

Echantillons et techniques expérimentales

2.1 Echantillons	31
2.1.1 Propriétés structurales des cuprates supraconducteurs.....	31
2.1.1.1 Structure cristalline de Bi-2212	32
2.1.1.2 Structure cristalline de La_2CuO_4	32
2.1.2 Effet du dopage	34
2.1.2.1 Effet du dopage sur T_c : cas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	34
2.1.2.2 Effet du dopage du dopage Sr dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sur la structure cristallographique	34
2.1.2.3 Effet du dopage à l'yttrium sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	35
2.1.2.4 Effet d'autres dopants R sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	36
2.2 Techniques expérimentales.....	38
2.2.1 Spectroscopie infrarouge.....	38
2.2.1.1 Principe de l'interféromètre de Michelson.....	38
2.2.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier.....	40
2.2.1.3 Cryostat.....	42
2.2.1.4 Précisions des mesures	42
2.2.2 Résistivité.....	45
2.2.2.1 Enceinte cryogénique	45
2.2.2.2 Le porte-échantillon	46
2.2.2.3 La bobine de champ magnétique et le contrôleur de température	46
2.2.2.4 Réalisation des contacts	46
2.2.2.5 Acquisition des données.....	47
2.2.3 Techniques de caractérisation	48
2.2.3.1 Diffraction de rayons X	48
2.2.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	48
2.2.3.3 Mesures d'aimantation	49

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons exposer les principales propriétés des échantillons étudiés dans cette thèse : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ où R est un cation dopant. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux effets du dopage dans ces systèmes.

Ensuite, nous présenterons en détails les deux techniques expérimentales principalement utilisées pour nos travaux : spectroscopie infrarouge et mesures de transport. Les autres techniques de caractérisation employées par la suite seront brièvement exposées.

2.1 Echantillons

2.1.1 Propriétés structurales des cuprates supraconducteurs

La structure de tous les cuprates supraconducteurs présente un ou plusieurs blocs de type pérovskite cubique : un atome de cuivre au centre d'un octaèdre CuO_6 aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Cet octaèdre est lui même centré dans une maille cubique. Le plan CuO_2 est le plan qui contient les atomes de cuivre du bloc pérovskite. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets et ont une symétrie quadratique. Cependant, à cause de longueurs de liaisons différentes, on observe régulièrement une distorsion orthorhombique.

Trois caractéristiques sont communes à tous les cuprates supraconducteurs :

- i) Le transport électronique s'effectue préférentiellement dans les plans CuO_2 .
- ii) Ces plans CuO_2 sont alternés avec d'autres couches qui contrôlent la concentration des porteurs de charge (trous ou électrons) de ces plans conducteurs. En modifiant la composition chimique de ces couches intermédiaires (réservoirs de charge), on modifie la concentration des porteurs de charge des plans CuO_2 .
- iii) Cette opération (dite dopage) permet de modifier le caractère plus ou moins isolant ou métallique du composé.

Une voie possible de classification des cuprates supraconducteurs est le nombre de plans CuO_2 par maille et le caractère spécifique des couches intermédiaires :

- Les composés $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) font partie du groupe '2-1-4'. Ils sont considérés comme prototype car leur structure est simple : 2 couches de CuO_2 par unité cristallographique mises en « sandwich » entre les couches LaO ; le dopage peut conduire à des T_c de 45 K.

- Les composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{terre rare}$) sont du groupe '1-2-3' : deux couches de CuO_2 par maille, alternées par des éléments de terre rare, des couches BaO et des chaînes CuO . Ils peuvent atteindre une T_c de 94 K.

- Les composés $(\text{Bi}, \text{Tl}, \text{Hg})_m\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ avec $\text{M} = \text{Ba}$ ou Sr , $m = 1$ ou 2 et $n = 1, 2$ ou 3 ont les plus fortes valeurs de T_c pouvant atteindre 130 K. Leur élaboration exige un contrôle stoechiométrique des cinq éléments, chacun ayant des caractéristiques chimiques différentes. On y distingue les groupes '2201' (1 plan CuO_2), '2212' avec 2 plans CuO_2 et '2223' avec 3 plans CuO_2 . Les réservoirs de charge de ces composés sont des couches BiO , TlO ou HgO . Ce sont des systèmes dopés en trous. Une famille de cuprates dopée en électrons est $\text{R}_{2-x}\text{CeCuO}_{4+\delta}$ avec $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ et Pr avec un maxima de T_c vers 25K et une maille cristallographique contenant deux plans CuO_2 .

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous nous intéresserons dans ce travail à deux composés : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) et $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{R}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi[R]-2212) où R est un élément dopant. La littérature sur le composé LSCO est abondante car la concentration des porteurs de charge peut être maîtrisée sur un intervalle suffisamment large pour obtenir le spectre complet des états électroniques. Quant à $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212), il est plus difficile de contrôler sa concentration des porteurs.

2.1.1.1 Structure cristalline de Bi-2212

C'est en 1988 que Maeda et al [Maeda1988] ont rapporté, pour la première fois, la supraconductivité dans le système à base de bismuth. Dans ce composé (Cf. figure 2.1) les octaèdres CuO_6 sont disjoints en deux pyramides CuO_5 par intercalation d'un plan d'atomes de Ca. La structure cristalline du Bi-2212 est orthorhombique (groupe d'espace 66, symétrie Bbmb), avec des paramètres cristallins a et b très proches, et un paramètre c qui varie avec le dopage. Pour le dopage optimal (où la température critique est maximale), les paramètres de maille sont $(a,b,c) = (5,414 ; 5,418 ; 30,7)$ Å. Les plans CuO_2 sont les responsables des propriétés (supra)conductrices, les doubles plans BiO jouent le rôle de réservoir de charges et les plans supplémentaires SrO assurent la stabilité de la structure. Les blocs réservoirs et conducteurs sont empilés alternativement suivant l'axe c.

La structure réelle est en fait plus complexe du fait de l'existence d'une modulation incommensurable [Gao1988; Pham1994; Ruyter1994; Subramanian1998; Tarascon1988]. Cette modulation se traduit par une variation périodique de maille à maille de certains paramètres cristallographiques tels que les positions atomiques et les taux d'occupation des sites. L'incommensurabilité de cette modulation vient de ce que la période associée n'est pas en rapport simple avec les paramètres de mailles a,b et c. La modulation est définie par un vecteur q^* dans le réseau réciproque (a^*,b^*,c^*) :

$$\vec{q} = q_1 \vec{a}^* + q_2 \vec{b}^* + q_3 \vec{c}^*$$

Pour Bi-2212, $q_1 = 0$ et $q_3 = 1$ et seule la composante q_2 est irrationnelle :

$$\vec{q} \approx 0,21 \vec{b}^* + \vec{c}^*$$

L'origine de cette modulation est encore mal connue. Plusieurs hypothèses sont émises : effet du cuivre [Cheetham1988] ; effet de la paire solitaire $6s^2$ de Bi^{III} [Pham1994] ; oxygènes supplémentaires dans les couches BiO [Le Page1989; Yamamoto1990] ou une distorsion structurale [Calestani1989; Kambe1995; Kan1992; Kirk1988; Niu1989; Zhang1993].

2.1.1.2 Structure cristalline de La_2CuO_4

La maille de La_2CuO_4 est constituée de deux plans CuO_2 séparés par deux plans de LaO comme montré sur la figure 2.2. Il s'agit d'une succession de deux couches de type pérovskite translattées l'une par rapport à l'autre d'une demi-unité de maille. L'ensemble correspond à une structure quadratique de type K_2NiF_4 . Les tailles des cations La^{3+} ($r_i = 1,172$ Å) et Cu^{2+} ($r_i = 0,73$ Å) [Shannon1976] entraîne une disparité des longueurs de liaisons entre les plans LaO et CuO_2 et donc une déformation de la structure quadratique.

