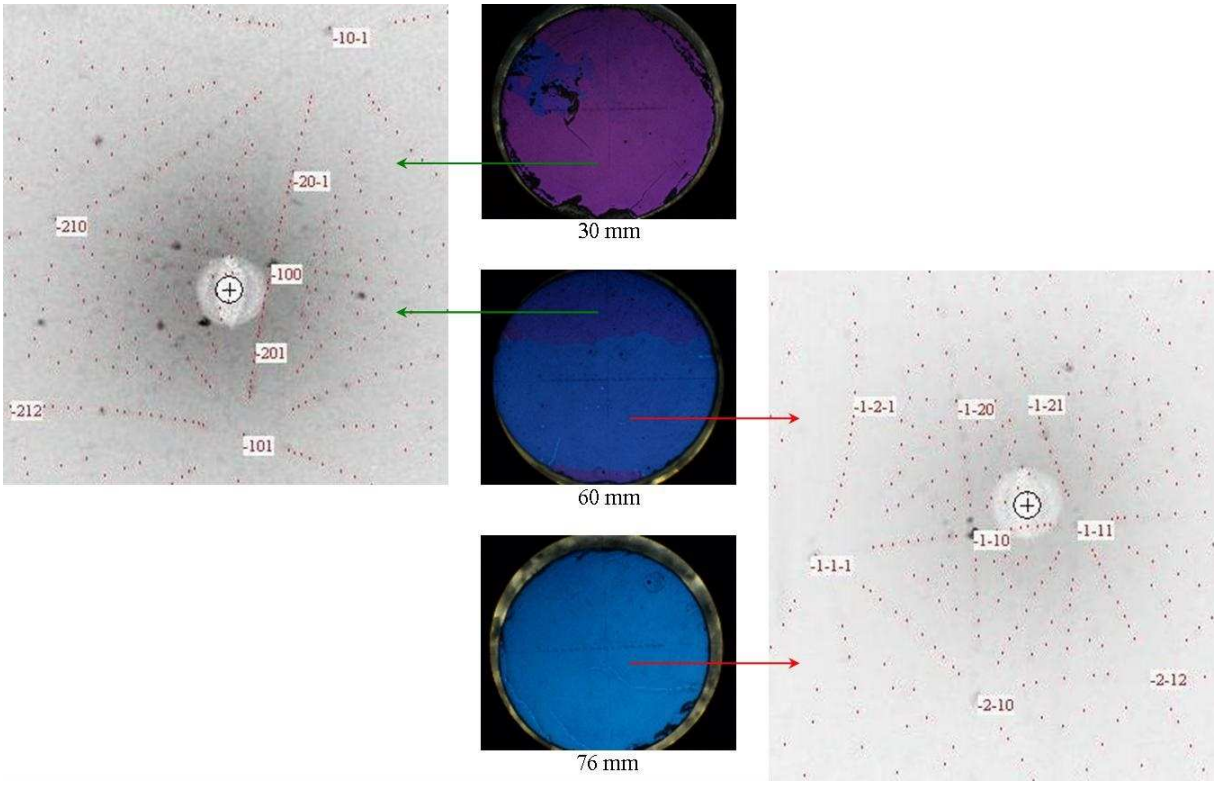


Figure 72. Évolution de l'orientation cristalline des cristallites dans le solide cristallisé LNSCO-3.

Ce couplage de méthodes d'analyse permet de suivre l'évolution du nombre et de la taille des cristallites le long de la croissance. Ainsi, pour la solution solide LNSCO-3, le solide cristallisé est initialement composé de plusieurs cristallites. Après 30 mm de croissance 6 cristallites sont présentes.

D'après le cliché de Laue, l'une de ces cristallites possède une direction de croissance proche de [1 0 0]. Le montage du dispositif d'analyse ne garantit pas un alignement parfait entre la source et la direction de croissance du solide cristallisé. La tache de diffraction de ce plan est décalée horizontalement d'un angle de 4° et d'un angle vertical de 6° par rapport à l'axe de la source. Il n'est donc pas aberrant de considérer l'axe cristallographique **a** comme direction de croissance de cette cristallite.

À 60 mm, le solide cristallisé est composé de 3 cristallites. L'analyse par la méthode de LAUE montre que la direction de croissance de la cristallite placée dans la partie supérieure de la tranche est identique à celle identifiée précédemment. Il est fort probable qu'il s'agisse de la même cristallite. Cependant, elle n'est pas majoritaire. En effet, une deuxième cristallite occupe la plus grande partie de la surface. Celle-ci possède une orientation cristalline différente. Le cliché de LAUE montre que les plans $(\bar{1}\,\bar{1}\,0)$ (déviation horizontale de 4° et verticale de 7°) et $(\bar{1}\,\bar{1}\,1)$ (déviation horizontale de 3° et verticale de 8°)

donnent des taches de diffraction proches du centre. Il n'est donc pas possible de définir une direction préférentielle avec cet unique cliché. Cependant, avec l'aide d'autres clichés, la direction [1 1 0] est privilégiée. La dernière cristallite étant très petite, elle n'a pas été analysée.

Sur la dernière tranche cristalline, la seule cristallite présente possède la même direction de croissance que la cristallite majoritaire de la tranche précédente. Les conditions de croissances LNSCO-3 ont donc permis de favoriser l'émergence et la croissance d'une cristallite dont la direction de croissance correspond à la perpendiculaire au plan cristallographique $(\bar{1}\,\bar{1}0)$.

IV.2.4.2. Évolution de la qualité cristalline dans le solide cristallisé.

L'évolution du nombre de cristallites le long du solide cristallisé est répertoriée dans le **Tableau 14**. Le nombre de cristallites a généralement tendance à diminuer le long du solide cristallisé. Une exception concerne la composition LSCO-2 où deux cristallites de même orientation sont présentes. Lors de la découpe, une cristallite d'une vingtaine de millimètres de long, s'élargissant vers la fin s'est détachée du solide cristallisé. Le solide cristallin montre un léger rétrécissement du diamètre vers 73 mm avant de ré-augmenter. Après vérification, les deux cristallites présentent la même orientation. Un clivage dû à une contrainte mécanique peut être à l'origine de la cassure du solide cristallisé. La stabilité de la croissance et la qualité du cristal formé dépendent de différents ajustements effectués par l'expérimentateur pendant la croissance mais également de la composition de la zone solvante. Ainsi, pour le composé La_2CuO_4, une pastille solvante composée à 80% molaire de CuO et 20% molaire de La_2O_3 permet d'obtenir, dans les conditions décrites précédemment, une zone liquide stable, ainsi qu'un monocristal. En revanche, l'utilisation de ce même type de pastille solvante pour la croissance du composé $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ conduit à une zone liquide instable, empêchant l'obtention d'un état stationnaire, et résultant à un solide cristallisé composé de plusieurs cristallites.

L'ajout de strontium dans la pastille solvante, même en faible quantité (0,5%), permet l'obtention d'une zone liquide stable après quelques heures, et ultérieurement, d'un monocristal. Le temps que met le système à arriver à un état monocristalin est aussi un critère important. Ce temps est de l'ordre de 49h, pour LSCO-2 et de 42h pour LSCO-3. L'ajout de

strontium a une réelle influence sur le déroulement de la croissance, mais sa teneur ne semble pas être importante pour la qualité cristalline.

Dans le cas des solutions solides doublements dopés, du néodyme a été ajouté à la pastille solvante. Pour les compositions LNSCO-1 et LNSCO-2, des pastilles solvantes de compositions identiques ont été utilisées avec une teneur en strontium de 5 %mol comme pour la croissance de LSCO-3. Alors que la stabilité de la zone liquide a bien été atteinte, le solide cristallisé ne parvient pas à évoluer assez rapidement pour obtenir un monocristal puisque l'on observe deux domaines en fin de croissance. En revanche, en diminuant la teneur en strontium (LNSCO-3), la zone liquide est stable et le solide cristallisé devient monocristallin. Cet état est malheureusement atteint très tard (76h). Ainsi, alors qu'aucune influence n'a été observée entre la teneur en strontium et l'état monocristallin dans les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, l'ajout de néodyme qui complexifie la composition de la zone liquide rend la cristallisation plus instable. En chargeant trop la pastille solvante en strontium, cette instabilité augmente, ce qui empêche l'émergence rapide d'un monocristal.

Les croissances suivantes ont été effectuées avec des pastilles solvantes de composition identique à celle utilisée pour LNSCO-3. Pour la composition $LNS_{0,133}CO$, l'état monocristallin est présent après 44 mm de croissance. Ce dernier apparaît donc plutôt rapidement. En effet, la première tranche cristalline (14 mm) montre la présence de deux domaines, dont l'un est majoritaire (~80 % de la surface). Ce dernier possède la même orientation que le mono domaine présent par la suite. Les deux croissances effectuées avec des barreaux de composition $LNS_{0,08}CO$ ont donné des résultats différents. La première qui a connu quelques perturbations n'a pas conduit à un solide mono-domaine. En revanche, la seconde est dans cet état après 40 mm de croissance.

D'un point de vue de la qualité cristalline, une pastille solvante composée d'un ratio (La, Nd) / Sr de 1,87 / 0,13, permet la croissance de solides cristallisés mono domaines. Les croissances ayant été réalisées à partir de barreaux de compositions différentes, on peut cependant s'attendre à ce que les cristaux formés aient une composition différente de celles de ces barreaux.

IV.2.4.3. Orientation des cristaux.

Une étude concernant l'orientation des cristallites le long du solide cristallisé a été présentée précédemment (**Figure 72**). Dans cette partie, seule l'orientation des tranches cristallines ne possédant qu'une seule cristallite, révélant une direction de croissance privilégiée, sera étudiée.

Le cas du composé La_2CuO_4 est le plus ambigu. Comme le montre la **Figure 73.a**, la direction de croissance de ce cristal ne serait pas une direction particulière de la maille. Cependant, l'échantillon a pu subir une désorientation lorsqu'il a été positionné sur le goniomètre ou lors de sa découpe.

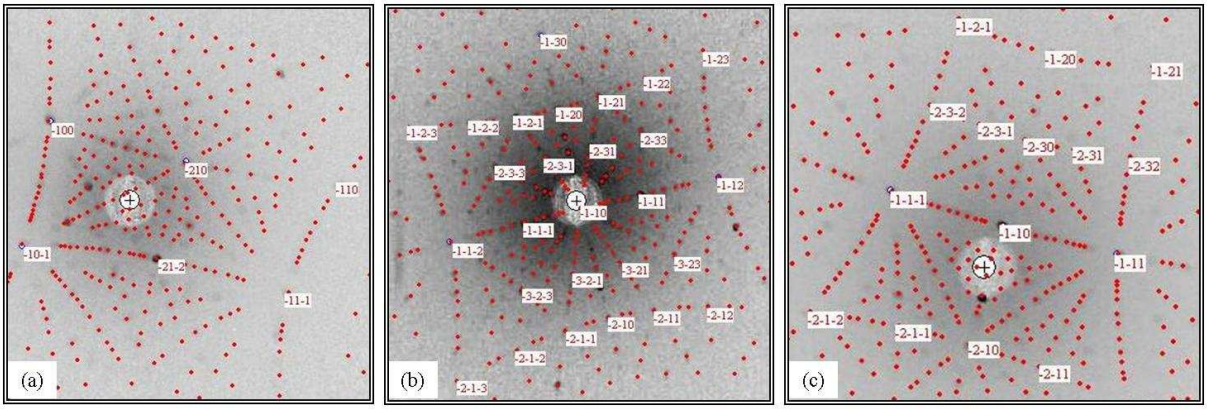


Figure 73. Exemple de cliché de LAUE obtenu sur un cristal de (a) La_2CuO_4 (orthorhombique), (b) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (quadratique), (c) $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ (orthorhombique).

Dans les cristaux des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (x = 0,125), comme le montre la **Figure 73.b**, le plan ($\bar{1}\ \bar{1}\ 0$) diffracte parallèlement au faisceau de rayons X incident. Ce résultat est analogue à celui rapporté dans la littérature pour x = 0,08 où l'axe cristallographique **a** de la structure orthorhombique a été identifié comme étant la direction préférentielle de croissance [Marin1999]. La direction [1 1 0] de la maille quadratique correspond en effet à la direction [1 0 0] de la maille orthorhombique pour ce type de structure.

Les différents monocristaux obtenus pour les compositions LNS_xCO, présentent tous la même orientation préférentielle, celle présentée sur la **Figure 73.c**. Les cristaux élaborés selon ces conditions opératoires possèdent donc la direction [1 1 0] de la maille orthorhombique comme direction de croissance. Ce résultat est donc différent de ceux obtenus

pour les solutions solides dopées seulement au strontium. L'ajout de néodyme modifie donc l'orientation préférentielle des cristallites.

Dans les cas où un mono domaine est présent sur plusieurs tranches cristallines du même solide cristallisé, l'orientation cristalline est identique pour ces tranches. Ceci signifie que ces tranches appartiennent à un même monocristal. Les conditions de croissance des compositions LSCO-3, $LNS_{0,133}CO$ et $LNS_{0,08}CO$-2 ont donc permis la synthèse de monocristaux mesurant quelques centimètres.

IV.2.5. Étude de la composition des solides cristallisés.

La composition des solides cristallisés a été étudiée par plusieurs méthodes. Pour certains échantillons, une analyse par microsonde a été réalisée au service CAMPARIS, localisé à l'Université Pierre et Marie Curie. De plus, des affinements structuraux ont été effectués sur les diffractogrammes obtenus par DRX. Cependant, ces derniers ont été réalisés sur de faibles quantités de poudre. Il n'est donc pas possible d'extraire les informations concernant les positions atomiques. En revanche, les paramètres de maille obtenus peuvent être comparés avec ceux présentés dans le Chapitre III sur les céramiques. Enfin, les températures critiques des solides cristallisés peuvent aussi être comparées à celles des céramiques. Ces 3 informations permettent de préciser la composition réelle des échantillons synthétisés.

IV.2.5.1. Le composé La_2CuO_4.

Plusieurs expériences ont été réalisées pour obtenir un solide cristallisé du composé La_2CuO_4. Celle présentée dans le **Tableau 13** décrit les conditions opératoires ayant mené à une zone liquide stable et un solide cristallisé pouvant être conservé plusieurs jours à l'air, donc ne contenant pas d'oxyde de lanthane. L'observation microscopique révèle la présence d'un seul domaine dans la tranche cristalline située 25 mm après le début de l'opération. La DRX ne montre aucune impureté, et la phase en présence correspond bien au composé La_2CuO_4 dans la phase orthorhombique Bmab. Une analyse plus détaillée donne les paramètres de maille présentés dans le **Tableau 15**. En comparant ces résultats avec ceux de Radaelli [Radaelli1994], l'écart relatif sur les paramètres **a** (0,03%), **b** (0,07%) et **c** (0,02%)

montre que ceux-ci sont très proches. De même les résultats obtenus par l'analyse microsonde montre que la stœchiométrie des cations (rapport La : Cu de 2 : 1) est celle attendue.

IV.2.5.2. Les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$.

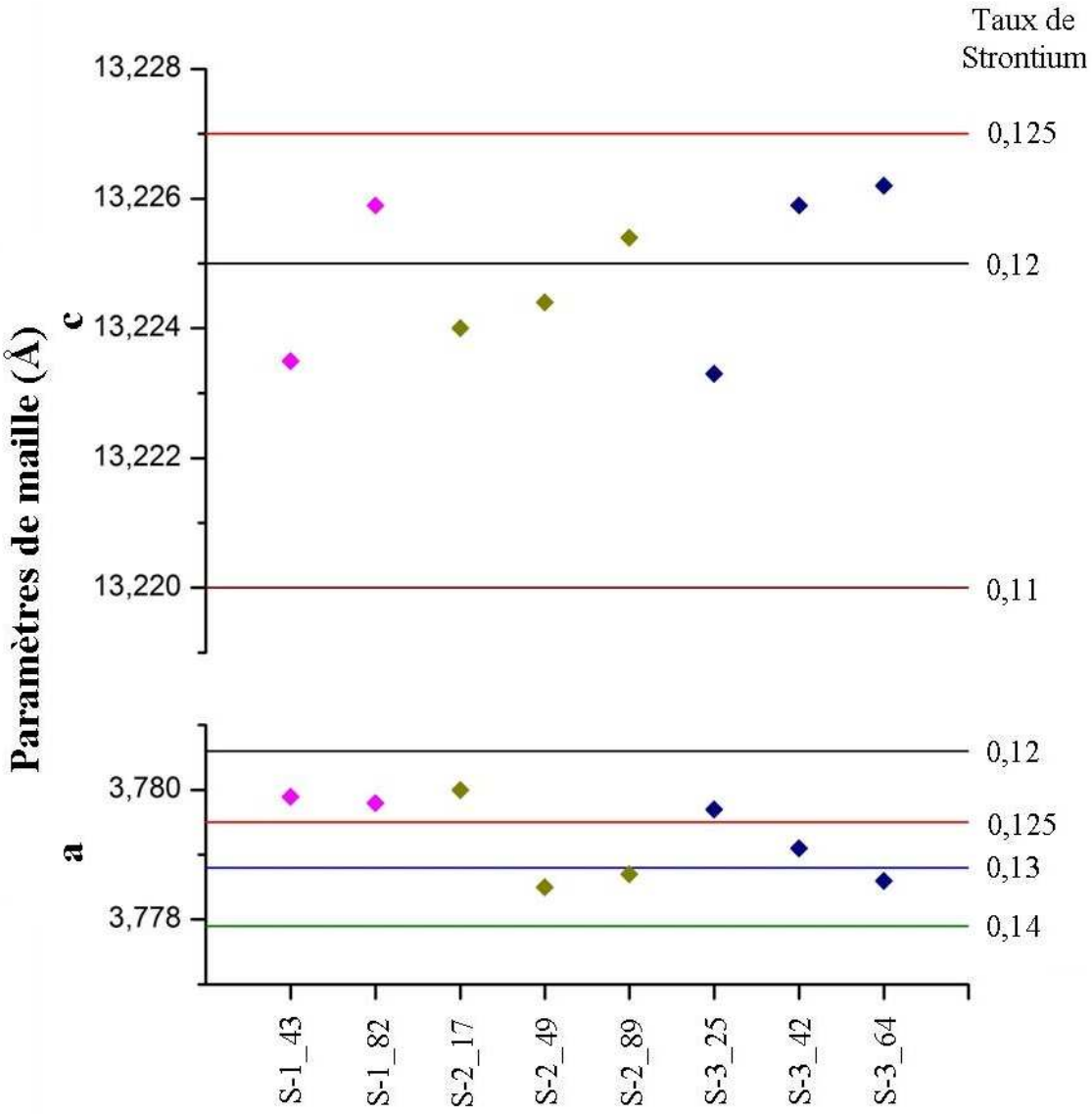


Figure 74. Paramètres de maille des solutions solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Les traits continus correspondent aux paramètres de maille des solutions solides sous forme de céramique (Chapitre III). Chaque losange correspond à une section cristalline et la couleur change pour chaque solide cristallisé. Ces derniers sont annotés S-x_y, en relation avec les notations LSCO-x_y des tableaux précédents.

Pour la croissance de cristaux des solutions solides dérivées de La_2CuO_4, plusieurs compositions de pastilles solvantes ont été utilisées. Des ratios atomiques en strontium de 0 ; 0,03 ; 0,26 et 0,13 sur un total de 2 atomes de (La, Nd, Sr) ont été envisagés. L'évolution des

paramètres de maille des tranches cristallines le long des solides cristallisés est représentée sur la **Figure 74** pour les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et sur la **Figure 75** pour celles dopées au néodyme.

Il a été vu dans la partie précédente qu'une pastille solvante sans strontium ne permettait pas d'obtenir un monocristal de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Cependant, les différentes analyses effectuées sur deux tranches du solide cristallisé LSCO-1 montre des compositions similaires. En effet, l'analyse élémentaire par microsonde indique une teneur en strontium de 0,11 (1) pour les deux prélèvements (**Tableau 14**). Ce résultat est confirmé par l'analyse des propriétés magnétiques (30,8 et 31,0 K), qui correspondent aux T_C observées pour l'anomalie du dôme magnétique, soit pour des teneurs en strontium comprises entre 0,10 et 0,125. Les paramètres de maille indiquent une teneur en strontium entre 0,12 et 0,125, soit légèrement plus élevée que l'analyse élémentaire.

Les conditions de croissance du solide LSCO-1 ont donc permis de synthétiser un solide cristallisé composé de plusieurs cristallites dont la composition peut être estimée proche de $La_{1,89}Sr_{0,11}CuO_4$ en partant d'un barreau de composition $La_{1,875}Sr_{0,125}CuO_4$.

L'ajout d'une faible quantité de strontium (0,5% molaire) dans la pastille a permis en revanche d'obtenir un solide cristallisé constitué d'un unique domaine. L'analyse par microsonde de ce solide cristallisé (LSCO-2) révèle que la teneur en strontium est identique pour les deux premières tranches (x = 0,11), mais que la teneur augmente légèrement pour la dernière (0,12). En revanche, les analyses magnétiques indiquent des T_C plus élevées que celles obtenues pour le solide cristallisé LSCO-1, ce qui impliquerait une teneur en strontium également plus élevée. Il est important de noter que la température critique T_C augmente le long du solide cristallisé, ce qui signifie que la teneur en strontium varie le long du cristal. Ceci implique que la composition de la zone solvante évolue, et que celle-ci est donc chimiquement instable.

Cependant, la courbe montrant l'évolution des T_C en fonction du taux de strontium (**Figure 55**) a montré une hausse brutale de la T_C juste après l'anomalie. Un léger écart de la composition peut donc amener une grande variation de la T_C. Ceci peut être confirmé par les paramètres de maille. Ceux de la 1ère portion sont proches de ceux obtenus pour le solide cristallisé précédent, de même que la T_C. Alors que l'écart entre les paramètres de maille de la 2^{éme} et la 3ème portion est plus faible que celui entre la 1ère et la 2ème, pour sa part ΔT_C (2ème-3ème) est plus grand que ΔT_C (1ère- 2ème). Les compositions des tranches cristallines doivent donc se trouver de part et d'autre de la fin du plateau, c'est-à-dire de x = 0,12.

Le solide cristallisé LSCO-2 apparait donc comme un cristal mono-domaine dont la composition chimique entre 49 et 89 mm évolue légèrement autour de $La_{1,88}Sr_{0,12}CuO_4$.