Bi₂Sr₂CaCu₂O₈

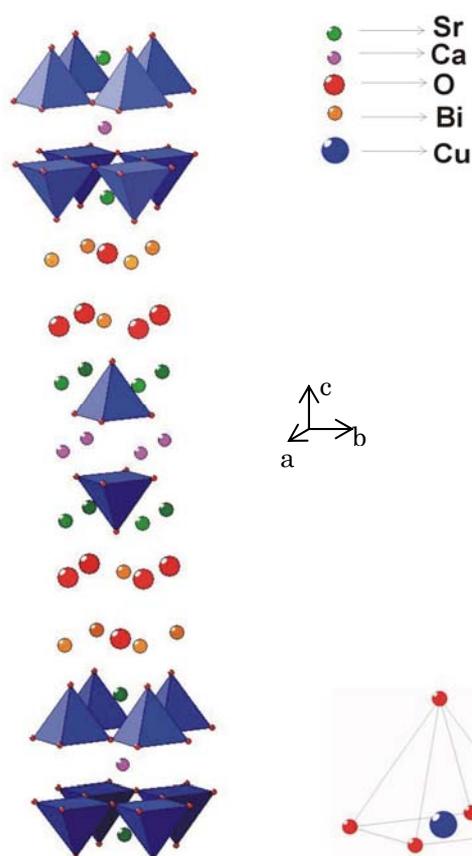


Figure 2.1 : Structure schématique de Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}.

La₂CuO₄

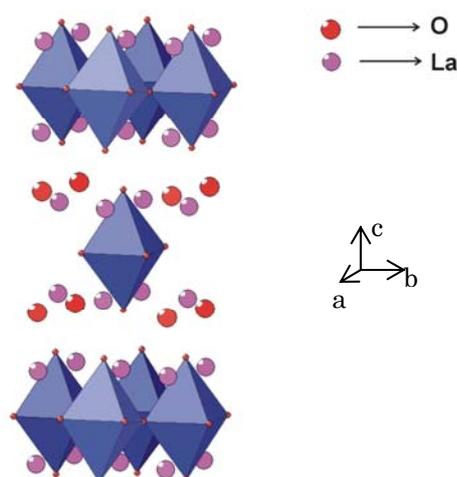


Figure 2.2 : Structure schématique de La₂CuO_{4-δ}.

Le critère de stabilité de Goldschmidt t définit cet écart de l'idéalité de la structure cubique [Goodenough1990]. Son expression est :

$$t = d_{\text{La-O}} / (\sqrt{2} \cdot d_{\text{Cu-O}}) \quad (2.1)$$

Si $t = 1$, la maille est quadratique ; pour $t = [0,86 ; 1]$ la maille est quadratique ou orthorhombique. Pour La₂CuO₄, à température ambiante, $t = 0,87$ inférieur à 1. Les plans CuO₂ sont en compression et les plans LaO sont sous contraintes. Sous ces sollicitations, la structure K₂NiF₄ passe de quadratique (groupe d'espace D_{4h}¹⁷, symétrie I4/mmm) à une distorsion légèrement orthorhombique (groupe d'espace D_{4h}¹⁸, symétrie Bmab) : ceci entraîne (i) un mouvement des oxygènes en dehors des plans Cu et (ii) une inégalité des quatre longueurs de liaisons LaO (dans le même plan). Autrement dit, il y a un léger « tilt » de l'octaèdre CuO₆ autour de l'axe a . A plus haute température, la structure se retrouve quadratique car les liaisons LaO s'allongent, ce qui diminue les contraintes entre les plans CuO₂ et les couches LaO. La transition structurale orthorhombique vers quadratique se situe vers 530K [Torrance1988; Yamada1992]. A température ambiante les paramètres de maille sont $(a,b,c) = (5,360 ; 5,402 ; 13,149) \text{ \AA}$.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1.2 Effet du dopage

2.1.2.1 Effet du dopage sur la température critique : cas de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

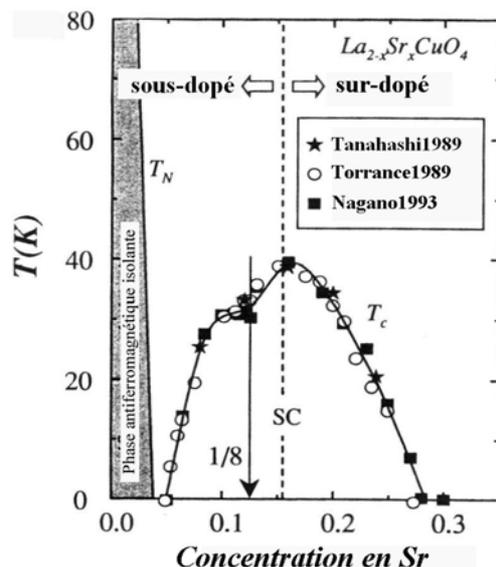


Figure 2.3 : Evolution de la température critique en fonction la concentration en strontium dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

En augmentant la concentration du strontium dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, on fait passer le composé d'un isolant antiferromagnétique à un supraconducteur, avec un maximum de température critique pour la concentration $x \sim 0,15$ (figure 2.3). Pour les parties sous-dopée et sur-dopée, la T_c s'annule respectivement à $x \sim 0,055$ et $x \sim 0,3$.

Une des raisons pour lesquelles le composé LSCO demeure un des systèmes les plus étudiés est que le dopage en trous est maîtrisé sur un large intervalle.

Remarquons qu'au-delà de la concentration des porteurs, les contraintes internes du matériau peuvent faire varier la T_c . Ainsi les T_c des films minces sont inférieures à celles des monocristaux [Kao1991]. Ceci est expliqué par la présence de contraintes de compression plus fortes induites dans les films minces par les substrats [Locquet1998].

Enfin, une dépression de T_c apparaît pour une concentration en trous $p \sim 1/8$ ($= 0,125$). Ce phénomène, déjà observé par Moodenbaugh en 1988 [Moodenbaugh1988], demeure un sujet de recherche. Pour certains chercheurs, cette anomalie 1/8 semble être une propriété universelle de tous les cuprates supraconducteurs, et semble être associée à une configuration particulière de stripes [Koike2001; Tranquada1996; Tranquada1995].

2.1.2.2 Effet du dopage Sr dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ sur la structure cristallographique

Les trous n'influent pas seulement sur la structure magnétique et électronique mais également sur la structure cristallographique. La substitution partielle de Sr dans La_2CuO_4 stabilise la structure quadratique K_2NiF_4 à température ambiante en modifiant les orbitales anti-liantes [Fleming1987; Radaelli1994]. L'influence de la concentration de Sr sur la température de transition structurale T_{st} (orthorhombique / quadratique) est présentée sur la figure 2.4(a). L'évolution des paramètres de maille est représentée sur la

figure 2.4(b). La phase quadratique correspond au groupe d'espace D_{4h}^{17} (symétrie I4/mmm) et la phase orthorhombique au groupe d'espace D_{4h}^{18} (symétrie Bmab)