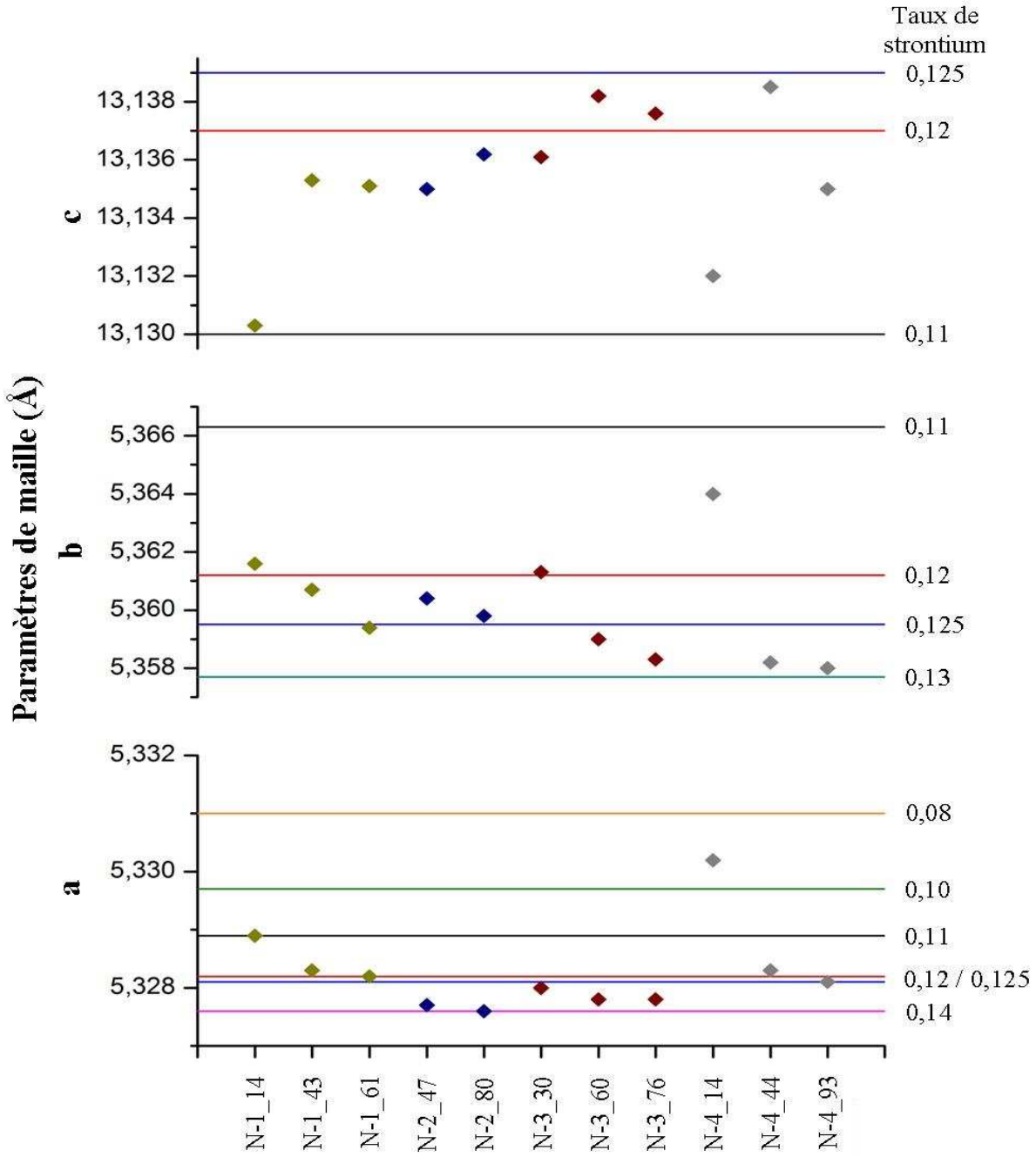


Figure 75. Paramètres de maille des solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. Les traits continus correspondent aux paramètres de maille des solutions solides sous forme de céramique (Chapitre III). Chaque losange correspond à une section cristalline et la couleur change pour chaque solide cristallisé. Ces derniers sont annotés N-x_y, en relation avec les notations LNSCO-x_y des tableaux précédents. La notation N-4_y correspond aux conditions opératoires $LNS_{0,133}CO$.

Une étude effectuée par Kojima and al. [Kojima1997], relie les teneurs en strontium des pastilles solvantes à celles des solides cristallisés. D'après le graphique présenté, un ratio

atomique La / Sr de 1,71 / 0,29, devrait permettre la synthèse d'un cristal dont la composition serait proche de $La_{1,875}Sr_{0,125}CuO_4$. Nous avons utilisé des pastilles solvantes de cette composition pour les croissances de la solution solide LSCO-3 et de celles substituées au néodyme. L'évolution des paramètres de maille des solides cristallisés doublements dopés sont présentés sur la **Figure** 75.

L'analyse élémentaire par microsonde a été effectuée sur les tranches cristallines de LSCO-3 et les résultats sont indiqués dans le **Tableau 14**. Ils montrent une teneur en strontium beaucoup plus importante que celle attendue. Cependant, en comparant avec les autres analyses, ces résultats semblent aberrants. En effet, il semblerait que la teneur en strontium évolue rapidement le long du solide cristallisé (de 0,16 à 0,19). Les T_C de telles concentrations se situent donc sur la partie décroissante du dôme supraconducteur. Les T_C devraient donc diminuer le long de ce cristal. Ce n'est en fait pas le cas, les analyses magnétiques montrent que la T_C à tendance à augmenter (**Tableau 15**), donc que la teneur en strontium est inférieure à 0,15.

Pour LSCO-3, la T_C augmente pour les 3 tranches cristallines étudiées (de 31,2 à 34,7 K), tandis que le paramètre de maille **a** diminue. Ceci implique une augmentation de la teneur en strontium le long du solide cristallisé. La composition $La_{1,875}Sr_{0,125}CuO_4$ est donc bien obtenue dans une partie de ce solide cristallisé. Cependant, la composition de la cristallite présente entre les deux tranches étudiées (42 et 64 mm) évolue, et la teneur en strontium à la fin du solide cristallisé devient supérieure à 0,125. Ceci peut aussi être observé sur les solides cristallisés LNSCO-1 et LNSCO-2. Les T_C observées pour ces deux cristaux sont supérieures à 2 K, mais restent faible (< 5 K). Les compositions de ces tranches sont donc telles que $0,11 < x < 0,12$ ou $0,13 < x < 0,14$.

En corrélant ces informations avec les paramètres de maille, le solide cristallisé LNSCO-2 et les deux derniers fragments de LNSCO-1 ont une teneur en strontium telle que $0,13 < x < 0,14$. La concentration exacte devant être plus proche de 0,13. Pour la tranche cristalline LNSCO-1_14, les paramètres de maille montrent que la concentration en strontium est plus faible, ce que l'absence d'une analyse magnétique empêche de confirmer. Ces conditions expérimentales, ont donc permis de synthétiser un solide cristal de composition proche de $La_{1,47}Nd_{0,4}Sr_{0,13}CuO_4$

Il a été mentionné précédemment que cette composition de pastille solvante ne permettait pas d'obtenir un mono-domaine dans le cas des solutions solides dopées au néodyme. De plus, la teneur en strontium des cristallites en fin de solide cristallisé est également supérieure à celle attendue (plus proche de 0,13 que de 0 ,125).

La teneur en strontium dans la pastille solvante pour les conditions opératoires LNSCO-3 a alors été choisie avec un taux intermédiaire. Il s'agit d'un ratio atomique (La, Nd) / Sr de 1,87 / 0,13. L'analyse élémentaire par microsonde indique une concentration en strontium dans le solide cristallisé de 0,11-0,12. D'après les analyses magnétiques, la température critique des tranches cristalline est également faible, ce qui concorderait avec les analyses élémentaire, c'est à dire $0,11 < x < 0,12$. En revanche, les paramètres de maille semblent montrer une teneur en strontium légèrement plus importante. La concentration en strontium dans le solide cristallisé doit donc être proche de 0,12.

Pour obtenir un monocristal dont la composition se rapproche de $x = 0,125$, une augmentation de la concentration en strontium dans le barreau d'alimentation, avec la même pastille solvante que précédemment a amené à réaliser une croissance à partir de la composition $LNS_{0,133}CO$. Les analyses élémentaires n'ont pas été effectuées, mais aucune trace de supraconductivité n'a été relevée par les analyses des propriétés magnétiques. Ce résultat, comme les paramètres de maille, confirmerait donc une concentration en strontium $0,12 < x < 0,13$. Les paramètres de maille **a** et **b** pour les deux dernières tranches sont très proches. En revanche, le paramètre de maille **c** n'est pas stable, ce qui montre que la pastille solvante n'est pas tout à fait optimale. Ces conditions de croissance ont néanmoins permis de synthétiser un monocristal dont la composition est proche de celle désirée.

La croissance des solides cristallisés de solutions solides $La_{1,52}Nd_{0,4}Sr_{0,08}CuO_4$ a aussi été effectuée à l'aide de pastilles solvantes composées d'un ratio atomique (La, Nd) / Sr de 1,87 / 0,13. Les analyses élémentaires indiquent une teneur en strontium dans le solide cristallisé de 0,07-0,08. Ceci est bien confirmé par les analyses magnétiques, puisque les T_C des tranches cristallines (~ 8,5 K pour $LNS_{0,08}CO$-1 et ~7,6 K pour $LNS_{0,08}CO$-2) sont proches de celle obtenue pour la céramique de composition $La_{1,52}Nd_{0,4}Sr_{0,08}CuO_4$ (8,2 K). De plus, les paramètres de maille conduisent à la même conclusion. L'évolution de ces paramètres est représentée sur la **Figure 76**. Contrairement aux résultats précédents, les paramètres de mailles sur les deux dernières tranches de chaque solide cristallisé sont très proches. Ceci est un signe de la stabilité chimique de la zone. Il a été mentionné que le solide cristallisé $LNS_{0,08}CO$ présente un domaine monocristallin d'au moins 30 mm. Ces conditions de croissance permettent donc la synthèse d'un monocristal de composition chimique $La_{1,52}Nd_{0,4}Sr_{0,08}CuO_4$.