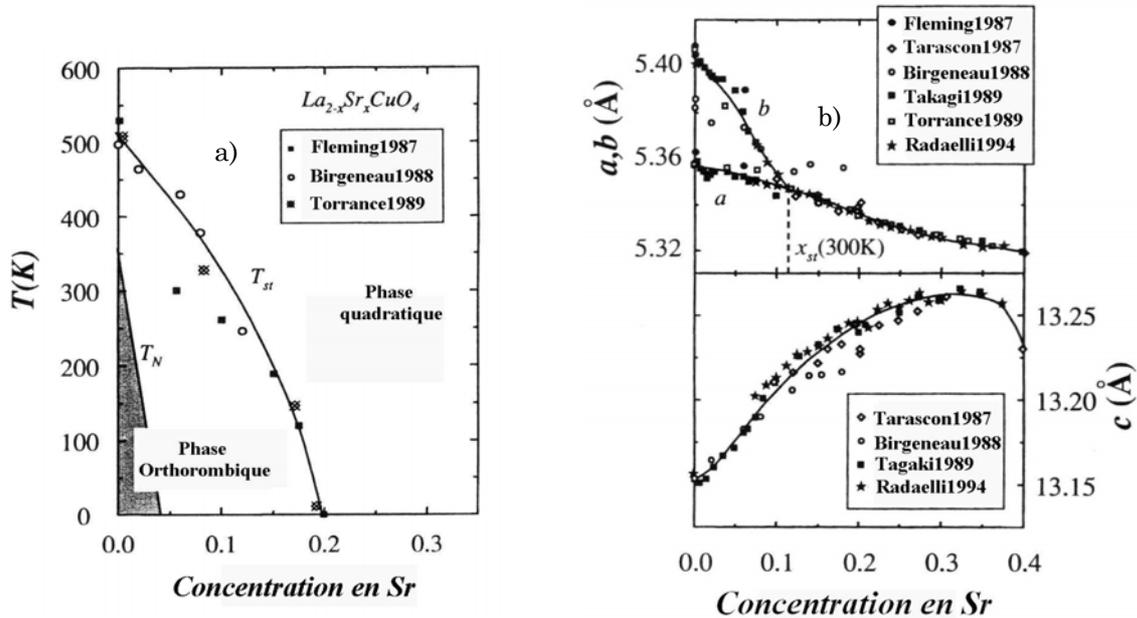


Figure 2.4: (a) Evolution de la température de Néel T_N et de la température de transition structurale T_{st} en fonction du dopage en strontium. (b) Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en strontium.

La conservation de charges du système $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ implique que la concentration des porteurs vaut $p = x - 2\delta$.

Soulignons que pour une concentration supérieure de dopage $x[Sr] > 0,15$, la concentration en trous p peut s'écarter de la loi de conservation pour compenser les lacunes d'oxygène induites par la substitution [Nguyen1983; Shafer1987; Torrance1989].

2.1.2.3 Effet du dopage à l'yttrium sur $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$

Le dopage en trous des plans CuO_2 est obtenu par l'introduction d'oxygène en excès qui se place dans les plans BiO et qui « pompe » des électrons des plans CuO_2 . Ainsi les blocs réservoirs assurent un transfert de charges (trous) vers les plans CuO_2 , qui acquièrent alors les propriétés supraconductrices. Concernant les composés $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$, la substitution d' Y^{3+} sur le site Ca^{2+} entraîne l'entrée continue d'oxygène dans la structure [Pham1994] celle-ci est trop faible pour compenser exactement la substitution non isovalente Y^{3+}/Ca^{2+} . Par conséquent, lorsque la teneur x en yttrium croît, le taux des porteurs dans les plans CuO_2 diminue. Au fur et à mesure que x augmente, ce mécanisme de compensation partielle des charges est de moins en moins efficace. La composition parent ($x = 0$) légèrement sur-dopée ($T_c = 82$ K) peut être amenée à un état de dopage optimal lorsque $x = 0,28$ ($T_c = 92$ K) puis atteint le régime sous-dopé pour de plus fortes concentrations en yttrium ($x = 0,43$; $T_c = 86$ K) [Villard1998].

Il est donc difficile de contrôler le taux des porteurs dans $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$ du fait de ce mécanisme complexe de formation de trous. Kluge et al. [Kluge1995] suggèrent que la concentration des trous est déterminé par $p = (\delta - x) / (2 - p')$ où p' fait référence au bismuth $Bi^{3+p'}$.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1.2.4 Effet d'autres dopants R sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{CuO}_{8+\delta}$

De nombreux travaux ont traité de l'influence d'autres dopants que l'yttrium sur site calcium. Parmi ceux-ci, citons quelques études comparatives effectuées sur des *échantillons céramiques* et comparant l'influence du dopant :

- Tarascon et al. [Tarascon1989] ont été les premiers à étudier les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ avec $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$. Ils ont montré que toutes les phases se forment, mais qu'il apparait des phases secondaires en début et fin de série (La, Pr et Yb, Lu).

- Yoshizaki et al. [Yoshizaki1991] ont mis en évidence que la température critique évoluait en fonction du rayon ionique pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ où $R = \text{La, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Y}$ et Yb comme le montre la figure 2.5. Au contraire, Sumana Prabhu et al. [Sumana Prabhu1994] n'ont pas trouvé de corrélation entre rayon ionique et T_c en comparant le dopage par Pr, Gd et Er.

•

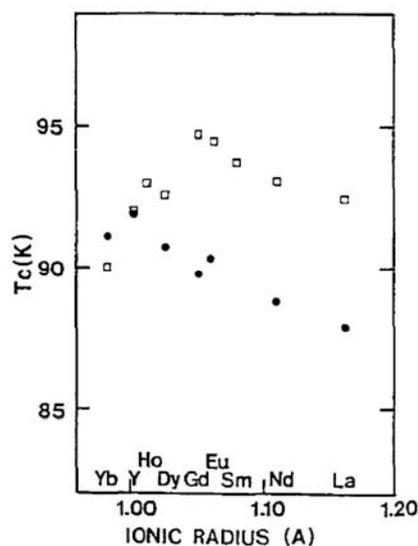


Figure 2.5 : Evolution de la température critique en fonction du rayon ionique de R pour des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ (cercles) et $\text{Y}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Yoshizaki1991].

- Les travaux de Gao [Gao1992] ont porté sur l'influence du magnétisme des dopants en analysant les compositions céramiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ où $R = \text{Y}$ (diamagnétique) et Gd, Pr (paramagnétiques). Ils ont montré qu'il n'y avait pas de relation entre magnétisme de l'élément dopant et la chute de la température critique.

Les tableaux suivants résument les principaux dopages sur site calcium et leurs effets. r_i est le rayon ionique donné par Shannon [Shannon1976]. m_{eff} est le moment magnétique effectif [Trémolet2000].

Nous avons choisi de différencier les études sur céramiques des études sur monocristaux. En effet, les caractéristiques physiques des céramiques peuvent être modifiées par les joints de grains et autres défauts présents dans ce type d'échantillons. Les transitions larges régulièrement observées sur les mesures d'aimantation et de résistivité en témoignent.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- Etudes sur céramiques

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	r_i (Å)	m_{eff} (μB)	Résultats obtenus
Ca^{2+}	1,14	/	/
La^{3+}	1,172	0	<ul style="list-style-type: none"> • Substitution de La se fait préférentiellement sur site Sr [Qian1999] • Température de pseudo-gap [Ruan2001]
Ce^{3+}	1,15	2,54	<ul style="list-style-type: none"> • Etat d'oxydation de Ce $> +\text{III}$ [Awana1993; Awana1996] • Transition métal-isolant à $x \sim 0,2$. Mécanisme VRH pour les composés semi-conducteurs [Awana1993; Rama Sita1994] [Wang1996]
Pr^{3+}	1,13	3,58	<ul style="list-style-type: none"> • Etat d'oxydation de Pr $> +\text{III}$ [Awana1993; Chen1994; Rama Sita1994] • Transition métal-isolant à $x \sim 0,4$. Mécanisme VRH pour les composés semi-conducteurs [Awana1993; Rama Sita1994] • Transition supraconducteur-isolant est expliqué par la localisation des trous par le désordre (distribution aléatoire de Pr sur site Ca) [Beschoten1996]. • [Chen1998; Rama Sita1998]
Nd^{3+}	1,123	3,62	[Gasumyants1996]
Gd^{3+}	1,078	7,94	<ul style="list-style-type: none"> • Mécanisme VRH pour les composés semi-conducteurs [Jayaram1991] • Diminution de la densité d'états au niveau de Fermi avec l'augmentation de Gd. Transition métal-isolant à $x \sim 0,6$ [Sanada1996]. • Suppression anormale de la supraconductivité en présence de zinc [Ilonca2000].
Tb^{3+}	1,063	9,72	Transition métal-isolant $x \sim 0,4$ et mécanisme VRH pour les composés semi-conducteurs [Singh1999]
Er^{3+}	1,03	9,58	[Ilonca2003]
Tm^{3+}	1,02	7,56	[Clayhold1989]

Tableau 2.6 : Résultats obtenus sur dopage en site en calcium de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur des céramiques.