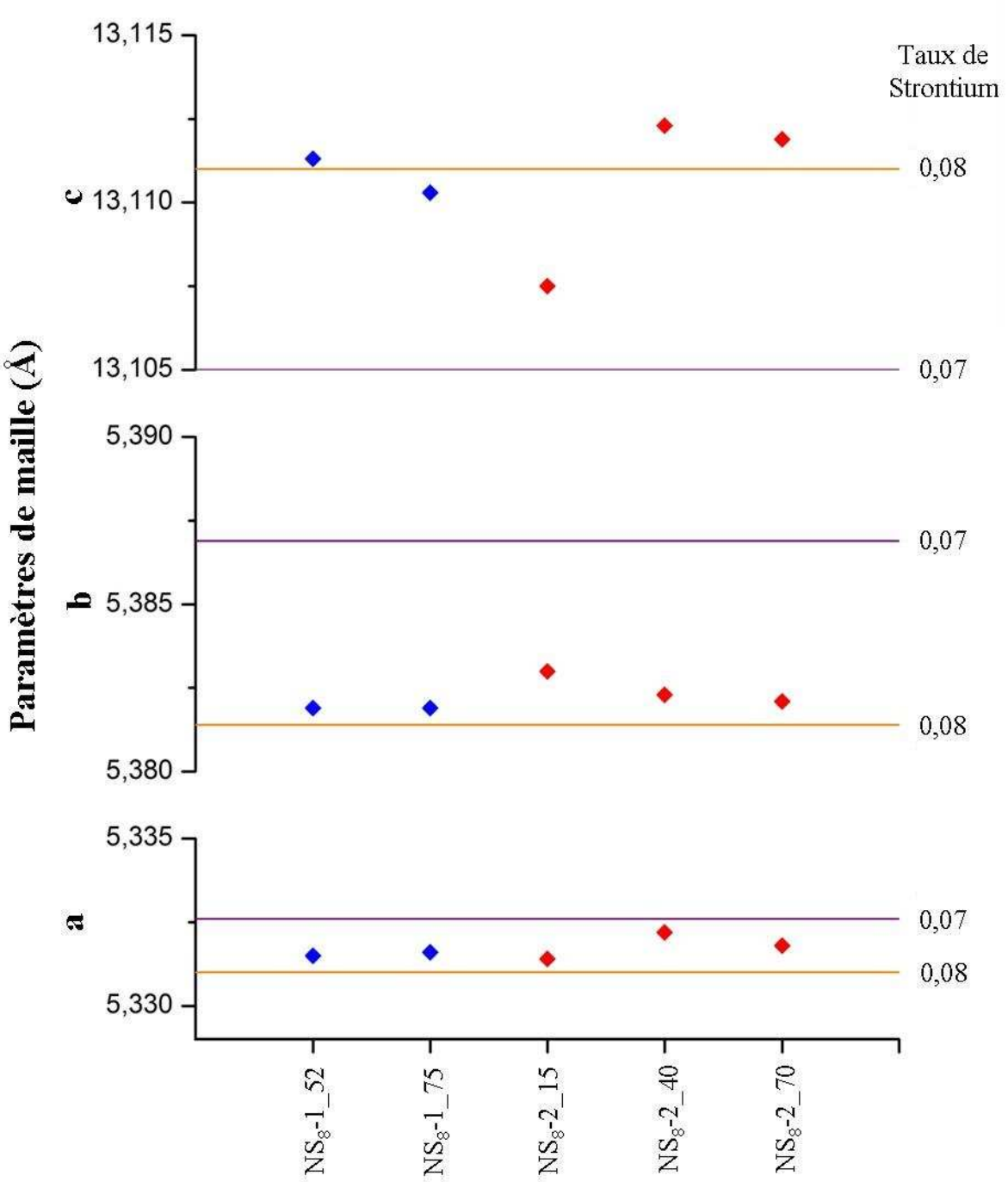


Figure 76. Paramètres de maille des solutions solides $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. Les traits continus correspondent aux paramètres de maille des solutions solides sous forme de céramique (Chapitre III). Chaque losange correspond à une section cristalline et la couleur change pour chaque solide cristallisé. Ces derniers sont notés NS_8-x_y, en relation avec les notations $LNS_{0,08}CO$-x_y des tableaux précédents.

IV.3. Propriétés magnétiques des cristaux.

Dans cette partie, les propriétés magnétiques de certains cristaux synthétisés vont être présentées plus en détail. Les différences observées entre des échantillons polycristallins et monocristallins seront notamment discutées.

IV.3.1. Résultats expérimentaux.

Dans les chapitres précédents l'allure des courbes d'aimantation des céramiques (Chapitre I et III), ainsi que celle d'un échantillon monocristallin (Chapitre I et II) ont déjà été présentées. L'influence de la microstructure de l'échantillon sur les réponses magnétiques va être traitée plus en profondeur dans ce qui suit.

Pour réaliser cette étude, un monocristal d'une solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ dont les caractéristiques ont été décrites précédemment (LSCO-3) a été sélectionné. Cet échantillon provient d'une section de plusieurs millimètres prélevée dans la fin du cristal. Une partie de cette section a été réduite en poudre pour être analysée par DRX. Elle constitue l'échantillon polycristallin. La partie restante de cette section est conservée sous sa forme originelle et constitue donc l'échantillon monocristallin. La composition du polycristal est donc identique à celle du monocristal.

Ces deux échantillons ont été étudiés à l'aide d'un magnétomètre à SQUID, sous un champ magnétique de 100 Oe. La **Figure 77** montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Un programme de type ZFC/FC entre 10 et 40 K a été utilisé pour l'analyse. La susceptibilité magnétique a ensuite été calculée dans le système international d'unité en utilisant l'équation **(43)**. La masse volumique considérée pour le polycristal est la même que celle calculée pour le monocristal, soit $\rho = 7{,}1$ g/cm^3.

$$\mathrm{X} = 4\pi \frac{m_{\exp}\rho}{m_{ech}H} \qquad \textbf{(43)}$$

Où χ est la susceptibilité magnétique de l'échantillon (sans unité), m_{exp} son moment magnétique (emu), ρ sa masse molaire (g/cm^3), m_{ech} sa masse (g) et H, le champ magnétique appliqué (Oe).

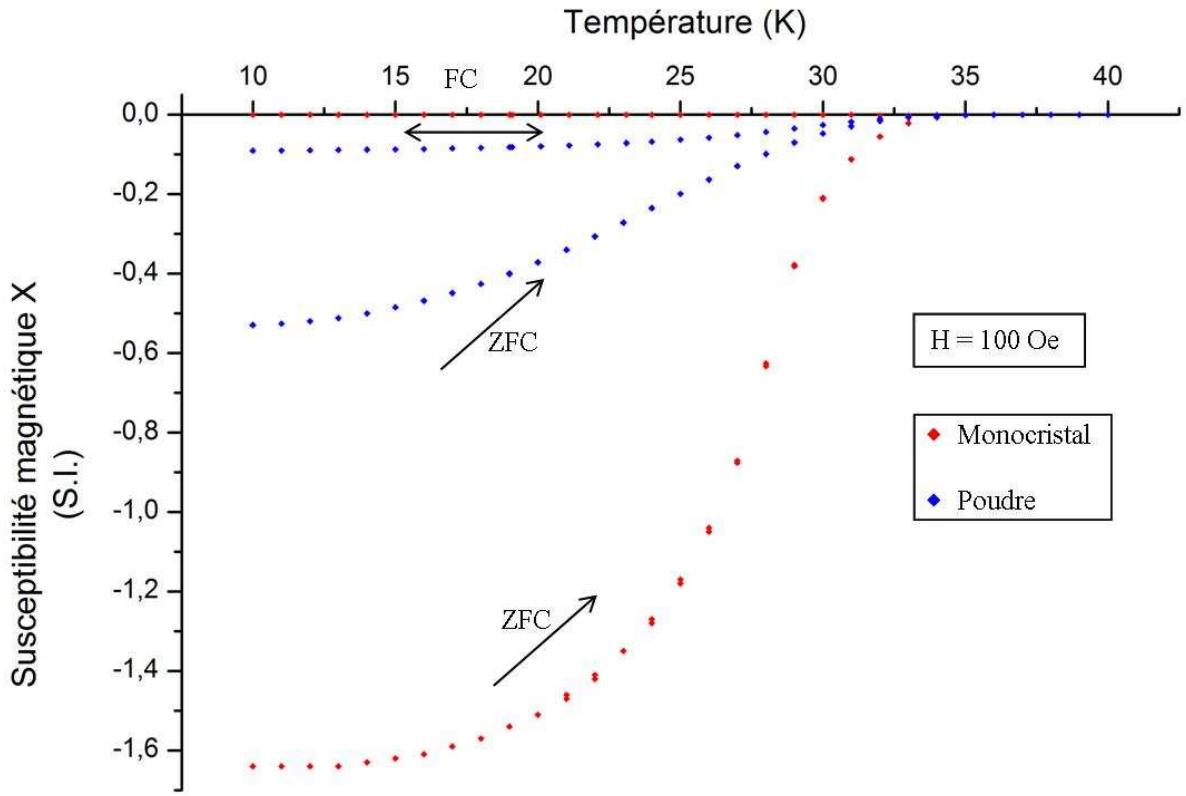


Figure 77. Évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour une solution solide $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ sous forme monocristalline et sous forme de poudre sous un champ magnétique de 100 Oe.

La **Figure 77** montre que les deux échantillons ont des comportements nettement différents et que pour chacun d'entre eux les courbes ZFC et FC diffèrent. Cette observation concorde bien avec les données rapportées dans la littérature (Chapitre I) pour différents cuprates.

La détermination de la température critique est l'information principale recherchée dans cette étude pour ce type de graphique. Dans les deux cas, la T_{Conset} est de 34,7 K. Le caractère monocristallin ou polycristallin de l'échantillon pour une composition fixée n'a donc aucune influence sur la température critique du composé. En revanche, il a une influence sur la susceptibilité magnétique de l'échantillon.

Un résultat est a priori inattendu. En effet, à très basse température, pour l'échantillon monocristallin, nous obtenons $X < -1$, valeur limite de la susceptibilité magnétique du diamagnétisme parfait. Cette anomalie apparente provient d'un calcul de la susceptibilité effectué en divisant l'aimantation de l'échantillon par le champ magnétique produit par le magnétomètre. Ce calcul doit en fait être corrigé en prenant en compte le champ réel H_R vu par l'échantillon qui est la somme du champ appliqué H_A et du champ démagnétisant H_D

résultant de l'aimantation de celui-ci. Le champ magnétique réel H_R est donc décrit par l'équation **(44)** :

$$H_R = H_A - H_D \quad \textbf{(44)}$$

Dans le cas d'un échantillon de forme ellipsoïdale, le champ interne est considéré comme uniforme tout le long de l'échantillon. Le champ magnétique réel peut donc être décrit selon l'équation **(45)** :

$$H_R = H_A - DM \quad \textbf{(45)}$$

Avec D, le facteur de démagnétisation et M l'aimantation de l'échantillon.

Or, dans le cas d'un supra conducteur, le sens de l'aimantation est opposé au champ appliqué (Chapitre I), le champ magnétique réel sera donc plus important que celui appliqué. [Rose-Innes1976]

Pour estimer la susceptibilité magnétique réelle de l'échantillon, celui-ci est assimilé à un ellipsoïde dont le rapport longueur / diamètre est de 0,5. Le facteur démagnétisant est alors de 0,52 [Rose-Innes1976] et la susceptibilité magnétique résultante à 10 K vaut donc -0,89. Cette valeur légèrement supérieure à -1 montre que l'échantillon ne présente pas un diamagnétisme parfait, le cristal est dans un état mixte ce qui indique que le champ réel H_R est compris entre les champs critiques H_{C1} et H_{C2}.

La susceptibilité calculée pour la poudre devrait également être corrigée des effets du champ démagnétisant. Celui-ci ne peut être estimé en raison de la microstructure complexe de la poudre mais comme dans le cas du monocristal il conduit à un champ réel supérieur au champ appliqué. Connaissant la correction à effectuer pour le monocristal, il apparait clairement que les positions relatives des courbes ZFC réelles sont les mêmes que celles présentées sur la **Figure 77**. La pénétration du champ magnétique est donc plus importante dans l'échantillon polycristallin.

Cette différence peut être due à un facteur démagnétisant plus important pour l'échantillon polycristallin. Mais, comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I, elle peut aussi provenir de la microstructure de l'échantillon, ou bien de son anisotropie structurale. Pour évaluer l'influence de cette dernière, un cristal a été découpé et orienté selon des directions cristallographiques particulières.

IV.3.2. Influence de l'anisotropie sur la susceptibilité magnétique.

Un polycristal est constitué de grains dont l'orientation cristalline est aléatoire. Les solutions solides étudiées ici possèdent des structures anisotropes. Si la susceptibilité magnétique varie en fonction de l'orientation cristalline, alors le comportement magnétique d'une poudre est une moyenne de ceux de tous les grains et diffère de celui d'un monocristal.

Pour étudier l'effet de l'anisotropie de la structure, un premier échantillon a été taillé pour que l'axe cristallographique **a** de sa structure quadratique soit orienté parallèlement au champ magnétique appliqué. Celui-ci sera donc parallèle aux plans CuO_2 de la maille. Un deuxième échantillon provenant du même cristal a été taillé pour que l'axe cristallographique **c** de la maille soit placé parallèlement au champ. Ce dernier est alors perpendiculaire aux plans CuO_2. Ces échantillons sont ensuite étudiés à l'aide d'un VSM sous un champ de 100 Oe. Les mesures ont été réalisées selon un programme de type ZFC/FC entre 5 et 50 K, avec une oscillation des échantillons de 40 Hz. Le tracé de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température pour ces deux orientations est représenté sur la **Figure** 78.

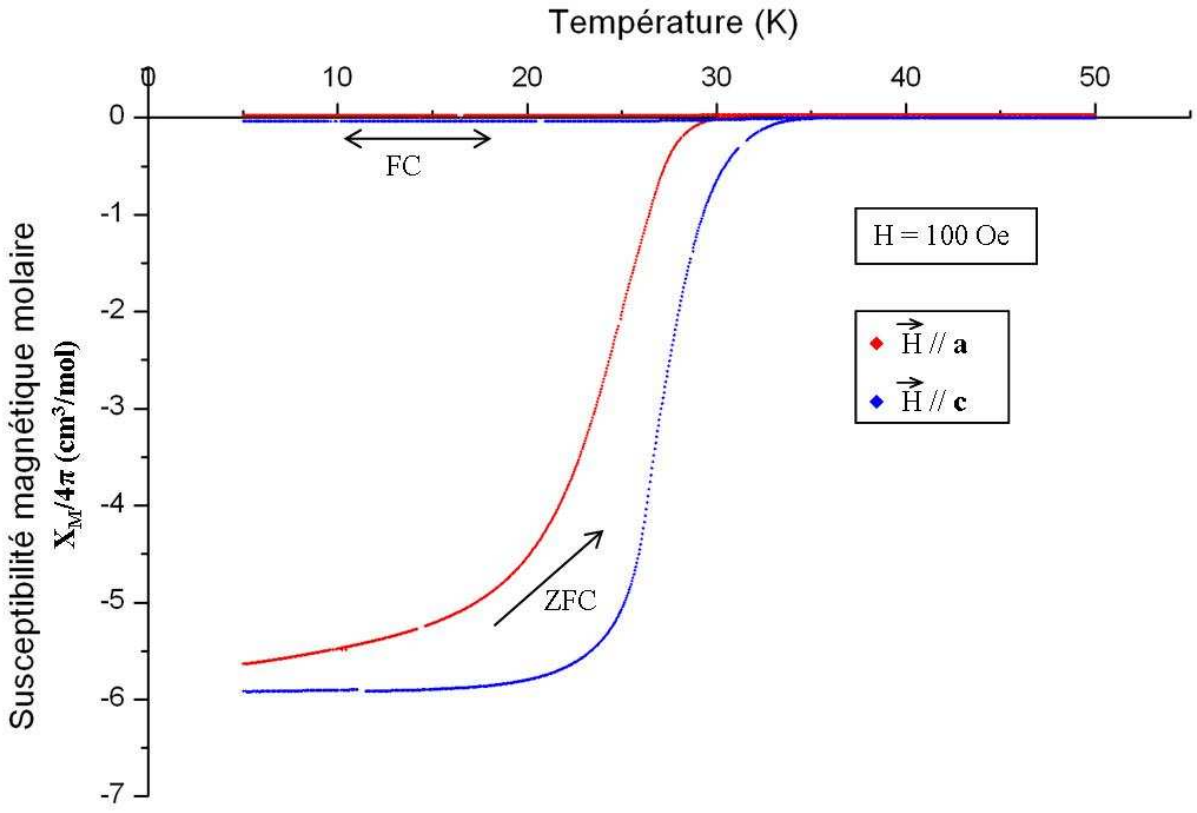


Figure 78. Évolution de la susceptibilité magnétique molaire de deux échantillons orientés selon des axes cristallographiques spécifiques en fonction de la température

Cette figure montre des températures critiques différentes pour ces deux cristaux. Lorsque l'axe cristallographique **c** du cristal est parallèle au champ magnétique, $T_C = 34,5$ K, tandis que pour l'axe **a**, $T_C = 31,8$ K. Les formes des deux échantillons étant différentes, il en est de même des champs démagnétisant produits par ceux-ci. Cependant, à une température proche de T_C, l'aimantation, et donc le champ démagnétisant sont faibles. Ceci ne peut donc pas justifier un tel écart. En revanche, la composition cristalline de la solution solide a une forte influence sur la température critique. La différence de T_C entre les deux échantillons doit plutôt être associée à une différence de composition entre les deux échantillons.

Les deux échantillons ont été découpés dans le cylindre situé entre 42 et 64 mm après le début de la croissance. Les T_C observées pour ces deux échantillons sont à chaque fois proches de celles obtenues pour les morceaux qui ont servis à caractériser le cristal. La T_C de l'échantillon orienté selon **c** (34,5 K) est proche de la section à 64 mm (34,7 K), tandis que celle de l'échantillon orienté selon **a** (31,8 K) est proche de la section à 42 mm (32,1 K). Il semble donc que, suite à une permutation involontaire, les deux cristaux étudiés proviennent des deux extrémités du cylindre et non d'une même extrémité de celui-ci.

Outre la différence de température critique, ceci peut aussi expliquer celle qui existe entre les deux courbes ZFC. La différence entre ces deux courbes peut aussi provenir de la forme des échantillons. Ceux-ci, tous deux de géométrie parallélépipédique, n'avaient cependant pas la même taille et par conséquent présentaient des facteurs démagnétisants légèrement différents. Bien que ces mesures n'aient pas été effectuées dans des conditions idéales pour permettre la comparaison envisagée, elles semblent indiquer une anisotropie relativement faible de la susceptibilité.

Les courbes FC peuvent donner une information complémentaire. Les deux échantillons montrent un très faible décalage de la susceptibilité magnétique molaire entre la courbe FC à l'état supraconducteur et à l'état normal. Afin de pouvoir comparer les données, les susceptibilités magnétiques de la **Figure 77** ont été transformées en susceptibilité magnétique molaire. Pour les 4 échantillons, les différences de susceptibilité magnétique molaire de la courbe FC entre 10 et 40 K ont été calculées. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau 16** et la **Figure 79**.

Tableau 16. Différence des $\chi_M/4\pi$ de la courbe FC entre l'état normal (40 K) et l'état supraconducteur (10 K) pour les échantillons considérés.

	$\vec{H}$ // **a**	$\vec{H}$ // **c**	Poudre	Monocristal
$\lvert \Delta X_M \rvert$ (cm^3/mol)	0,0089	0,0370	0,4031	0,0025

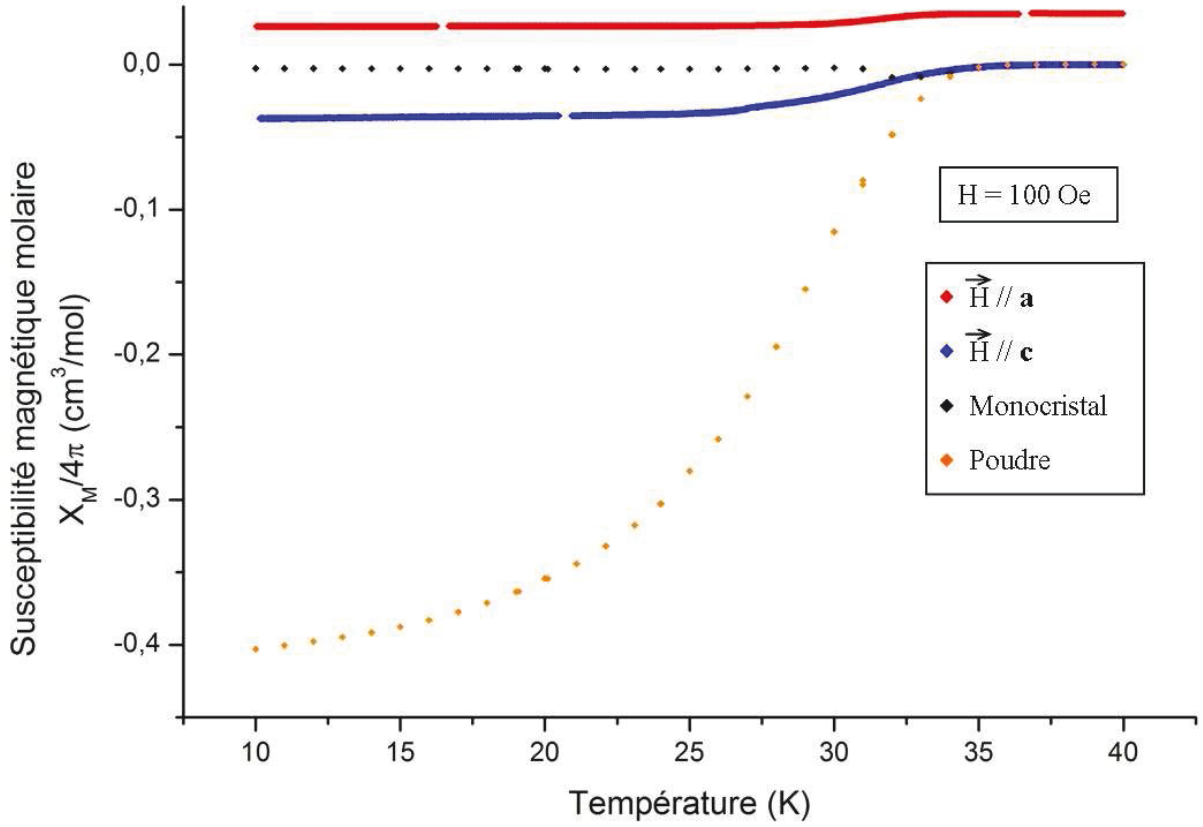


Figure 79. Résumé de l'évolution des susceptibilités magnétiques molaires lors d'un refroidissement sous un champ de 100 Oe pour les différents cas présentés précédemment.

La **Figure 79** présente un résultat étonnant. La susceptibilité magnétique molaire d'un monocristal orienté avec sa direction cristallographique **a** parallèle au champ est toujours positive lors de son refroidissement sous champ, alors qu'un comportement de type diamagnétique est attendu au dessus de T_C. La courbe étant de la même forme que les autres, cette anomalie peut être due à une impureté extérieure à l'échantillon décalant le signal.

Les deux monocristaux ayant des compositions légèrement différentes, il est difficile d'interpréter la différence entre les deux échantillons orientés. Cependant, l'écart entre les susceptibilités magnétiques molaires est nettement inférieur à celui observé par rapport à une poudre. L'anisotropie structurale, même s'il est possible qu'elle joue un petit rôle, ne peut pas

expliquer une telle différence dans les susceptibilités magnétiques des courbes ZFC/FC entre un monocristal et une poudre.

IV.3.3. Influence de la microstructure sur la susceptibilité magnétique.

Les différences entre les courbes ZFC et FC entre un polycristal et un monocristal représentées sur la **Figure 77**, ne pouvant être expliquées par l'anisotropie structurale, il faut regarder l'influence de la microstructure. Le matériau étudié est un supraconducteur de type-II et le champ magnétique appliqué est compris entre B_{C1} et B_{C2}. Des vortex sont donc toujours présents dans le matériau pendant toute la mesure. La répartition de ceux-ci dépend de la microstructure des échantillons et des défauts qu'ils peuvent comporter [Trémolet1999]. De plus, le mécanisme de leur formation diffère selon la procédure de refroidissement. Après un refroidissement ZFC, les vortex doivent pénétrer dans le matériau supraconducteur alors que lors d'un refroidissement FC, ils apparaissent spontanément en compétition avec l'apparition de la phase supraconductrice [Mangin2013].