Pour résumer ces résultats, le magnétisme de l'ion ne semble pas avoir d'influence sur la température critique. Une transition métal – isolant est observée en fonction du dopage et les semi-conducteurs peuvent être décrits par un mécanisme de conductivité VRH (Variable Range Hopping).

- Etudes sur monocristaux

Pour mieux étudier les caractéristiques physiques, les monocristaux sont préférés car ils ne présentent pas (ou moins) de défauts micro-structuraux.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	r_i (Å)	m_{eff} (μB)	Résultats obtenus
Ca^{2+}	1,14	/	/
La^{3+}	1,172	0	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance cristalline [Emmen1992; Mitzi1990] • Instabilités structurales : substitution de La sur Sr effectif jusqu'à $x_c = 0,3$. Au delà, on obtient des monocristaux de Bi-2201 dopés La [Jin1999].
Ce^{3+}	1,15	2,54	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance cristalline [Jin1995; Thamizhavel1997] [Wang1996]
Pr^{3+}	1,13	3,58	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance cristalline [Sun1998; Yeh2004] • Etat d'oxydation de Pr > +III [Sun1998] • Absence de T^* sur $\rho(T)$ expliqué par le magnétisme de Pr [Cao2000] • Pas d'influence magnétique sur T_c [Sun1999] • Effet du désordre [Li1998] [Feng2003; Takemura2000]
Gd^{3+}	1,078	7,94	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance cristalline [Zhao2000] • Instabilités structurales [Feng2003]
Er^{3+}	1,03	9,58	[Kitajima1999]

Tableau 2.7 : Résultats obtenus sur dopage en site en calcium de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur des monocristaux.

2.2 Techniques expérimentales

Après avoir présenté les propriétés des échantillons que nous allons étudier au cours de cette thèse, nous allons maintenant nous intéresser aux techniques expérimentales employées.

2.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres de réflectivité infrarouge étudiés dans ce travail ont été obtenus sur un spectromètre à transformée de Fourier de marque Bruker type 66v/s. Ce type d'appareil permet l'étude de la gamme spectrale $40\text{-}20000\text{ cm}^{-1}$ (5 à 2500 meV). Pour ce travail, nous avons restreint notre gamme d'étude à $60\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$. Ce type d'appareil permet l'étude en transmission et en réflexion ; nous ne nous intéresserons dans le cadre de cette thèse qu'aux mesures en réflexion.

2.2.1.1 Principe de l'interféromètre de Michelson

Le principe de la spectroscopie à transformée de Fourier réside sur l'interféromètre de Michelson. Ce dernier est composé d'une source lumineuse, une séparatrice et deux miroirs : l'un mobile, l'autre fixe (figure 2.8). Le faisceau lumineux arrivant sur la séparatrice est divisé en deux rayons d'intensité égale et cohérents entre eux. Si le miroir mobile n'est pas symétriquement positionné face au miroir fixe par rapport à la séparatrice, on obtient des interférences à l'infini.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

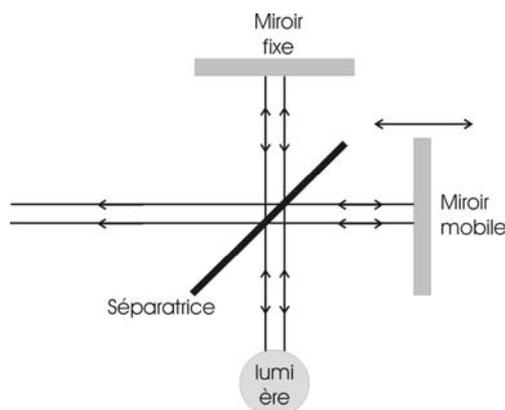


Figure 2.8: Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson.

Le faisceau sortant de l'interféromètre de Michelson correspond à la recombinaison des deux faisceaux issus de chaque miroir. Il est donc fonction de la position des deux miroirs. Par conséquent, à chaque variation de position d'un miroir correspond une différence de chemin optique entre les deux faisceaux. L'interférogramme correspond à la variation de l'intensité lumineuse en fonction du déplacement du miroir mobile.

Si la source est un faisceau monochromatique (laser), l'interférogramme est sinusoïdal. Pour un faisceau polychromatique, l'interférogramme a une forme plus complexe. La transformée de Fourier de l'interférogramme obtenu donne le spectre de la source lumineuse.

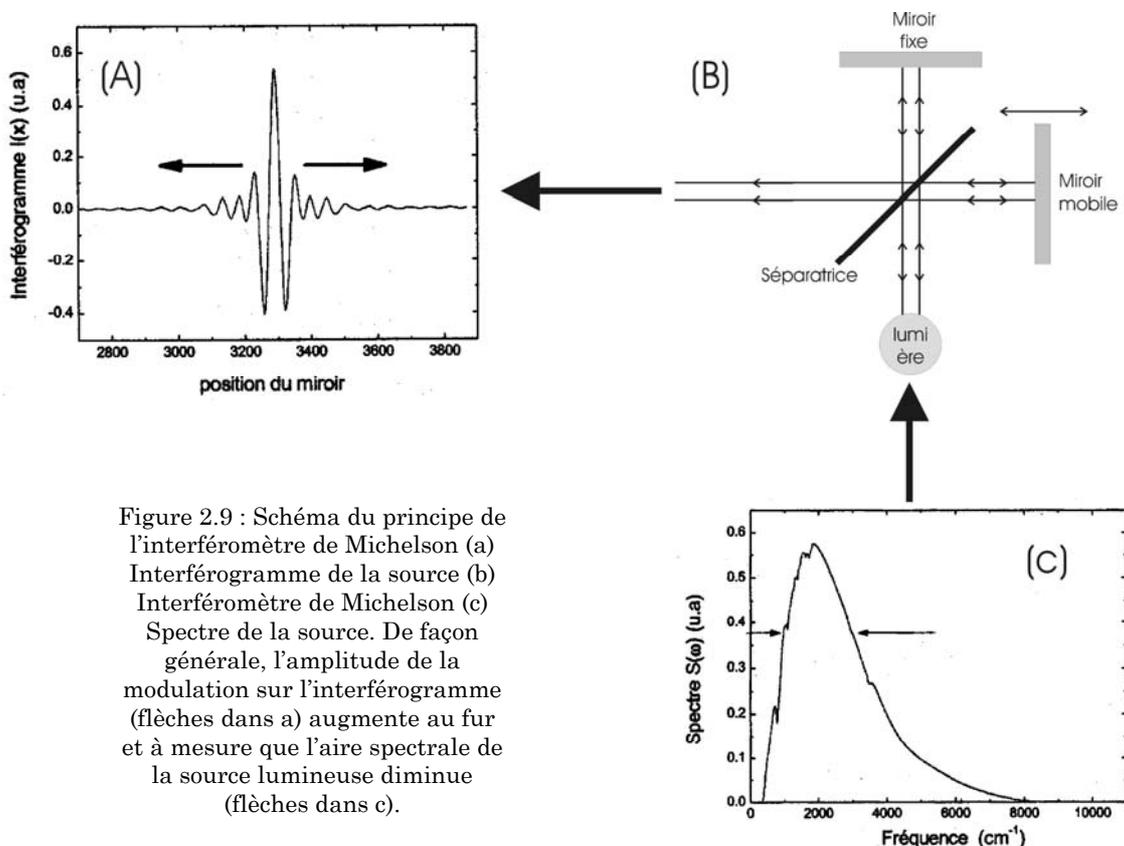


Figure 2.9 : Schéma du principe de l'interféromètre de Michelson (a) Interférogramme de la source (b) Interféromètre de Michelson (c) Spectre de la source. De façon générale, l'amplitude de la modulation sur l'interférogramme (flèches dans a) augmente au fur et à mesure que l'aire spectrale de la source lumineuse diminue (flèches dans c).

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.2.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier

L'interférogramme ainsi obtenu est alors envoyé sur le matériau que l'on veut étudier. Le rayonnement réfléchi par ce matériau est mesuré par un détecteur qui analyse les variations temporelles. Un ordinateur calcule la transformée de Fourier inverse pour tracer le spectre de réflexion de l'échantillon.