IV.3.3.1. Refroidissement sans champ magnétique.

Au début de l'analyse, l'échantillon est refroidi en l'absence de champ magnétique jusqu'à une température de 10 K. Cette température étant inférieure à la T_C du matériau, celui-ci devient donc supraconducteur. Lorsque le champ magnétique commence à être appliqué, son intensité est très faible ($< B_{C1}$). Le matériau se comporte alors comme un supraconducteur conventionnel, son diamagnétisme parfait ayant pour origine l'apparition de courant d'écrantage à la surface de l'échantillon. En augmentant l'intensité du champ magnétique, celle-ci devient supérieure à B_{C1}, et l'échantillon est alors dans son état mixte. Des vortex pénètrent progressivement dans l'échantillon depuis sa surface, diminuant ainsi le pourcentage de phase supraconductrice.

La pénétration des vortex dans un matériau est un phénomène complexe qui dépend de leur mobilité et de leurs interactions [Mangin2013]. Les interactions entre vortex sont répulsives, si ceux-ci sont libres de se déplacer dans le matériau, ils vont s'organiser pour maximiser la distance qui les sépare en formant un réseau ordonné. Les défauts présents dans

un matériau peuvent s'opposer à cette organisation spontanée car ils constituent des points d'ancrage pour les vortex. Dans un monocristal de cuprate, ces défauts peuvent être des défauts ponctuels tels que des lacunes d'oxygène ou d'autres défauts cristallins tels que des dislocations. Dans un polycristal, d'autres points d'ancrage peuvent apparaitre en particulier au voisinage de la surface des grains, la densité de vortex dépend alors de manière complexe de la microstructure de l'échantillon. On doit de plus noter qu'au voisinage de la surface des grains des fluctuations de compositions relativement importantes peuvent se produire et créer des domaines qui ne peuvent devenir supraconducteurs.

Les susceptibilités ZFC présentées sur la **Figure 77** montrent clairement que la fraction volumique supraconductrice est plus importante pour un monocristal que pour un polycristal. La pénétration des vortex apparait plus difficile dans un échantillon dense que dans un échantillon comportant des vides qui peuvent limiter la répulsion entre vortex.

IV.3.3.2. Refroidissement en présence d'un champ magnétique.

À 40 K, la T_C de l'échantillon est dépassée et le matériau est dans son état normal. Placé dans un champ magnétique H, il possède une induction magnétique interne B dépendant de H. En abaissant la température sous la T_C, le matériau va créer simultanément des zones supraconductrices et des vortex répartis de manière aléatoire dans le matériau. L'énergie libérée lors de la formation des zones supraconductrices va expulser le champ magnétique à l'extérieur de celles-ci. Cette expulsion peut se produire vers l'extérieur de l'échantillon mais aussi vers les points d'ancrage des vortex.

Dans le cas d'une poudre, l'expulsion du champ vers l'extérieur des grains est favorisée par la faible taille de ceux-ci. A l'inverse dans le cas d'un monocristal, une expulsion vers l'extérieur peut s'avérer plus difficile si la mobilité des vortex est faible. La densité des vortex dans le monocristal peut par conséquent être plus élevée que dans la poudre ce qui expliquerait alors une fraction volumique supraconductrice plus faible.

IV.3.4. Comportement paramagnétique.

Les tranches monocristallines du solide $LNS_{0,133}CO$ présentent uniquement un caractère paramagnétique, aucun comportement supraconducteur n'étant détecté au-dessus de

2 K. La **Figure 80** montre la susceptibilité magnétique de la tranche $LNS_{0,133}CO$-3_93 déterminée à partir de son moment mesuré au SQUID sous 100 Oe.

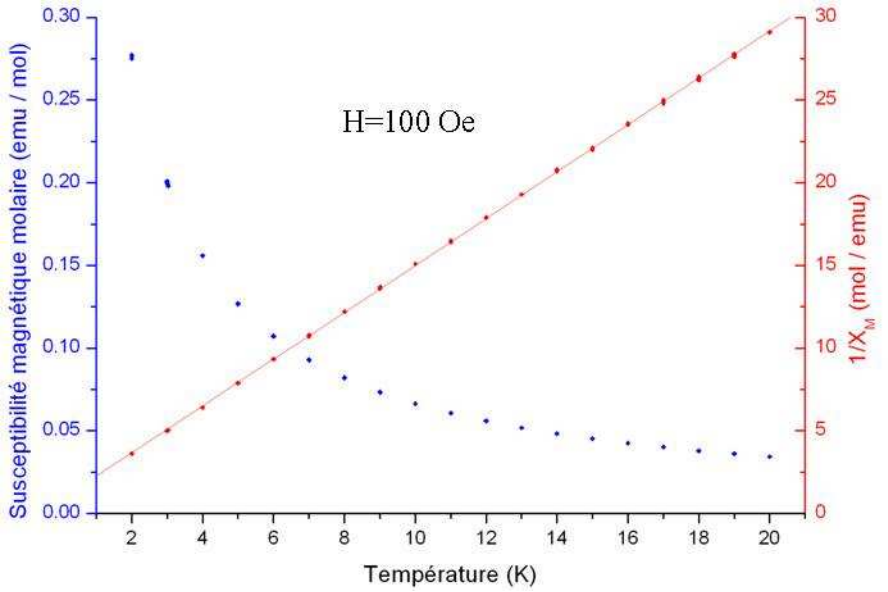


Figure 80. Susceptibilité du cristal $LNS_{0,133}CO$-3_93 sous un champ de 100 Oe.

La susceptibilité magnétique molaire est décrite par la loi de Curie-Weiss. Pour les 3 tranches de cristal, cette simulation donne une constante de Curie de 0,71(1) emu.mol^{-1}.K et une constante de Curie-Weiss de -0,6(1) K. Avec une stœchiométrie en néodyme de 0,4, le moment effectif de l'échantillon est de 3,77 μ_B par ion néodyme, ce qui est proche de la valeur pour un ion libre (3,62 μ_B par néodyme). La différence peut provenir d'un léger écart entre la teneur nominale en néodyme et la teneur réelle, écart pouvant facilement se produire dans une croissance par zone solvante.

Il est à noter que ce résultat présente un léger désaccord avec celui présenté au chapitre précédent pour une céramique de même teneur nominale en néodyme. On ne peut exclure que le bon accord entre expérience et théorie observé pour le monocristal soit fortuit. Si la teneur réelle en néodyme dans celui-ci est supérieure à sa teneur nominale, le moment effectif réel sera inférieur à celui calculé ci-dessus et éventuellement semblable à celui obtenu pour la céramique. Ce résultat serait normal car pour des échantillons de même composition et de même structure, il est difficile de justifier des comportements paramagnétiques différents.

IV.4. Conclusion.

La croissance cristalline par la méthode de la fusion de la zone solvante a permis la synthèse de monocristaux de La_2CuO_4, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$. Ces croissances ont été réalisées avec une atmosphère de 2 bars d'oxygène et une vitesse de croissance très faible (1 mm/h). L'utilisation d'une pastille solvante adéquate au système est nécessaire pour obtenir la stabilité de la zone liquide. Cependant, une zone liquide stable ne permet pas toujours l'obtention d'un monocristal. Il faut alors déterminer la proportion des constituants de la pastille qui favorisera l'émergence de cet état cristallin et qui aura une influence sur sa composition.

L'analyse des tranches cristallines (prélevées des solides cristallisés) par la diffraction des rayons X par la méthode de LAUE, couplée à une observation au microscope en lumière polarisée à permis d'isoler des compositions de pastilles permettant à un solide cristallisé d'être dans un état monocristallin après 40 à 50 heures de croissance.

En utilisant les résultats des analyses cristallographiques et magnétiques sur les céramiques obtenues précédemment et à l'aide d'analyse élémentaire par microsonde, il a ensuite été possible d'obtenir la teneur en strontium dans les solides.

Ainsi, pour obtenir un monocristal de La_2CuO_4, une pastille solvante composé d'un mélange molaire de 80 % de La_2O_3 et de 20 % de CuO a été utilisée. Les pastilles solvantes utilisées pour les croissances des monocristaux des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ n'ont pas permis d'obtenir la composition souhaitée (x = 0,125). En revanche, l'utilisation d'une faible quantité de strontium (0,5 % molaire) permet la synthèse d'un monocristal de composition proche ($La_{1,88}Sr_{0,12}CuO_4$). À l'inverse, lorsque la quantité de strontium utilisée est trop importante (5 % molaire), la teneur en strontium fluctue tout le long de la croissance. De plus, utilisée dans le cas des solutions solides dopées au néodyme, cela ne permet pas d'obtenir un monocristal.

Une pastille solvante contenant un mélange molaire de 13,7 % de La_2O_3, 3,7 % de Nd_2O_3, 2,6 % de SrO et 80 % de CuO a permis d'obtenir la synthèse d'un monocristal de $La_{1,48}Nd_{0,4}Sr_{0,12}CuO_4$. Même s'il ne s'agissait pas de la meilleure solution, une légère augmentation de la teneur en strontium dans le barreau d'alimentation a permis d'obtenir un monocristal dont la teneur en strontium est très proche de 0,125. Cette même pastille est revanche optimale pour la croissance d'un monocristal de $La_{1,52}Nd_{0,4}Sr_{0,08}CuO_4$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de notre travail était d'optimiser la croissance de monocristaux des solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ destinés à être étudiés à l'aide des technologies les plus performantes, telle que la spectroscopie de photoélectrons résolue en angles (ARPES) auprès de synchrotron de 3ème génération. Ces composés sont connus pour être des cuprates supraconducteurs à haute température critique, mais près de 30 ans après leur découverte, le mécanisme responsable de leur supraconductivité n'est pas toujours totalement élucidé.

Une étude préliminaire a été effectuée sur une vingtaine d'échantillons sous forme de céramiques, dans la région où la teneur en strontium est telle que $0,05 \leq x \leq 0,3$. Dans ce domaine, ces systèmes sont dans un état supraconducteur lorsqu'ils sont refroidis à très basse température. L'analyse structurale à température ambiante a montré une transition orthorhombique / quadratique lorsque x est proche de 0,11 pour les solutions solides $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et proche de 0,19 pour les solutions solides dopées au néodyme. De plus, il a été montré que les valeurs des paramètres de maille **a** et **b** diminuent lorsque x augmente, alors que celle du paramètre **c** augmente, provoquant une diminution du volume de la maille. L'analyse des propriétés magnétiques de ces systèmes à l'aide d'un magnétomètre à SQUID a permis de déterminer la température critique (T_C) de chaque composition. L'évolution de ces T_C en fonction de la composition est représentée par un dôme supraconducteur possédant une anomalie autour de la composition $La_{1,875}Sr_{0,125}CuO_4$. Cette anomalie correspond à une diminution locale de la T_C pour les compositions proches. Celle-ci est beaucoup plus prononcée dans le système au néodyme, où le caractère supraconducteur disparaît, ou n'existe qu'à des températures inférieures à la limite accessible avec l'appareil utilisé. Les données récoltées lors de cette étude sur les céramiques ont servi de base pour aborder les analyses réalisées sur les monocristaux.