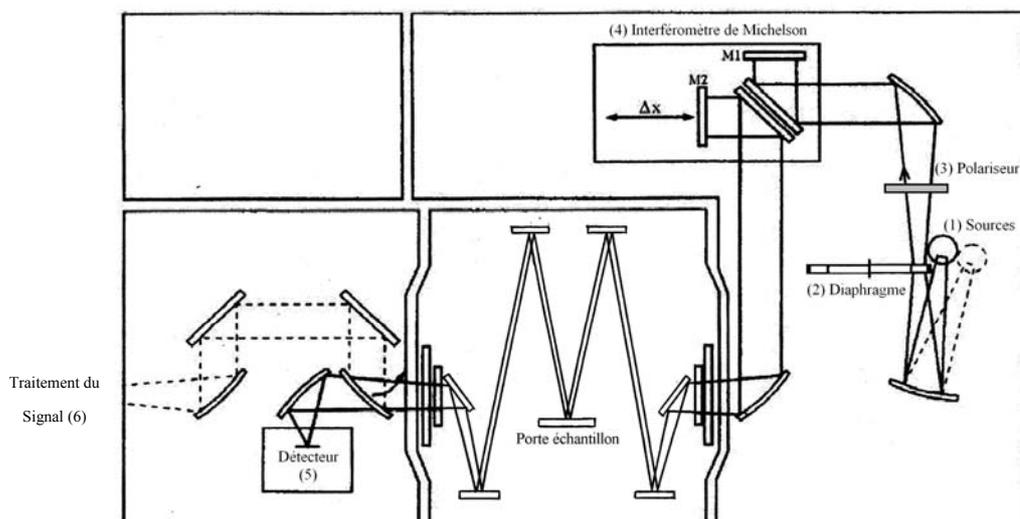


Figure 2.10 : Schéma du spectromètre à transformée de Fourier (Marque Bruker type IFS 66vs).

La figure 2.10 présente le chemin optique parcouru dans le spectromètre.

(1) Les sources : ce sont des sources thermiques qui émettent dans différentes gammes spectrales. Un ruban de tungstène incandescent est utilisé pour l'infrarouge proche. L'infrarouge moyen est obtenu par une barrette chauffée de carbure de silicium (Globar©) et une lampe à vapeur de mercure est utilisée pour l'infrarouge lointain.

(2) Le diaphragme : celui-ci permet de contrôler la taille du faisceau (entre 0,25 et 12 mm).

(3) Le polariseur : Il permet de diriger la polarisation du rayonnement à partir de sa rotation gouvernée par un moteur. Ce dispositif est primordial pour l'étude de matériaux anisotropes comme le sont les cuprates. Dans l'infrarouge proche et moyen, on utilise des grilles d'aluminium et des grilles de titane pour l'infrarouge lointain.

(4) L'interféromètre de Michelson – La séparatrice : suivant la gamme spectrale étudiée, différentes séparatrices sont utilisées : UV/Ca (substrat CaF_2 recouvert d'une couche de Si) pour l'infrarouge proche. Une lame de Germanium/KBr pour l'infrarouge moyen et un film de Mylar recouvert de Germanium pour l'infrarouge lointain.

(5) Les détecteurs : ceux-ci ont pour rôle de convertir le signal lumineux en signal électrique. Trois types de détecteurs sont employés suivant la gamme spectrale étudiée. Une diode en silicium pour l'infrarouge proche, un détecteur DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate) avec une fenêtre de KBr dans l'infrarouge moyen et un détecteur DTGS/PE (fenêtre en polyéthylène) pour l'infrarouge lointain.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

(6) Traitement du signal : l'ordinateur relié à un dispositif électronique trace le spectre de réflectivité de l'échantillon via une transformée de Fourier inverse.

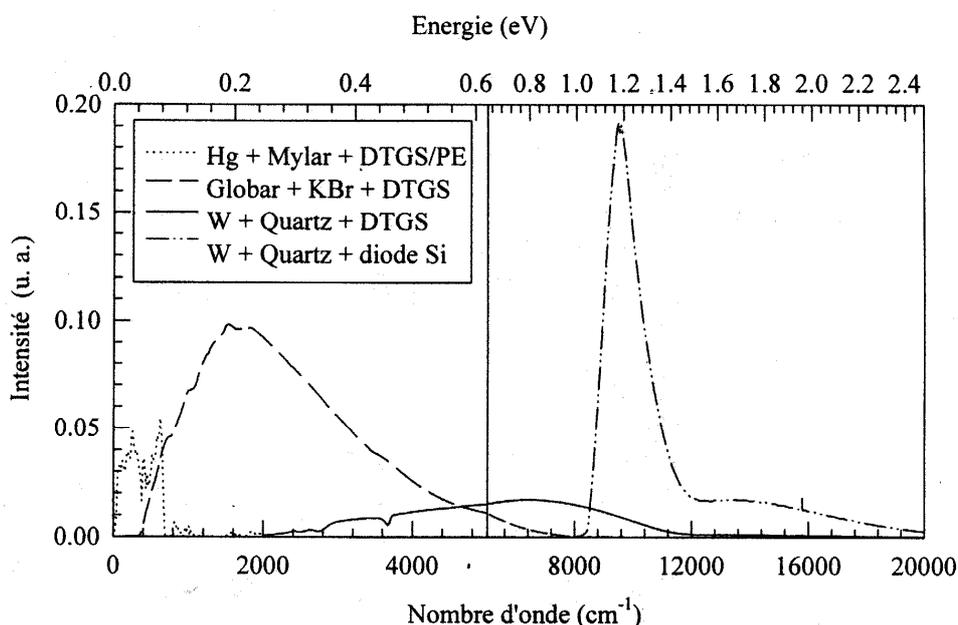


Figure 2.11 : Différentes combinaisons (source / séparatrice / détecteur) utilisées sur le spectromètre.

Dans l'interféromètre de Michelson, la source laser monochromatique Hélium-Néon a pour rôle d'échantillonner à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ le spectre mesuré avec un signal monochromatique de nombre d'onde connu $15\,798,5 \text{ cm}^{-1}$. Un aller-retour du miroir définit le scan. Plus le nombre de scans est important, plus le rapport signal/bruit est amélioré. Le déplacement maximal du miroir détermine la résolution de la mesure. Plus ce déplacement est grand, meilleure est la résolution. L'interférogramme finalement obtenu correspond donc à une moyenne de plusieurs scans. Soulignons que le calcul de la transformée de Fourier s'effectue de zéro à l'infini. Or nous ne mesurons que sur une gamme restreinte de temps, l'interférogramme est donc multiplié par une fonction ad. hoc. (apodisation) auquel on rajoute de part et d'autres des zéros pour le calcul de la transformée de Fourier.

A propos de l'échantillon, pour l'étude de la réflectivité, il est nécessaire d'être dans des conditions de réflexion spéculaire : le rayonnement réfléchi doit être renvoyé dans le même plan que le rayonnement incident. Il est donc obligatoire de polir l'échantillon pour que la surface soit la plus lisse et la plus plate possible.

Les mesures sont effectuées sous un vide de 7 à 8 mBar pour éliminer les contributions des molécules polaires présentes dans l'atmosphère comme l'eau et le gaz carbonique dans l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain. Elles sont effectuées à l'air dans la zone MIR/NIR.

Le spectre de réflectivité de l'échantillon est déterminé par la division de la mesure de la réflectivité spéculaire de l'échantillon sur le spectre d'un miroir appelé référence. Nous discuterons plus en détails de l'importance de ce miroir dans le chapitre suivant 2.2.1.4 sur la précision des mesures.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.2.1.3 Cryostat

Les mesures à basse température ont été effectuées dans un cryostat à hélium liquide (Air Liquide). Celui-ci a été spécialement mis au point pour s'adapter sur le spectromètre. Il est constitué d'un porte-échantillon à deux cotés, l'un pour fixer l'échantillon et l'autre pour fixer le miroir de référence. Pour assurer une bonne thermalisation, ce porte échantillon est en cuivre. L'échantillon et le miroir y sont fixés par de la laque d'argent.

Il est possible de tourner le cryostat sur une base fixée au spectromètre. Ainsi en pivotant le cryostat de 180°, on éclaire soit l'échantillon soit le miroir.

Le refroidissement est assuré par une circulation d'Hélium contrôlée par une vanne pointeau. A l'intérieur, un vide secondaire est assuré. Les faisceaux incidents et réfléchis passent à travers une fenêtre en polypropylène pour la gamme infrarouge lointain et en KRS-5 (TlBr – TlI) pour la gamme infrarouge moyen et proche. La température est fixée par un contrôleur de température de marque Neocera et de type LTC-11. La précision sur les mesures est de 2 K.

2.2.1.4 Précision des mesures

La technique de mesure de réflectivité infrarouge des cuprates est très délicate et exige énormément de rigueur dans le protocole expérimental. Nous allons essayer dans ce paragraphe de détailler point par point les différentes sources d'erreurs de la mesure et de montrer comment, à chaque fois, nous avons procédé pour obtenir des résultats avec une marge d'erreur la plus faible possible.

La forte anisotropie des cuprates exige une bonne distinction des plans conducteurs **ab** de l'axe semi-conducteur **c**. Ceci explique pourquoi une étude sur volume (comme des monocristaux de LSCO) est plus difficile qu'une étude sur surface (films minces ou monocristaux de BSCCO qui se clivent suivant les plans **ab**) [Tajima2005].

- Qualité des échantillons

Pour s'assurer des résultats sur un échantillon donné, nous devons être certain que celui-ci ne possède pas de défauts intrinsèques. La qualité des échantillons est donc essentielle. Par qualité, il faut comprendre un matériau hautement homogène de par sa composition microscopique et macroscopique, sans joints de grains et mono-domaine.

De plus, la forte anisotropie électronique des cuprates impose une étude infrarouge sur des monocristaux pour bien distinguer le comportement des plans conducteurs, de l'axe semi-conducteur.

Les monocristaux que nous allons étudiés ont été élaborés par la technique de fusion de zone par C. Marin au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA de Grenoble [Marin1999]. Cette technique d'élaboration est détaillée au chapitre 5 de cette thèse. La zone correspondant aux premiers stades de la croissance cristalline possède de nombreuses hétérogénéités du fait que les cuprates sont des composés à fusion non-congruente (composition du liquide différente de celle du solide). Les échantillons étudiés proviennent du dernier stade de la croissance cristalline où l'homogénéité et l'unicité du domaine sont optimales.

Les échantillons ont été découpés parallèlement à l'axe **c** à l'aide une scie à fil, après une identification des axes par une analyse Lauë. La stœchiométrie des échantillons a été vérifiée par analyses EDS et des photographies MEB ont montré que les échantillons

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

n'étaient pas multi-domaines. Les détails sur les caractérisations sont référés par ailleurs [Marin1999]. Les échantillons se présentent sous forme cylindrique avec une épaisseur d'environ 2 mm et un diamètre de 6 mm.

- **Etat de surface**

La surface de l'échantillon étudiée doit être polie afin de se placer dans des conditions de réflexion spéculaire : le rayon incident, le rayon réfléchi et la normale à la surface au point de contact sont situés dans le même plan. Lors du polissage, il est important de bien positionner l'échantillon pour que celui-ci soit rigoureusement poli parallèlement à l'axe c .

Pour cela, les échantillons sont extraits par découpage du barreau cristallin avec une épaisseur d'environ 4 mm et orientés suivant la technique d'identification des axes au Lauë. De cette façon, lorsque l'on place l'échantillon sur les supports de la polisseuse, on est assuré que le polissage s'effectue perpendiculairement aux plans **ab**. Les blocs supports échantillons sont réglables en hauteur, les échantillons y sont fixés par de la cire d'Arkenson©.

Pour mieux polir les monocristaux, nous avons ici préféré un polissage manuel à un polissage mécanique. Le polissage est effectué à l'eau en prenant soin de tourner l'échantillon dans le sens et en sens inverse des aiguilles d'une montre pour amoindrir les rayures. Il est effectué sur des disques au carbure de silicium. Nous commençons par des disques avec une granulométrie¹ de 800 puis nous utilisons des granulométries de plus en plus fines : 1000, 1200, 4000. Le polissage se termine par deux passages sur des feutres chargés de pâte diamantée 3, 1 μm puis une suspension d'alumine abrasive $\frac{1}{4}$ micron pour obtenir un état de surface dit de « polissage miroir ».

- **Taille du faisceau / Méthode du cône**

Le diamètre typique des monocristaux ici étudiés est de 6 mm. Pour obtenir un bon signal, la taille du faisceau incident doit être la plus large possible. Mais pour s'assurer que la lumière incidente éclaire bien uniquement que l'échantillon, un diamètre de faisceau de 3 mm est choisi². En effet, lors des mesures en température, la dilatation de la canne porte-échantillon avec le froid peut varier jusqu'à 2 mm et le faisceau peut éclairer en dehors de l'échantillon. En résumé, le choix de la taille du faisceau correspond à un compromis entre grand diamètre pour augmenter la qualité du signal et petit diamètre pour s'assurer que le faisceau éclaire uniquement l'échantillon.

Une autre technique mise au point par Homes [Homes1993] peut être employée pour améliorer la qualité des mesures. Il s'agit de placer l'échantillon sur un cône noir. Ainsi en utilisant une taille de faisceau plus grande, on mesure sur la totalité de la surface de l'échantillon. Nous avons nous même vérifié par cette technique qu'un diamètre de faisceau de 12, 10, 9 et 8 mm donnait la même information. En dessous, la valeur de la réflectivité diminuait en fonction du diamètre. Pour les mesures en température, on est

¹ La granulométrie est le paramètre essentiel qui va déterminer la finesse du travail réalisé. Elle est caractérisée par un nombre (de 400 à plus de 4000) qui correspond au maillage du tamis utilisé pour calibrer les grains d'abrasif. Le tamis théorique en question mesurant 1 pouce carré (2,54x2,54 cm soit 6,45 cm²). Un abrasif de grain 400 a été calibré avec un tamis possédant 120 perforations au pouce carré. Plus ce nombre est élevé plus le grain est fin.

² Un diaphragme situé entre les sources et le polariseur, fixe la taille du faisceau (Cf. figure 2.10)

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

toujours assuré d'éclairer la totalité de la surface de l'échantillon, quelle que soit la dilatation de la canne. Pour ce type de mesure, un diamètre de 12 mm est choisi.

- **Polarisation**

Les cuprates sont des milieux bi-dimensionnels avec des plans **ab** conducteurs et un axe **c** semi-conducteur. Pour différencier l'information provenant des plans conducteurs ou de l'axe isolant, il faut correctement diriger le champ électrique du rayonnement incident parallèlement à la direction qui nous intéresse. Pour cela, on utilise un polariseur (Cf. figure 2.10).

L'utilisation du polariseur et, plus particulièrement, la recherche des axes est délicate. A chaque angle de polarisation, il faut refaire une référence miroir. A chaque gamme spectrale correspond un polariseur. Par conséquent, à chaque changement de gamme spectrale il faut retrouver les axes. De plus, la présence du polariseur diminue l'amplitude du rayonnement incident et il faut donc compenser par un temps de mesure plus important.

La recherche des axes doit être effectuée avec beaucoup de vigilance pour s'affranchir d'une pollution (mélange) d'un axe dans un autre. Cette éventuelle pollution est l'objet de discussions dans la littérature [Tajima2005; Tajima2003]. Dans notre cas, nous avons recherché les angles de polarisation donnant un spectre avec une réflectivité maximale (attribué aux plans **ab**) et un autre avec une réflectivité minimale (attribué à l'axe **c**). L'incertitude sur ces angles de polarisation est à relier aux pas moteurs fixés pour la mesure, soit environ 2°.