La croissance cristalline de ces composés à fusion non-congruente a été réalisée par la méthode de fusion de la zone solvante. Cette méthode, qui s'effectue dans un four à image, permet de s'affranchir des creusets, limitant ainsi le risque de pollution extérieure. Elle nécessite cependant la préparation de plusieurs éléments, indispensables à son bon déroulement. Le composé à synthétiser est façonné sous forme de cylindre droit, appelé

barreau d'alimentation. Un support, servant de base à la croissance du solide cristallisé est également nécessaire. Ici, un morceau du barreau d'alimentation est utilisé. Le dernier élément primordial est une pastille solvante. Sa composition est un facteur essentiel à l'obtention d'une haute qualité cristalline et à la maitrise de la composition du solide cristallisé. Dans le cas du composé parent La_2CuO_4, la composition de la pastille solvante peut, en théorie, être déduite à l'aide du diagramme de phase du binaire La_2O_3-CuO. Une série d'analyses thermiques différentielles a été effectuée pour préciser ce diagramme. Cependant, pour les solutions solides dopées, la quantité de dopant à inclure dans cette pastille est plus compliquée à déterminer.

La croissance des monocristaux de La_2CuO_4, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ et $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$ a été réalisée sous une atmosphère de 2 bars d'oxygène et avec une vitesse de translation très lente (1 mm/h). La pastille solvante utilisée pour la synthèse d'un monocristal de La_2CuO_4 est composée d'un mélange molaire de 80 % de La_2O_3 et de 20 % de CuO. L'insertion d'une faible quantité de strontium permet la cristallogenèse d'un monocristal de $La_{1,88}Sr_{0,12}CuO_4$ alors qu'un apport de strontium trop élevé ne permet pas de stabiliser la composition du cristal final. Une pastille solvante composée d'un mélange molaire de 13,7 % de La_2O_3, 3,7 % de Nd_2O_3, 2,6 % de SrO et 80 % de CuO est la composition idéale pour faire croitre un monocristal de $La_{1,52}Nd_{0,4}Sr_{0,08}CuO_4$ à partir d'un barreau d'alimentation de la même composition. Cette pastille reste satisfaisante, sans être parfaite pour obtenir un monocristal de $La_{1,475}Nd_{0,4}Sr_{0,125}CuO_4$ à partir d'un barreau d'alimentation légèrement plus concentré en strontium.

Le caractère magnétique de ces solutions solides sous forme monocristalline a également été étudié et comparé aux échantillons possédant une composition similaire, mais sous forme de poudre. Une grande différence a été observée sur les valeurs des susceptibilités magnétiques. Cependant, les phénomènes présents dans la supraconductivité à haute température critique, notamment la dynamique des vortex, est très complexe. Nous nous sommes donc limités à des considérations générales pour tenter d'expliquer ces différences. Il serait nécessaire d'effectuer une étude beaucoup plus poussée pour expliquer en détail tous ces mécanismes.

Il existe plusieurs voies dans lesquelles ce travail mériterait d'être poursuivi. Il faudrait poursuivre l'optimisation du taux de strontium dans la pastille solvante pour les solutions solides dont la teneur en strontium est de 0,125. Il serait également intéressant d'effectuer la croissance de cristaux de compositions différentes susceptibles de contribuer à la compréhension de la supraconductivité dans les cuprates. Les solutions solides

$La_{1,875}Ba_{0,125}CuO_4$ et $La_{1,675}Eu_{0,2}Sr_{0,125}CuO_4$ sont aussi des compositions où la T_C diminue fortement.

Un autre point important à développer concerne la caractérisation du taux d'oxygène dans les cristaux et dans les céramiques. Ce dernier joue un rôle important dans le comportement magnétique des oxydes et dans leurs propriétés de transport. Optimiser des études d'analyses thermogravimétriques (ATG) ou réaliser de la diffraction des neutrons permettrait cette caractérisation.

Il serait également intéressant d'étudier les effets d'ancrage des vortex dans des échantillons de formes et de microstructures différentes en appliquant des champs magnétiques variés.

Références

[Abrikosov1957] Abrikosov, A.
On the magnetic properties of superconductors of the second group
Soviet Physics JETP, **1957**, Vol. 5, pp. 1174-1182

[Adachi2001] Adachi, T., Noji, T. & Koike, Y.
Crystal growth, transport properties, and crystal structure of the single-crystal $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (x=0.11)
Physical Review B, **2001**, Vol. 64, pp. 144524

[Axe1989] Axe, J., Moudden, A., Hohlwein, D., Cox, D., Mohantu, K., Moodenbaugh, A. & Xu, Y.
Structural phase transformations and superconductivity in $La_{2-x}Ba_xCuO_4$
Physical Review Letters, **1989**, Vol. 62, pp. 2751

[Breuer1993] Breuer, M., Büchner, B., Müller, R., Cramm, M., Maldonado, O., Freimuth, A., Roden, B., Borowski, R., Heymer, B. & Wohlleben, D.
Preparation and characterization of RE doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$
Physica C, **1993**, Vol. 208, pp. 217-225

[Büchner1994] Büchner, B., Breuer, M., Fraimuth, A. & Kampf, A.
Critical buckling for the disappearance of superconductivity in rare-earth-doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$
Physical Review Letters, **1994**, Vol. 73, pp. 1841-1844

[Cava1987a] Cava, R., Santoro, A., Johnson Jr, D. & Rhodes, W.
Crystal structure of the high-temperature superconductor $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ above and below T_C
Physical Review B, **1987**, Vol. 35, pp. 6716

[Cava1987b] Cava, R., Van Dover, R., Batlogg, B. & Rietman, E.
Bulk Superconductivity at 36K in $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$
Physical Review Letters, **1987**, Vol. 58, pp. 408-410

[Cava1991] Cava, R., Siegrist, T., Hessen, B., Krajewski, J., Peck, W., Batlogg, B., Takagi, H., Waszczak, J., Schneemeyer, L. & Zandbergen, H.
A new homologous series of lanthanum copper oxides
Journal of Solid State Chemistry, **1991**, Vol. 94, pp. 170-181

[Cheong1991] Cheong, S.-W., Aeppli, G., Mason, T., Mook, H., Hayden, S., Canfield, P., Fisk, Z., Clausen, K. & Martinez, J.
Incommensurate magnetic fluctuations in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$
Physical Review Letters, **1991**, Vol. 67, pp. 1791-1794

[Crawford1991] Crawford, M., Harlow, R., McCarron, E., Farneth, W., Axe, J., Chou, H. & Huang, Q.
Lattice instabilities and the effect of copper-oxygen-sheet distortions on superconductivity in doped La_2CuO_4
Physical Review B, **1991**, Vol. 44, pp. 7749-7752

[Crawford1993] Crawford, M., Harlow, R., McCarron, E., Farneth, W., Herron, N., Chou, H. & Cox, D.
Structural phase transitions and weak ferromagnetism in $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+\delta}$
Physical Review B, **1993**, Vol. 47, pp. 11623-11626

[Cyrot1991] Cyrot, M. & Pavuna, D.
Introduction to superconductivity and high-T_C materials
World Scientific, **1991**

[Deleeuw1989] De Leeuw, D.
Structure and conductivity of copper oxide based compounds
Journal of the Less-Common Metals, **1989**, Vol. 150, pp. 95-107

[Essman1967] Essman, U. & Träuble, H.
The direct observation of individual flux line in type II superconductors
Physics Letters A, **1967**, Vol. 24, pp. 526-527

[Fausti2011] Fausti, D., Tobey, R., Dean, N., Kaiser, S., Dienst, A., Hoffman, M., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H. & Cavalleri, A.
Light-induced superconductivity in a stripe-ordered cuprate
Science, **2011**, Vol. 331, pp. 189-191

[Finger1994] Finger, L., Cox, D. & Jephcoat, A.
A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence
Journal of Applied Crystallography, **1994**, Vol. 27, pp. 892-900

[Foner1959] Foner, S.
Versatile and sensitive Vibrating-Sample Magnetometer
The review of scientific instruments, **1959**, Vol. 30, pp. 548-557

[Fujita1987] Fujita, T., Aoki, Y., Maeno, Y., Sakurai, J., Fukuba, H. & Fujii, H.
Crystallographic, magnetic and superconductive transitions in $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_{4-y}$
Japanese Journal of Applied Physics, **1987**, Vol. 26, pp. L368-L370

[Fujita2004] Fujita, M., Goka, H., Yamada, K., Tranquada, J. & L.P., R.
Stripe order, depinning, and fluctuations in $La_{1,875}Ba_{0,125}CuO_4$ and $La_{1,875}Ba_{0,075}Sr_{0,050}CuO_4$
Physical Review B, **2004**, Vol. 70, pp. 104517

[Graf1990] Graf, T., Triscone, G. & Muller, J.
Variation of the superconducting and crystallographic properties and their relation to oxygen stoichiometry of highly homogeneous $YBa_2Cu_3O_x$
Journal of the Less-Common Metals, **1990**, Vol. 159, pp. 349-361

[Hahn1992] *International tables for crystallography. Volume A. Space-group symmetry*
Hahn, T. (ed.)
Kluwer Academic Publishers, **1992**

[Hidaka1987] Hidaka, Y., Enomoto, Y., Suzuki, M., ODA, M. & Murakami, T.
Single crystal growth of $(La_{1-x}A_x)_2CuO_4$ (A= Ba or Sr) and $Ba_2YCu_3O_{7-y}$
Journal of Crystal Growth, **1987**, Vol. 85, pp. 581-584

[Katano1993] Katano, S., Fernandez-Baca, J., Funahashi, S., Môri, N., Ueda, Y. & Koga, K.
Crystal structure and superconductivity of $La_{2-x}Ba_xCuO_4$
Physica C, **1993**, Vol. 214, pp. 64-72

[Kishio1987] Kishio, K., Sugii, N., Kitazawa, K. & Fueki, K.
Effect of residual water on superconductivity in $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_{4-\delta}$
Japanese Journal of Applied Physics, **1987**, Vol. 26, pp. L466-L467

[Koike1995] Koike, Y.; Koyashi, A.; Takeuchi, S.; Katano, S.; Funahashi, S.; Kajitani, T.; Fujiwara, A.; Kato, M.; Noji, T. & Saito, Y.
Crystal structure, thermoelectric power and superconductivity in $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$
Physica B, **1995**, Vol. 213 \& 214, pp. 84-86

[Kojima1997] Kojima, H., Yamamoto, J., Mori, Y., Khan, K., Tanabe, H. & Tanaka, I.
Single crystal growth of superconducting $La_{2-x}M_xCuO_4$ (M = Ca, Sr, Ba) by the TSFZ method
Physica C, **1997**, Vol. 293, pp. 14-19

[Kuentzler1991] Kuentzler, R.; Pourroy, G.; Tigheza, A. & Dossman, Y.
Effect of preparation and impurities on the specific heat and magnetic susceptibility of Nd_2CuO_4
Solid State Communications, **1991**, Vol. 78, pp. 113-116

[Larson2004] Larson, A. & Von Dreele, R.
General Structure Analysis System (GSAS)
Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **2004**

[Longo1973] Longo, J. & Raccah, P.
The structure of La_2CuO_4 and $LaSrVO_4$
Journal of Solid State Chemistry, **1973**, Vol. 6, pp. 526-531

[Mangin2013] Mangin, P. & Kahn, R.
Supraconductivité - Introduction
EDP Sciences (ed.)
2013

[Marin1999] Marin, C., Charvolin, T., Braithwaite, D. & Calemczuk, R.
Properties of a large $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_{4+\delta}$ single crystal grown by the travelling-solvent floating-zone method
Physica C, **1999**, Vol. 320, pp. 197-205

[Moodenbaugh1988] Moodenbaugh, A., Xu, Y., Suenaga, M., Folkets, T. & Shelton, R.
Superconducting properties of $La_{2-x}Ba_xCuO_4$
Physical Review B, **1988**, Vol. 38, pp. 4596-4600

[Modenbaugh1997] Moodenbaugh, A., Lewis, L. & Soman, S.
Superconductivity of polycrystalline $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$
Physica C, **1997**, Vol. 290, pp. 98-104

[Müller1980] Muller, J.
A15-type superconductors
Reports on Progress in Physics, **1980**, Vol. 43, pp. 641-687

[Nagamatsu2001] Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranaka, T.; Zenitani, Y. & Akimitsu, J.
Superconductivity at 39 K in magnesium diboride
Nature, **2001**, Vol. 410, pp. 63-64

[Nagano1993] Nagano, T., Tomioka, Y., Nakayama, Y., Kishio, K. & Kitazawa, K.
Bulk superconductivity in both tetragonal and orthorhombic solid solutions of $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_{4-\delta}$
Physical Review B, **1993**, Vol. 48, pp. 9689-9696

[Nazzal1989] Nazzal, A., Lee, V., Engler, E., Jacowitz, R., Tokura, Y. & J.B., T.
New procedure for determination of $[Cu\text{-}O]^{+p}$ charge and oxygen content in high T_C copper oxides
Physica C, **1988**, Vol. 153-155, pp. 1367-1368

[Nguyen1981] Nguyen, N., Choisnet, J., Hervieu, M. & Raveau, B.
Oxygen defect K_2NiF_4-type oxides : The compounds $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x/2+\delta}$
Journal of Solid State C, **1981**, Vol. 39, pp. 120-127

[Nguyen1983] Nguyen, N., Studer, F. & Raveau, B.
Oxydes ternaires de cuivre à valence mixte de type K_2NiF_4 déficitaires en oxygène : évolution progressive d'un état semi-conducteur vers un état semi-métallique des oxydes $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x/2+\delta}$
Journal of physics and chemistry of solids, **1983**, Vol. 44, pp. 389-400

[Oka1987] Oka, K. & Unoki, H.
Phase diagram of the La_2O_3-CuO system and crystal growth of $(LaBa)_2CuO_4$
Japanese Journal of Applied Physics, **1987**, Vol. 26, pp. L1590-L1592

[Oka1994] Oka, K., Menken, M., Tarnawski, Z., Menovsky, A., Moe, A., Han, T., Unoki, H., Ito, T. & Ohashi, Y.
Crystal growth of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ by the travelling-solvent floating-zone method
Journal of Crystal Growth, **1994**, Vol. 137, pp. 479-486

[Onnes1912] Kamerlingh Onnes, H.
Further experiments with liquid helium G. On the electrical resistance of pure metals etc. On the sudden change in the rate at wich the resistance of mercury disappears
Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences, **1912**, Vol. 14 II, pp. 818-821

[Petrova1999] Petrova, M., Novikova, A., Popova, V. & Grebenshchikov, R.
Sverkhprovodimost : Fizika, Khimiya, Tekhnika, **1990**, Vol. 3, pp. 2581-2586

[Picone1988] Picone, P., Jenssen, H. & Gabbe, D.
Phase diagram and single crystal growth of pure and Sr doped La_2CuO_4
Journal of Crystal Growth, **1988**, Vol. 91, pp. 463-467

[Qiao1991] Qiao, Z., Liang, J. & Rao, G.
Beijing Keji Daxue Xuebao, **1991**, Vol. 13, pp. 154-161

[Radaelli1994] Radaelli, P., Hinks, A., Mitchell, A., Hunter, B., Wagner, J., Dabrowski, B., Vandervoort, K., Viswanathan, H. & Jorgensen, J.
Structural and superconducting properties of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ as a function of Sr content
Physical Review B, **1994**, Vol. 49, pp. 4163-4175

[Revcolevschi1999] Revcolevschi, A. & Jegoudez, J.
Growth of large high-Tc single crystals by the floating zone method : A review
Progress in Materials Science, **1997**, Vol. 42, pp. 321-339

[Rial1995] Rial, C., Moran, E., Alario-Franco, M., Amador, U. & Andersen, N.
Structural and superconducting properties of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ ($0 < x < 0,15$) prepared by room temperature chemical oxidation
Physica C, **1995**, Vol. 254, pp. 233-248

[Rial1997] Rial, C., Moran, E., Alario-Franco, M., Amador, U. & Andersen, N.
Structure and superconductivity of room temperature chemically oxidized $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+y}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)
Physica C, **1997**, Vol. 288, pp. 91-104

[Rietveld1967] Rietveld, H.
Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement
Acta Crystallographica, **1967**, Vol. 22, pp. 151-152

[Rietveld1969] Rietveld, H.
A profile refinement method for nuclear and magnetic structures
Journal of Applied Crystallography, **1969**, Vol. 2, pp. 65-71

[Rose-Innes1976] *Introduction to superconductivity*
Rose-Innes, A. & Rhoderick, E. *(ed.)*
Pergamon, **1976**

[Saint-Martin2012] Saint-Martin, R.
Croissance cristalline, structure et propriétés de transport thermique des cuprates unidimensionnels Sr_2CuO_3, $SrCuO_2$ et $La_5Ca_9CuO_{41}$
Thèse de Doctorat de l'Université Paris Sud, **2012**

[Shaffer1987] Shafer, N., Penney, T. & Olson, B.
Correlation of T_C with hole concentration in $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ superconductors
Physical Review B, **1987**, Vol. 36, pp. 4047-4050

[Shanon1976] Shannon, R.
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides
Acta Crystallographica, **1976**, Vol. A32, pp. 751-767

[Skakle1994] Skakle, J. & West, A.
Subsolidus relations in the La_2O_3-CuO-CaO phase diagram and the La_2O_3-CuO binary join
Journal of the American Ceramic Society, **1994**, Vol. 77, pp. 2199-2002

[Slobodin1990] Slobodin, B., Fotiev, A., Kosmynin, A., Shter, G., Garkushin, I., Balashov, V. & Trunin, A.
Sverkhprovodimost : Fizika, Khimiya, Tekhnika, **1990**, Vol. 33, pp. 523-536

[Stephens1999] Stephens, P.
Phenomenogical model of anisotropic peak broadening in powder diffraction
Journal of Applied Crystallography, **1999**, Vol. 32, pp. 281-289

[Stojkovic1999] Stojkovic, B., Yu, Z., Bishop, A., Castro Neto, A. & Gronbech-Jensen, N.
Charge ordering and long-range interactions in layered transition metal oxides
Physical Review Letters, **1999**, Vol. 82, pp. 4679

[Suzuki1989] Suzuki, T. & Fujita, T.
Structural phase transition in $(La_{1-x}Bax)_2CuO_{4-\delta}$
Physica C, **1989**, Vol. 159, pp. 111-116

[Takagi1989] Takagi, H.; Ido, T.; Ishibashi, S.; Uota, M.; Uchida, S. & Tokura, Y.
Superconductor-to-nonsuperconductor transition in $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ as investigated by transport and magnetic measurements
Physical Review B, **1989**, Vol. 40, pp. 2254-2261

[Tanaka1989a] Tanaka, I., Yamane, K. & Kojima, H.
Single crystal growth of superconducting $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ by the TSFZ method
Journal of Crystal Growth, **1989**, Vol. 96, pp. 711-715

[Tanaka1989b] Tanaka, I. & Kojima, H.
Superconducting single crystals
Nature, **1989**, Vol. 337, pp. 21-22

[Tarascon1987] Tarascon, J., Greene, L., McKinnon, W. & Hull, G.
Superconductivity in rare-earth-doped oxygen-defect perovskites $La_{2-x-y}Ln_ySr_xCuO_{4-z}$
Solid State Communications, **1987**, Vol. 63, pp. 499-505

[Thompson1987] Thompson, B., Cox, D. & Hasting, J.
Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3
Journal of Applied Crystallography, **1987**, Vol. 20, pp. 79-83

[Toby2001] Toby, B.
EXPGUI, a graphical user interface for GSAS
Journal of Applied Crystallography, **2001**, Vol. 34, pp. 210-213

[Torardi1988] Torardi, C.; Subramanian, M.; Calabrese, J.; GOPALAKRISHNAN, J.; Morissey, K.; Askew, T.; R.B., F.; U., C. & Sleight, A.
Crystal structure of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, a 125 K superconductor
Science, **1988**, Vol. 240, pp. 631-634

[Torrance1988] Torrance, J., Tokura, Y., Nazzal, A., Bezinge, A., Huang, T. & Parkin, S.
Anomalous disappearance of high-T_C superconductivity at high hole concentration in metallic $La_{2-x}Sr_xCuO_4$
Physical Review Letters, **1988**, Vol. 61, pp. 1127-1130

[Tranquada1995] Tranquada, J., Sternlieb, B., Axe, J., Nakamura, Y. & Uchida, S.
Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors
Nature, **1995**, Vol. 375, pp. 561-563

[Tranquada1997] Tranquada, J., Axe, J., Ichikawa, N., Moodenbaugh, A., Nakamura, Y. & Uchida, S.
Coexistence of, and competition between superconductivity and charge-stripe order in $La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO_4$
Physical Review Letters, **1997**, Vol. 78, pp. 338-341

[Trémolet1999] *Magnétisme II - Matériaux et applications*
du Trémolet de Lacheisserie, E. *(ed.)*
Presses Universitaires de Grenoble, **1999**

[Vanderah1997] *Phase diagrams for high Tc superconductors II*
Vanderah, T., Roth, R. & McMurdie, H. *(ed.)*
The American Ceramic Society, **1997**

[Wu1987] Wu, M.; Ashburn, J.; Torng, C.; Hor, P.; Meng, R.; Gao, L.; Huang, Z.; Wang, Y. & Chu, C.
Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at a ambient pressure
Physical Review Letters, **1987**, Vol. 58, pp. 908-910

[Wu2009] Wu, G.; Xie, Y.; , Chen, H.; Zhong, M.; Liu, R.; Shi, B.; Li, Q.; Wang, X.; Wu, T.; Yan, Y.; Ying, J. & Chen, X.
Superconductivity at 56 K in samarium-doped SrFeAsF
Journal of Physics : Condensed Matter, **2009**, Vol. 21, pp. 142203

[Yamada1992] Yamada, N. & Ido, M.
Pressure effects on superconductivity and structural phase transitions in $La_{2-x}M_xCuO_4$ (M=Ba, Sr)
Physica C, **1992**, Vol. 203, pp. 240-246

[Yu1993] Yu, J., Yanagida, Y., Takashima, H., Inaguma, Y., Itoh, M. & Nakamura, T.
Single crystal growth of superconducting $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ by TSFZ method
Physica C, **1993**, Vol. 209, pp. 442-448

[Zaanen1999] Zaanen, J.
Self-organized one dimensionality
Science, **1999**, Vol. 286, pp. 251-252

[Zhang1996] Zhang, K., Mogilevsky, R., Hinks, J., Mitchell, J., Schultz, A., Wang, Y. & Dravid, V.
Crystal growth of (La, Sr)$_2$CuO$_4$ by float zone melting
Journal of Crystal Growth, **1996**, Vol. 169, pp. 73-78

[Zhou1999] Zhou, X., Bogdanov, P., Kellar, S., Noda, T., Eisaki, H., Uchida, S., Hussain, Z. & Shen, Z.
One-dimensional electronic structure and suppression of d-wave node state in (La$_{1,28}$Nd$_{0,6}$Sr$_{0,12}$)CuO$_4$
Science, **1999**, Vol. 286, pp. 268-272