- **Miroir et normalisation**

La réflectivité absolue de l'échantillon est obtenue en effectuant le rapport de la réflectivité de l'échantillon sur la réflectivité d'un miroir appelé référence. Par ce rapport, on élimine toutes les contributions qui apparaissent tout au long du chemin optique (dont celles liées à la source). Mais ce calcul ne prend pas en compte les pertes de la lumière dues à la rugosité de la surface de l'échantillon qui entraîne une réflexion non spéculaire.

Une référence parfaite devrait avoir une réflexion égale à 1 du rayonnement incident dans toute la gamme étudiée. Dans notre étude, nous avons pris un miroir en argent dont la réflectivité vaut environ 0,98 dans la gamme spectrale ici étudiée (60 – 13 000 cm⁻¹). Il y a donc une erreur systématique du miroir de 2 % due à la réflectivité du miroir. En considérant l'aspect de surface des échantillons, cette erreur est augmentée. Pour corriger au mieux cette erreur systématique sur chaque mesure, nous avons déposé une couche d'or sur nos échantillons par évaporation et nous avons déterminé la réflectivité absolue de l'échantillon en considérant cette référence. Cette technique propose deux principaux avantages : i) la réflectivité de l'or vaut 0,99 jusqu'à 12 000 cm⁻¹ et ii) on prend en compte les pertes dues à l'aspect de surface.

En toute rigueur, pour les mesures en température, le spectre de réflectivité du dépôt d'or aurait dû être mesuré à chaque température étudiée. Dans notre cas les spectres de réflectivité absolue à chaque température sont déterminés à partir du spectre absolu de l'échantillon à l'ambiante. En fait, on « normalise » les spectres obtenus en température par rapport à celui de l'ambiante :

$$R_{\text{échantillon}}^{\text{absolue}}(T) = \frac{R_{\text{échantillon}}(T)}{R_{\text{miroir Ag}}(T)} \quad (2.2)$$

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

$$R_{\text{échantillon}}^{\text{absolue et normalisée}}(T) = \frac{R_{\text{échantillon}}(T) * R_{\text{miroir Ag}}(300K) * R_{\text{échantillon}}(\text{ambiante})}{R_{\text{miroir Ag}}(T) * R_{\text{échantillon}}(300K) * R_{\text{miroir Au}}(\text{ambiante})} \quad (2.3)$$

Dans ce calcul, on appelle $R_x(300K)$ la mesure de réflectivité à 300K dans le cryostat et $R_x(\text{ambiante})$ la réflectivité à l'ambiante hors cryostat. Cette normalisation permet de corriger les pertes dues au passage du rayonnement incident dans les fenêtres du cryostat. Par ce calcul on estime à moins de 1 % l'erreur expérimentale liée à la réflectivité.

- Evolution des spectres de réflectivité en fonction de la gamme étudiée

Les spectres ici étudiés ont été mesurés dans trois gammes spectrales : le FIR entre 60 et 400 cm^{-1} ; le MIR entre 400 et 8000 cm^{-1} et le NIR-MIR entre 7000 et 13000 cm^{-1} . Entre ces gammes, il apparaît régulièrement un décalage entre les courbes. Les sources de ce décalage sont nombreuses : changement des sources et de la température; séparatrices différentes ; évolution des détecteurs ... Pour raccorder l'ensemble des spectres, on considère le spectre MIR comme correct, car c'est dans cette gamme que les réglages constructeurs sont garantis. A partir de spectre, on affecte un coefficient correcteur au spectre NIR et FIR pour retrouver le raccordement avec la gamme MIR.

Soulignons que le détecteur de la gamme FIR (DTGS/PE) est moins performant que ceux des gammes MIR et NIR, le bruit de fond y est donc plus important. Lorsque l'on rajoute le polariseur et le cryostat, on diminue d'avantage l'amplitude du rayonnement ce qui rend difficile les prises de mesures en température dans la gamme FIR.

- Conductivité optique - Extrapolation

Pour la détermination de la conductivité optique, la réflectivité absolue doit être définie à moins de 2 % près [Lobo1996]. Nous avons montré précédemment l'importance de la qualité du miroir sur l'incertitude du spectre de réflectivité.

Les extrapolations sont également importantes pour la détermination de la conductivité optique (Cf. § 2.2.4). Dans notre étude, pour extrapoler nous avons ajusté le spectre de réflectivité à partir d'un modèle de fonction diélectrique (Cf. chapitre 3). A partir de ce modèle, nous avons déduit l'information manquante basse fréquence de [0 ; 500] cm^{-1} et haute fréquence de [10 000 ; 50 000] cm^{-1} . Le logiciel FOCUS¹ mis au point par Domingos de Sousa a été utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux. La précision des mesures est de l'ordre du cm^{-1} sur les fréquences, de 5 à 10 % sur le terme d'amortissement et de 0,1 sur la détermination de ϵ_∞ .

2.2.2 Résistivité

2.2.2.1 Enceinte cryogénique

Les mesures de résistivité sont effectuées dans un cryostat à hélium liquide de marque Oxford. Sa plage de fonctionnement va de 4K à la température ambiante. Il est composé de 3 enceintes principales :

(i) une garde d'azote, isolée de l'extérieur par un vide secondaire inférieur à 10^{-4} mBar, dont le rôle premier est d'offrir un écran thermique entre le milieu ambiant et l'enceinte d'hélium liquide.

¹ Disponible à la page électronique : <http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

(ii) une garde d'hélium, qui sert de réservoir. Une bobine supraconductrice Nb/Sn, alimentée par un générateur de courant extérieur, est placée au fond de cette enceinte.

(iii) une partie centrale, où l'on insère le porte-échantillon. Un évaporateur, situé en bas de l'enceinte, permet de réguler le débit des vapeurs d'hélium qui passent dans la partie centrale. On peut ainsi adapter la quantité de froid à la plage de température que l'on cherche à étudier.

2.2.2.2 Le porte-échantillon

Le dispositif porte-échantillon est placé au bout d'une canne de mesure métallique, munie d'écrans thermiques. Au sommet de cette canne, on trouve 2 connecteurs : un qui rassemble les fils de mesure et un autre qui sert à connecter le contrôleur de température. Le porte-échantillon, dont tous les éléments sont en cuivre, est placé au bout de la canne de mesure. Il se constitue d'un bloc principal entouré d'un tube de cuivre autour duquel est enroulé un fil résistif de chauffage, faisant office de chaufferette. L'ensemble s'imbrique dans un support principal sur lequel est placée une plaquette où l'échantillon a été collé.

Les fils de contacts sont reliés à deux circuits imprimés, disposés de part et d'autre de l'échantillon. Dans le volume du bloc principal sont insérées trois sondes permettant d'obtenir une régulation précise de la température sur toute la plage de fonctionnement du cryostat. Une sonde en platine est utilisée pour les mesures effectuées dans la gamme haute température-faible champ magnétique. A basse température, la régulation se fait à l'aide d'une sonde en carbone-glass, peu magnéto-résistive. Pour une bonne homogénéité thermique, tous les éléments ont été mis en contact avec le bloc de cuivre à l'aide de graisse Apiezon, qui possède une bonne conductivité thermique et est parfaitement adaptée aux mesures à très basse température.

2.2.2.3 La bobine de champ magnétique et le contrôleur de température

Une bobine supraconductrice en niobium-étain ($T_c \sim 20$ K), est immergée dans le bain d'hélium liquide. L'ajustement du champ magnétique se fait à l'aide d'une alimentation de courant extérieure, de marque Oxford, qui peut fournir jusqu'à 100 ampères et permet ainsi d'atteindre des valeurs de champ magnétique de l'ordre de 9 Teslas. La valeur de la température est mesurée via un contrôleur ITC 4.

2.2.2.4 Réalisation des contacts

La qualité des mesures dépend fortement de la réalisation des contacts. Il est important de réduire le plus possible la résistance des contacts et limiter le bruit qu'ils induisent sur les mesures.

- Sur monocristaux :

La technique de pose des contacts sur monocristaux est relativement délicate en raison de leurs faibles dimensions. Notre méthode consiste à déposer directement des plots de laque d'argent sur les échantillons avec des fils d'or d'un diamètre de 25 μm . Un recuit thermique d'une dizaine de minutes à 400°C est alors nécessaire pour faire diffuser l'argent et obtenir à la fois une bonne tenue mécanique et une faible résistance des contacts.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

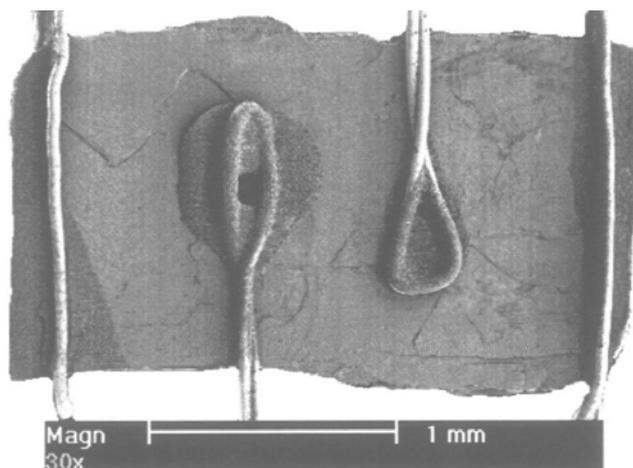


Figure 2.12 : contacts sur des monocristaux de Bi[Y]-2212.

- Sur céramiques :

Les échantillons ont été préparés comme suit : (1) des pastilles de 13 mm de diamètre sur une épaisseur de 2 mm (~ 500 mg de poudre) ont été pressées d'abord dans une pastilleuse pour la mise en forme et ensuite dans une presse isostatique à 3000 Bars. (2) La pastille est ensuite frittée à 860°C durant 12 heures sous air. (3) Des échantillons sont découpés de cette pastille à l'aide d'une scie à fil, avec une taille d'environ 7 x 4 x 1 mm³. (4) L'échantillon est entouré de quatre contacts en laque d'argent (deux aux extrémités pour le courant, deux au centre pour la tension). Les connexions se font via des fils d'or.

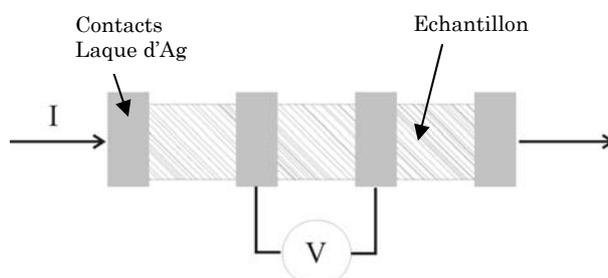


Figure 2.13 : Représentation schématique des contacts utilisés sur des échantillons céramiques.

2.2.2.5 Acquisition des données

Nous utilisons une source de courant modèle Keithley 224, qui permet d'appliquer à l'échantillon des courants allant de 1 nA à 100 mA, avec une précision de 5 pA. La tension est mesurée grâce à un multimètre modèle Keithley 2001. Avec ce type d'appareil, il est possible d'obtenir une sensibilité de 5×10^{-11} Volts.

Toutes les mesures présentées dans ce travail ont été effectuées en courant continu. La prise des mesures a été effectuée à l'aide de la technique dite "à quatre points", qui permet de s'affranchir de la résistance des contacts. La différence de potentiel, générée par l'effet de la température sur un contact entre deux conducteurs différents (contact métallique et le supraconducteur), varie avec la température mais ne dépend pas du sens du courant.

L'expression pour la tension mesurée est alors :

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

$$V(I) = V_{\text{réel}}(I) + V_0 \text{ avec } V_{\text{réel}}(I) = -V_{\text{réel}}(-I) \quad (2.4)$$

Ainsi, en inversant systématiquement le sens du courant, on mesure $V(+I)$ et $V(-I)$ pour en déduire:

$$V_{\text{réel}}(+I) = (V(+I) - V(-I))/2 \quad (2.5)$$

Une partie des mesures a été effectuée à l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux.

2.2.3 Techniques de caractérisation

Dans ce paragraphe nous présentons les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons après synthèse.

2.2.3.1 Diffraction de rayons X

Les matériaux synthétisés sont, de façon systématique, caractérisés par diffraction des rayons X. Les spectres obtenus constituent un moyen rapide d'analyse qualitative permettant d'identifier les différentes phases en présence, et de contrôler la pureté du matériau étudié, étape préalable à toute étude structurale plus poussée. Les diagrammes RX sont obtenus sur un diffractomètre de type BRUKER D8 utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les diagrammes ici présentés ont été obtenus sur l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ pendant un temps de comptage de 5 secondes.

L'analyse des diagrammes permet également de discuter de la cristallinité des poudres en déterminant la largeur à mi-hauteur (FWHM) de pics caractéristiques.

2.2.3.2 Microscopie électronique à balayage

La microstructure des échantillons a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (PHILIPS XL 40 ESEM) au C.R.M.H.T. à Orléans. Les micrographies obtenues ont été faites en électrons secondaires pour des observations concernant la morphologie et la taille des grains. Les photographies prises en électrons rétrodiffusés permettent d'identifier et d'analyser la présence de différentes phases.

Le MEB est couplé d'une sonde EDS-WDS qui permet de connaître la composition des échantillons. Le principe de cette analyse électronique réside sur l'étude des rayons X émis par le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Les rayons X émis sont caractéristiques des éléments de l'échantillon. La détection des rayons X peut se faire par deux méthodes :

- ➔ Détection en spectroscopie d'énergie : EDS (Energy Dispersive Spectrometry) où le détecteur sonde l'énergie du rayonnement X caractéristique de l'élément.
- ➔ Détection en longueur d'onde : WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry ou microsonde de Castaing) où le détecteur s'intéresse à la longueur d'onde du rayonnement X.

La première méthode a l'avantage d'être plus rapide mais les résultats sont peu précis. Pour un dosage quantitatif sur des petites quantités et avec une plus grande précision, la technique WDS est plus adaptée.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Soulignons que ce type d'analyse nécessite des échantillons denses. En effet, la porosité des échantillons entraîne une diffraction du faisceau d'électrons qui se traduit par une plus grande incertitude sur les résultats.

- Microscopie électronique haute résolution (HREM)

Les études de HREM ont été effectuées avec un microscope PHILIPS CM 12 (fonctionnant à 120 kV) au Commissariat à l'Energie Atomique de Tours. Cette technique de caractérisation renseigne sur l'existence d'éventuels défauts et/ou mise en ordre à l'échelle atomique qui ne peuvent pas être décelés par la diffraction des rayons X.

Le principe de cette technique de caractérisation réside sur une interférence entre un faisceau transmis et un faisceau diffracté sur l'échantillon. La figure d'interférence obtenue est une image du potentiel périodique créé par les atomes. On peut ainsi visualiser directement l'organisation des atomes, alors que dans le cas d'une figure de diffraction, il faut interpréter cette figure pour avoir l'organisation. On voit donc les défauts : joints de grain, dislocations... Cependant, il ne s'agit pas à proprement parler d'images d'atomes mais d'une projection du potentiel créé par ces atomes.

La préparation des échantillons a été réalisée par extraction de lamelles, polissage et amincissement ionique. Plusieurs lamelles sont collées ensemble afin d'obtenir une bonne orientation sur la tranche que l'on désire analyser.

2.2.3.3 Mesures d'aimantation

Les valeurs d'aimantation des poudres ont été mesurées sur un SQUID (Superconducting QUantum Interface Device) de marque Quantum Design MMPS-5S au laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux (CRISMAT) à Caen.

Le SQUID est un magnétomètre ultra-sensible, formé d'une jonction Josephson couplée à une bobine. En plaçant un échantillon entre la jonction et la bobine, on mesure les variations de quantum magnétique de l'échantillon.

Les mesures ici présentées ont été effectuées en courant continu (DC) sous un champ magnétique de 10 Oe après désaimantation. La poudre est refroidie en mode ZFC (Zero Field Cool), c'est à dire refroidie sans champ puis montée en température après installation du champ magnétique. La mesure s'effectue sur environ 10 mg de poudre, placée dans une gélule.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES