

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI

David Barba

**ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE
DES COMPOSÉS $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($RE = Nd, Sm, Pr, Y$)
DANS L'INFRAROUGE MOYEN**

Mémoire présenté au Département de Physique
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Mai 1999

III -1227



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-56857-1

Canada

Sommaire

Ce rapport traite de l'étude par spectroscopie optique des composés $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($RE = Nd, Sm, Pr$ et Y , $0,00 < x < 0,25$ et $y \sim 6,00$) dans l'infrarouge moyen. Il s'inscrit dans le cadre de vastes recherches engagées sur plusieurs familles de cuprates, dont l'objectif est l'analyse spectrale des excitations Raman et absorptions IR, entre 100 et 10000 cm^{-1} . Il se focalise tout particulièrement sur l'interprétation des bandes comprises entre 1000 et 1500 cm^{-1} et s'engage sur la polémique développée autour de l'identification de la bande d'absorption à 1436 cm^{-1} par des processus d'origine magnétique. Alors qu'aucune démonstration n'a jusqu'alors pu certifier une telle assignation, et que l'état des travaux sur la question stagne depuis plusieurs années, nous avons proposé une toute nouvelle interprétation.

L'adaptation et le développement d'une instrumentation performante à l'étude en transmission IR de ces composés jusqu'à 500 K, nous a tout d'abord permis de démontrer que ces excitations n'étaient pas d'origine magnétique. On montre, en effet, que ces absorptions subsistent, à des températures supérieures aux températures de *Néel* mesurées pour ce type de matériaux. Nous sommes ensuite parvenus à formuler une interprétation de nos observations spectrales au moyen de mécanismes de couplages phononiques triples, pour proposer, finalement, une caractérisation de chaque excitation concernée. Notre approche renforce les résultats obtenus lors de précédentes études Raman et Infrarouge, en permettant de rendre compte d'un grand nombre d'observations expérimentales. Elle s'intéresse aux influences du dopage et de la concentration en oxygène, et s'ouvre à de nombreuses considérations qui motivent nos recherches à venir.

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur S. Jandl, tant pour son aide précieuse que pour son soutien durant ces dernières années, ainsi que les professeurs A.M. Tremblay et M. Aubin, membres du jury, pour avoir consacré une telle assiduité à la correction de ce rapport. Je souhaite remercier, les techniciens J. Rousseau et M. Castonguay, pour leur sympathie et leur disponibilité à toute épreuve, les principaux collaborateurs Allemands du projet, parmi lesquels le professeur T. Wolf, qui a su m'apporter de nombreux éclaircissements, K. Truong, dont la participation indirecte m'a permis d'effectuer certains rapprochements utiles à la compréhension des composés que nous avons étudiés, Z. Ichalalène et P. Richard, collègues et (néanmoins toujours) amis, ainsi que G. Zogo et J.F. Martel, pour m'avoir appris à utiliser l'appareillage sans commettre de dégâts irréparables.

Enfin, je voudrais rendre hommage aux membres du Département de Physique et à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à rendre cette expérience inoubliable. Je salue plus particulièrement, les professeurs L. Caron, M. Poirier et C. Bourbonnais, les étudiants et compagnons d'une vie outre atlantique, pour leur accueil et leur tolérance vis à vis d'un expatrié, québécoises et québécois : Marie Claude, Marie José, Daniel, Étienne, Alexandre, François, Serge, Steve et Stéphane, mais aussi les « maudzits » compatriotes : Isabelle, Marjorie, Patricia, Raphaël, Sidi, Abdelouahab, Kamal, Stéphane, Benoît (alias « Karma », du clan Goohira) sans oublier, naturellement, Sylvie, pour avoir su me supporter avec courage et abnégation durant les rudes épreuves que je lui ai faites traverser...

Table des matières

Sommaire	i
Remerciements	ii
Table des matières	iii
Liste des figures	v
Introduction	1
Chapitre 1: Les composés $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ou composés « 123 »	4
1.1 Généralités sur les cuprates 123	4
1.1.1 Structure et croissance cristalline	4
1.1.2 Défauts	6
1.1.3 Diagramme de phase	6
1.2 Mécanismes de transitions	9
1.2.1 Influence de l'oxygène	9
1.2.2 Effets de la substitution	11
1.2.3 Couplage AFM des ions de cuivre	11
1.3 Étude du magnétisme dans les composés 123	12
1.3.1 Raies entre 1400 et 4000 cm^{-1}	12
1.3.2 Approche théorique	13
1.3.3 Approche expérimentale et controverse	15
1.3.4 Nouvelles orientations	17

Chapitre 2 : Procédure expérimentale	18
2.1 Présentation générale	18
2.2 Dispositif expérimental	20
2.2.1 Montage Raman (et luminescence)	20
2.2.2 Montage Infrarouge	21
2.2.3 Traitement des données	23
Chapitre 3 : Résultats et analyse	25
3.1 Spectres Raman	25
3.1.1 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	25
3.1.2 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	28
3.1.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	29
3.1.4 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	29
3.1.5 Résumé	30
3.2 Transmission Infrarouge	31
3.2.1 Présentation générale	31
3.2.2 Études en température	35
3.2.3 Études en polarisation	38
3.2.4 Études combinées, température et polarisation	40
3.2.5 Résumé	40
3.3 Interprétation des résultats	41
3.3.1 Multiphonons ($1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$)	41
3.3.2 Couplage spectral	42
3.3.3 Origine du couplage	44
3.3.4 Orientation des recherches à venir	51
Conclusion	53

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de la structure cristalline des composé 123	56
Figure 2 : Évolution des paramètres de maille en fonction de y	57
Figure 3 : Évolution des paramètres de maille en fonction de x	57
Figure 4 : Diagramme de phase	58
Figure 5 : Mesures de résistivité directionnelle	58
Figure 6 : Phase AFM des ions de Cuivre Cu(2)	59
Figure 7 : Évolution des températures de transition supraconductrice selon y	59
Figure 8 : Mécanisme de réduction de l'oxygène	60
Figure 9 : Diagramme de phase simplifié d'un composé supraconducteur organique 2D (ET).....	60
Figure 10 : Spectre de transmission IR dans l'intervalle 200-10000 cm^{-1}	61
Figure 11 : Spectre Raman d'un composé Y123 dans l'intervalle 500-5000 cm^{-1}	61
Figure 12 : Processus d'échange de deux magnons dans les plans CuO_2	62
Figure 13 : Schéma du dispositif expérimental Raman	63
Figure 14 : Configuration optique de l'interféromètre Bomem DA3.002	64
Figure 15 : Spectre de référence du détecteur MCT (800-2200 cm^{-1})	65
Figure 16 : Spectre de référence du détecteur MCT (1200-3000 cm^{-1})	66
Figure 17 : Spectre Raman pour des composés $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$	67
Figure 18 : Spectre Raman pour des composés $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$	68
Figure 19 : Étude Raman des composés $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_6$	69
Figure 20 : Spectre Raman pour des composés $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}/\text{O}_{6.99}$	70
Figure 21 : Spectre Raman pour des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$	71
Figure 22 : Caractérisation des mesures en transmission IR	72
Figure 23 : Évolution en température des transmissions IR à travers le composé Nd123 (#1)	73

Figure 24 : Évolution en température des transmissions IR à travers le composé Nd123 (#2)	74
Figure 25 : Évolution en température des transmissions IR à travers le composé Sm123 (#1).....	75
Figure 26 : Évolution en température des transmissions IR à travers le composé Sm123 (#2)	76
Figure 27 : Évolution en température des transmissions IR à travers le composé Pr123	77
Figure 28 : Évolution en température des transmissions IR à travers le composé Y123.....	78
Figure 29 : Étude en polarisation du composé Nd123 (#2)	79
Figure 30 : Étude en polarisation du composé Sm123 (#2)	80
Figure 31 : Étude en polarisation du composé Y123	81
Figure 32 : Densité électronique mesurée et calculée pour un composé Y123.....	82
Figure 33 : Étude Raman des composés $Nd_{1-x}CuCe_xO_4$	83
Figure 34 : Mesures de transmission IR à travers des composés 214, entre 100 et 1500 cm^{-1}	84
Figure 35 : Étude en transmission IR du composé Nd123 (#2) à haute température	85
Figure 36 : Comparaison des transmissions IR entre échantillons Sm123 (#2)/Sm123 (#3)	86
Figure 37 : Effet de x sur le phonon TO 270 dans les composés Y123 dopés au strontium.....	87
Références	88

Introduction

Les recherches entamées sur l'existence de composés présentant des températures de transition supraconductrice comprises entre 25 et 170 K, ont suscité un engouement général durant les deux dernières décennies. Lorsque Little suggère en 1964, l'hypothèse d'une phase supraconductrice à très haute température dans les polymères organiques, la fabrication de nouveaux matériaux capables de présenter de telles propriétés à température ambiante devient l'un des plus importants objectifs de la physique du solide. Les applications qui en découleraient au niveau technologique seraient d'un intérêt considérable, avec notamment, les possibilités de transporter ou de stocker un courant électrique sans pertes de courant continu, et la faculté de générer des champs magnétiques de grande intensité.

Depuis sa découverte en 1986, par G. Bednorz et A. Müller, qui reçurent l'année suivante un prix Nobel en récompense de leurs travaux, la supraconductivité à haute température critique est restée l'un des thèmes les plus étudiés. Alors que les théories propres à justifier la « supraconductivité conventionnelle » se sont trouvées inaptes à décrire les propriétés singulières de cette nouvelle supraconductivité, aucun autre modèle, susceptible d'en expliquer les mécanismes, n'a encore vu le jour. Les nombreuses tentatives qui s'y sont essayées, en ont rapidement délaissé une interprétation d'origine purement phononique. Elles se sont orientées en faveur d'une interprétation qui semblait jusque là s'opposer à la supraconductivité, en développant de nouvelles hypothèses à partir de processus magnétiques.

La famille des cuprates $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, dont le plus célèbre d'entre eux, l' $YBa_2Cu_3O_y$ a été le premier composé de terre rare à posséder une température de transition supérieure à celle de l'azote liquide (77 K), est celle sur laquelle nous avons porté notre attention. Ces matériaux ont déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études. Ils

possèdent des températures de transition qui atteignent jusqu'à 93 K et autorisent une grande variété de mesures expérimentales en fonction de la stoechiométrie (x,y) du cristal, depuis que l'yttrium peut être remplacé par des lanthanides $RE = Nd, Sm, Pr...$

Le présent rapport s'inscrit dans une vaste étude du champ cristallin (CC) des niveaux d'excitations $4f$ de l'ion de terre rare RE , au moyen des spectroscopies Raman et IR qui s'avèrent être des outils propres à sonder ce type de cristaux. Notre démarche utilise l'exploration spectrale de ces composés dans l'intervalle énergétique allant de 100 à 10000 cm^{-1} , pour se concentrer plus spécialement, sur l'interprétation des bandes comprises entre 1370 et 1470 cm^{-1} .

Afin de fixer les idées sur ce type de matériaux et de replacer nos mesures expérimentales dans leur contexte scientifique, nous nous attacherons dans un premier temps, à des généralités sur leurs structures et leurs modes de fabrications. Nous nous attarderons ensuite davantage sur la dépendance entre la géométrie du cristal et ses propriétés électriques, en vue d'une interprétation qualitative du diagramme de phase des composés 123. Nous nous focaliserons sur le rôle de l'oxygène et de la substitution RE/Ba , ainsi que sur la caractérisation des défauts, capables de rendre compte d'un grand nombre de propriétés observables. Puis nous aborderons l'étude du magnétisme et traiterons des effets du spin des ions de cuivre Cu^{2+} , contenus dans les plans horizontaux CuO_2 , pour aboutir à la polémique engagée sur l'interprétation des bandes comprises entre 1370 et 1470 cm^{-1} . Ces bandes, communes à la plupart des spectres infrarouges mesurés, sont situées depuis une dizaine d'années, au cœur d'une analyse très controversée de la supraconductivité à haute température, par des mécanismes d'origine magnétique. Suspectées par certaines écoles, d'être à la source de la supraconductivité « non conventionnelle », ces bandes d'absorption ont fait l'objet de nombreuses publications. La dernière en date (Grüninger *et al*, Physica B 244, 60-65, 1998), a été rédigée par l'une des équipes qui s'y est le plus intéressée. Elle relate de la problématique soulevée autour de l'interprétation de ces excitations et s'ouvre à de nouvelles propositions. Nous tenterons finalement d'effectuer la synthèse des principaux

résultats disponibles dans la littérature. Nous nous intéresserons notamment aux comportements sous l'effet de dopages multiples au zinc et à l'aluminium, puis des études sous champ magnétique appliqué, avant de nous pencher nous même sur le sujet.

Nous présenterons, en seconde partie, les deux méthodes expérimentales que nous avons employées : spectroscopies Raman pour l'exploration entre 100 et 1000 cm^{-1} , puis infrarouge entre 1000 et 8000 cm^{-1} . Cette dernière fera l'objet d'une plus grande attention, puisqu'elle sera exceptionnellement utilisée en transmission IR sur des échantillons de grande opacité, alors qu'elle n'a jusqu'à présent été employée que dans des montages en réflectance. Après la présentation des difficultés que pose l'adaptation d'une telle méthode expérimentale, au niveau de la préparation de l'échantillon et des contraintes imposées par les règles de sélection optiques, nous verrons que ces mesures en transmission IR assurent une exploration directe et détaillée de l'absorption du cristal. Avec un coût de fonctionnement moindre et une résolution expérimentale qui surclasse nettement les techniques d'études par diffraction des neutrons (lesquelles étaient jusqu'à présent les seules à permettre ce genre de mesures), il nous sera possible d'observer des excitations très fines et de faibles intensités. Les remarquables performances de ce dispositif permettront d'en espérer un avenir prometteur, où le CRPS (Centre de Recherche en Physique du Solide) occupe dès aujourd'hui une place de pionnier.

Enfin, notre troisième et dernier volet traitera des mesures que nous avons effectuées sur les matériaux $RE_{1+x}B_{2-x}Cu_3O_y$ ($RE = Y, Nd, Sm, Pr$), à travers nos études Raman et IR, en fonction de la température et de la polarisation du faisceau incident. Nous serons amenés à utiliser plusieurs données antérieures, dont celles concernant les résultats Raman et les mesures de réflectivité optique dans l'infrarouge lointain. Nous vérifierons plusieurs assignations phononiques à partir des comportements observés sous l'effet des concentrations (x, y), offrirons de nouvelles interprétations et mettrons en évidence des mécanismes de couplage. Finalement, une nouvelle caractérisation des bandes entre 1370 et 1470 cm^{-1} , excluant l'origine magnétique, sera formulée à partir d'hypothèses qui permettront de rendre compte de la plupart des observations.

Chapitre 1

Les composés $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ou composés « 123 »

1.1 Généralités sur les cuprates 123

1.1.1 Structure et croissance cristalline

La structure géométrique des composés $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ étudiés (*Rare Earth* = Y, Nd, Sm, Pr) présente deux phases cristallines différentes. À température et pression ambiantes [1-2], pour une substitution RE/Ba , telle que $0 < x < 0,2$ et une concentration en oxygène $6,35 < y < 7$, la maille élémentaire est orthorhombique (O) et l'ion de terre rare est placé dans un site de symétrie D_{2h} (Pmmm). Si $0,2 < x < 1$ et $6 < y < 6,35$, la géométrie du cristal est tétragonale (T) et la symétrie de type D_{4h} (P4/mmm). Cette structure est centrée et fortement anisotrope, comme l'illustre la figure 1, qui caractérise l'édifice cristallin à partir des résultats obtenus par diffraction inélastique des neutrons (INS) sur des matériaux ($y = 6$ et $y = 7$) [3] (page 56).

Les paramètres de maille valent typiquement⁽¹⁾ $a = 3,83$, $b = 3,89$ et $c = 11,65$ Å (pour $x = 0$ et $y = 6$) et $a = b = 3,85$ et $c = 11,8$ dans la phase tétragonale ($x = 0$, $y = 7$), comme explicité à la figure 2 (p 57) retraçant l'évolution de ces paramètres en fonction de la concentration en oxygène (y). Sur la figure 3 (p 57), d'autres mesures effectuées par

⁽¹⁾ Valeurs prises pour un composé Y123 et légèrement plus élevées ($\sim 0,2$ Å) pour les matériaux $RE = Nd, Sm, Pr...$

diffraction des rayons-X [4] et étude Raman [5] ont montré que les déformations du réseau étaient de l'ordre de 0,3 Å dans les trois directions spatiales, pour x variant de 0 à 0,98 des substitutions entre différentes terres rares, ou encore certains dopages au gallium, zinc, aluminium et fer.

La valence de chacun des ions dans la matrice 123 est : +3 pour l'ion de terre rare, +2 pour le baryum, -2 pour l'oxygène, +2 pour les ions de cuivre des plans $Cu(2)O_2(2,3)$ et respectivement +2 et +1 pour le cuivre des chaînes $Cu(1)O(1)$, lorsque la concentration en oxygène vaut $y = 6$ et $y = 7$ (cf. figure 1, p 56).

Tous les échantillons que nous avons étudiés sont monocristallins. La plupart ont été réalisés en Allemagne par T.Wolf⁽²⁾ et C. T. Lin⁽³⁾, à l'aide d'une méthode de croissance par flux, qui assure la fabrication de cristaux 123 orientés $a-b$ ou $a-c$ de bonne qualité [6]. Cette technique complexe requiert la préparation d'un mélange liquéfié, à partir de différentes concentrations en BaO ($BaCO_3$), RE_2O_3 et CuO dont le ratio Ba/Cu permet de contrôler le rapport RE/Ba à l'intérieur de l'échantillon. Le liquide est ensuite vaporisé sous forme de flux, pendant 96 h, sur des creusets Al_2O_3 , ZrO_2 ou $BaZrO_3$ (choisis en fonction de RE). La croissance cristalline a lieu sous pression d'oxygène maintenue à 60 mbar, dans des conditions de température qui varient de 1040 à 960 °C à des vitesses de refroidissement successifs, comprises entre 0,05 et 1,0 °C/h [4-7].

Une fois de retour à température ambiante, un recuit permet de modifier la concentration en oxygène de façon réversible [8], en agissant principalement sur l'occupation des sites O(1) [3]. L'oxydation de l'échantillon jusqu'à saturation ($y = 7$) est opérée durant 700 h, entre 600 et 300°C sous atmosphère oxygénée de 1 bar, et la réduction quasi complète à $y = 6$ est obtenue après 95 h, à 700°C et pression en oxygène de $1,8 \cdot 10^{-5}$ bar.

⁽²⁾ Institut für Technische Physik, Karlsruhe

⁽³⁾ Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

1.1.2 Défauts

Le rôle que jouent les défauts dans ce type de matériau est essentiel dans l'étude des spectres Raman et IR. Trois types de défauts devront être considérés :

- Les défauts géométriques, liés aux irrégularités du réseau lors de la croissance cristalline, ainsi que les déformations de surface observées par microscopie électronique [6-7] et STM [9], qui révèlent une surface stratifiée parfois très irrégulière.
- Les défauts cristallins, principalement dus à la répartition inhomogène de l'occupation des sites O(1) pour des composés non saturés en oxygène, et aux effets de la substitution partielle RE/Ba [4].
- Les défauts magnétiques locaux, engendrés par les deux précédents, en raison du moment magnétique de certains composés et d'un spin non nul pour les ions Cu^{2+} et les Lanthanides : Nd^{3+} , Sm^{3+} .

1.1.3 Diagramme de phase

Les composés 123 ont un diagramme de phase d'une grande richesse. A l'exception du Pr123, qui ne présente que des états métallique et isolant antiferromagnétique (AFM), tous les autres échantillons possèdent une troisième phase supraconductrice à haute température critique (SHTC), lorsque leur concentration en oxygène $y > 6,35$ (dans leur état régulier $x = 0$).

Pour des composés $RE = Y, Nd$ et Sm , le diagramme de phase s'apparente à celui de la figure 4⁽⁴⁾ (p 58), où sont indiquées, en fonction de y , les valeurs des températures de transition T_C et $T_{NI}(Cu)$ des phases SHTC et AFM des ions de cuivre Cu^{2+} (contenus dans

⁽⁴⁾ Diagramme de phase d'un composé Y123

les plans horizontaux CuO_2) [10]. Dans tous les cas, la concentration en oxygène joue un rôle déterminant. Elle n'est cependant pas le seul paramètre dont il faille tenir compte, puisque des études en fonction de x montrent que le nombre de sites substitués modifie aussi considérablement les températures de transition [4].

Phase métallique:

Dans la phase métallique, la conduction est assurée dans les plans $Cu(2)O_2(2,3)$ et les chaînes $Cu(1)O(1)$ par hybridation des couches $2p$ de l'oxygène et $3d$ du cuivre [11].

Des mesures de résistivité directionnelle [12], reportées à la figure 5 (p 58) témoignent de l'anisotropie du système, avec des valeurs légèrement différentes de celles prédites à partir des calculs de bandes [13].

Sur la figure, le comportement en : $\rho \propto A + BT$, généralement associé à la diffusion électron-phonon, se prolonge en dessous de la température de Debye, pour un échantillon $y = 7$ (au lieu d'une loi en T^5 pour les métaux ordinaires, à basse température). Et la mauvaise conduction dans la direction verticale c s'apparente davantage à celle d'un semiconducteur, pour un matériau $y = 6$.

Cette approche expérimentale permet une description locale de la structure 123. Aux sites voisins du baryum ainsi qu'aux trous contenus dans les plans $Cu(2)O_2(2,3)$ sont respectivement assignés les rôles de réservoir et d'accepteur électroniques [10]. Du fait de la dépendance en y de ρ_c , il apparaît que le transfert de charges entre ces deux régions cristallines s'effectue par l'intermédiaire de l'oxygène. Le rôle de l'oxygène est de contrôler le nombre de porteurs de charge présents dans les plans CuO_2 et les chaînes CuO , comme nous allons le voir au chapitre 1.2.1 (p 9).

Phase Antiferromagnétique :

Il existe trois phases antiferromagnétiques différentes chez les composés 123.

La première est liée aux propriétés magnétiques des ions de terre rare. Elle concerne différemment les composés supraconducteurs de ceux qui ne le sont pas :

- Pour ceux qui font partie de la famille des SHTC, des mesures de chaleur spécifique et des études par diffraction de neutrons sur des échantillons $RE = Nd$ et Sm [14-15], ont mis en évidence une orientation des moments magnétiques parallèle à c dans un cristal ($y = 7$), et inclinée de 45° par rapport au même axe, lorsque celui-ci est de type ($y = 6$). Pour des composés $Nd123$ et $Sm123$, les températures de Néel maximales, notées $T_N(Nd, Sm)$, sont inférieures à 2,5 K. Ces températures de transition restent, de plus, peu sensibles à la concentration en oxygène.
- Pour les composés $Pr123$, des études similaires ont relevé des températures $T_N(Pr)$ moins basses, à 17 K [16], ainsi qu'une orientation selon l'axe c des moments magnétiques. Dans un tel matériau, une plus grande rigidité de l'ordre AFM s'explique par la présence d'un champ magnétique interne, suffisamment élevé pour pouvoir être associé à l'absence de supraconductivité chez les composés $Pr123$.

Les deux phases antiferromagnétiques suivantes sont associées aux spins des ions de cuivre $Cu(2)$ et $Cu(1)$ lorsque la concentration en oxygène $y > 6^{(5)}$. Elles restent quasiment indépendantes de l'ion de terre rare contenu dans la matrice 123. La mise en ordre AFM s'opère en dessous des températures $T_{N1}(Cu(2))$ données à la figure 4 (p 58) et $T_{N2}(Cu(1))$, beaucoup plus faibles (avec, pour fixer les ordres de grandeur : $T_{N2} = 80$ K contre $T_{N1} = 430$ K, quand $y = 6,1$) [17].

Dans la pratique, étant donné les températures auxquelles sont couramment effectuées les mesures IR et Raman ($T > 5$ K), et malgré l'existence d'interactions entre niveau $3d$ du cuivre et niveau $4f$ de la terre rare [18], seules les deux dernières phases AFM du cuivre seront prises en considération. À la figure 6 (p 59), des études par diffraction inélastique de neutrons illustrent le comportement bidimensionnel des spins du

⁽⁵⁾ i.e. la valence de certains ions $Cu(1)$ vaut +2, en raison de la présence d'oxygène entre les chaînes CuO .

cuivre. Leur alignement antiparallèle s'effectue à l'intérieur des plans horizontaux de $Cu(2)O_2(2,3)$, selon une direction de 45° par rapport aux liaisons $Cu(2)-O(2)$ [19].

Phase supraconductrice :

La phase SHTC est une phase supraconductrice de type II, non conforme⁽⁶⁾ à la théorie BCS [20], en raison d'un faible couplage électron-phonon et de propriétés qui la distinguent nettement d'une supraconductivité conventionnelle, avec :

- Des températures de transition T_C très élevées (jusqu'à 93 K pour les composés RE_{123} , $RE = Y, Nd$ et Sm), sensibles aux substitutions x [4] et à la concentration en oxygène y , tel que le reporte la figure 7 [3] (p 59).
- Une supraconductivité de type d , alors que les supraconducteurs conventionnels sont de type s .
- L'ouverture d'un gap supraconducteur anisotrope dont le rapport est compris entre :

$$3,5 < 2\Delta(T = 0)/k_B T_C < 8.$$

- À l'approche de T_C , une disparition du pic de cohérence dans les mesures du taux de relaxation nucléaire par RMN [21].
- Un effet isotopique moindre.
- Des longueurs de cohérence parfois cent fois plus faibles.

1.2 Mécanismes de transitions

1.2.1 Influence de l'oxygène

Le lien, souligné à la figure 4 (p 58) entre certains aspects du diagramme de phase et les transitions de phase Orthorhombique-Tétragonale (O-T) et Conducteur-Isolant, assure

⁽⁶⁾ Bien que possédant une paire de porteurs situés dans un état singulet de spin et de moment orbital s , et présentant quelques similitudes avec ce modèle au niveau des mesures de chaleur spécifique, de susceptibilité magnétique...

une compréhension partielle du diagramme de phase en considération de la densité de charge électronique. Dans ce qui précède (p 7), il a été mentionné que la quantité d'oxygène est associée au nombre de porteurs de charge, présents dans les différentes parties de l'échantillon.

Du fait des hybridations (Cu-O), responsables de la conduction, et de leur grande sensibilité à toute déformation géométrique, il est possible de comprendre certains résultats mesurés pour la résistivité [12] en les corrélant à la position de l'oxygène O(3). Des résultats obtenus par diffraction de neutrons [22] et confirmés par spectroscopie Raman [23] ont permis de caractériser le mécanisme de réduction d'oxygène à travers le schéma de la figure 8 (p 60).

Ces études montrent de quelle manière un ion O(3) change la symétrie du cristal, en quittant le plan $Cu(2)O_2(2,3)$ de $\pm 0,1$ Å pour tenter de rééquilibrer une structure dont le nombre d'occupation des sites O(1) vient d'être modifié. Les conséquences de tels déplacements sur la densité de charge expliquent, en partie, les variations de conductivité a - b par une hybridation Cu(2)-O(3) rendue plus difficile.

Quant à la conduction selon c , qui diffère très nettement des conductivités selon a et b (cf. fig. 5, p 58), et l'apparition d'états isolant et métallique, elles restent encore l'un des points les plus obscurs. Les mesures de transfert de charges s'effectuant depuis les chaînes Cu(1)O(1) vers les plans $Cu(2)O_2(2,3)$ [3] ne suffisent pas à en donner une interprétation à partie des structures de bandes.

Pour $60 < T_c < 90$ K, correspondant à une réduction en oxygène de 0,3 et à un raccourcissement de la distance O(3)-Cu(1) de 0,08 Å [22], sur la figure 7 (p 59), le transfert de charge équivaut à 0,003e. Lorsque $y = 6,35$, une augmentation à 0,005e détruit la SHTC en affectant le nombre de trous disponibles dans les plans $Cu(2)O_2(2,3)$. Et dans la phase isolante-AFM, une combinaison du principe de *Pauli* aux répulsions coulombiennes fortes permet l'apparition d'un ordre magnétique sur les ions de cuivre Cu(2), en supprimant la conduction électronique.

1.2.2 Effets de la substitution

D'une manière semblable à celle qui a été décrite dans le paragraphe précédent, la substitution RE/Ba (possible uniquement pour les composés $RE \neq Y$, en raison d'une trop grande différence entre les masses atomiques de Y et de Ba) modifie la maille cristalline en déplaçant les ions d'oxygène et de cuivre de plusieurs dixièmes d'Angström [4].

De nombreuses mesures Raman⁽⁷⁾ effectuées pour différents x ou dopages entre différents ions de terre rare [5,23], ont mis en évidence de nouvelles vibrations, associées aux déformations et réarrangements de la structure. Cette création de liaisons ioniques supplémentaires rend partiellement compte de l'influence de x sur les propriétés électriques et magnétiques du cristal. Il est possible, par exemple, d'associer les variations de la densité électronique du matériau à des transferts de charges qui s'effectuent *via* de nouvelles liaisons cristallines.

1.2.3 Couplage AFM des ions de cuivre

L'interprétation du diagramme de phase, présentée plus haut est renforcée par l'existence d'un couplage AFM des ions de cuivre à l'intérieur des plans horizontaux $Cu(2)O_2(2,3)$. Comme le montrent certaines études utilisant la technique des neutrons polarisés [19], un tel couplage facilite le transfert de charge, en localisant les trous près des ions d'oxygène $O(2)$ et $O(3)$. La transition AFM-Métallique peut ainsi être corrélée à une destruction de l'ordre antiferromagnétique des ions $Cu(2)^{2+}$, qui implique les variations de la densité de charge électronique des plans accepteurs $Cu(2)O_2(2,3)$.

Si ce couplage, dont il reste d'ailleurs encore à déterminer la nature exacte, semble confirmer le modèle du transfert de charge, il n'en reste pas moins obscur quant à son rôle véritable dans le mécanisme de la supraconductivité SHTC. Car, même si les longueurs

⁽⁷⁾ Dont certaines ont été réalisées dans le cadre de nos études, chap. 3

de corrélation de spin diminuent lorsque y augmente, elles restent parfois supérieures aux distances Cu(2)-Cu(2) [20]. Ce qui peut ainsi suggérer que l'existence d'un couplage d'origine magnétique dans la phase supraconductrice n'est pas à exclure !

Une hypothèse de ce type rejoint l'idée d'une destruction non systématique du magnétisme chez les supraconducteurs organiques 2D, ainsi que la possibilité d'un appariement utilisant les fluctuations de spin comme mécanisme à la base de la supraconductivité.

En comparant les figures 4 (p 58) et 9 (p 60), on peut en effet, remarquer que le diagramme de phase d'un cuprate ressemble étonnamment à celui d'un cristal BEDT-TTF, où la pression joue le rôle de la concentration en oxygène. La proximité des phases AFM et SHTC, ainsi que l'observation de propriétés métalliques non conventionnelles, subodorent l'existence de processus communs lors des transitions supraconductrices [24].

1.3 Étude du magnétisme dans les composés 123

1.3.1 Raies entre 1400 et 4000 cm^{-1}

C'est dans le but de comprendre la SHTC et de déceler des comportements propres à tous ces supraconducteurs non conventionnels, que le développement et l'étude d'une multitude de composés 123 ont été menés. Dans l'IR moyen, la plupart des mesures spectroscopiques ont révélé la présence de bandes spectrales, communes à la plupart des composés $RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$.

Ces excitations, illustrées à la figure 10 (p 61) sont situées aux alentours de 1430, 2800 et 3800 cm^{-1} . Bien que ces bandes aient des allures différentes, elles sont toutes trois sensibles aux effets de la stoechiométrie (x,y) du cristal [25]. Leurs origines restent indéterminées et excluent d'emblée la responsabilité du champ cristallin (CC), puisque leur énergie ne varie pas en fonction de la terre rare. D'autre part, la bande à 1430 cm^{-1} se

situé à un niveau d'énergie légèrement trop élevé pour pouvoir être directement associée aux phénomènes multiphononiques.

En ce qui concerne les deux autres excitations à 2800 et 3800 cm^{-1} , beaucoup plus larges que la première, des études complémentaires par spectroscopie Raman semblent montrer que leur allure spectrale n'évolue pas indépendamment de celle de la bande à 1430 cm^{-1} . Sur la figure 11 (p 61), avec une résolution qui permet difficilement de les caractériser toutes les trois, on remarque que leurs intensités diminuent avec l'augmentation de la concentration en oxygène y , mais que les bandes seraient toujours présentes dans la phase SHTC (à $y = 6,3$ et $6,4$) [26].

La détermination de l'origine de ces bandes est encore un sujet d'actualité. Même si aujourd'hui, une partie des réponses nous a été donnée, certaines écoles pensent encore que ces excitations sont toutes trois associées au spin des ions de cuivre $\text{Cu}(2)^{2+}$.

1.3.2 Approche théorique

Le couplage entre spins voisins des ions de Cu^{2+} ($S = 1/2$) est donné par la théorie des ondes de spin (LSW) [27] et décrit, de la manière la plus générale, par le Hamiltonien de Heisenberg. Pour une interaction entre premiers voisins seulement, dans nos échantillons faiblement dopés $y \sim 6$, lorsque l'on néglige l'influence des défauts magnétiques dus à la présence d'oxygène entre les chaînes $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ et que l'on présuppose qu'aucun transfert magnétique n'a lieu entre les plans « donneur » et « accepteur » (p 7), l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = J \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\langle i,j \rangle} S_{\alpha,i} S_{\alpha,j} + J_{12} \sum_i S_{1,i} S_{2,i} \quad (1),$$

où, i et j sont les indices des sites entre plus proches voisins, $\alpha = 1-2$ repère les plans situés de part et d'autre de la terre rare, J et J_{12} sont respectivement les constantes de couplage entre spins d'un même plan et spins de plans différents, et :

$$S_{1/2,i} = +/-(-1)^i S(1,0,0), \text{ avec ici } |S| = 1/2 (\text{Cu}^{2+}).$$

Ce qui permet, dans la phase ordonnée, de calculer l'énergie d'un simple magnon, en effectuant le développement de (1), au premier ordre ($1/S$), autour d'une solution de champ moyen. Au centre de la zone de Brillouin, il vient alors, pour l'énergie de la branche optique :

$$E_{op} = 2(2S)\sqrt{JJ_{12}} \quad (2).$$

Pour un échange du second ordre, correspondant à l'excitation de deux magnons dans un même plan, le Hamiltonien d'interaction entre le champ électrique du faisceau incident et les excitations du système prend la forme :

$$H_1 = D \sum_{a,b} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{E} \cdot \left[(\vec{S}_{a,i} \times \vec{S}_{b,i}) \times \vec{\pi}_{a,i;b,j} \right] \quad (3),$$

avec, $\pi_{a,i;b,j}$: vecteur unitaire pointant dans la direction des paires $(a, i ; b, j)$, E : champ électrique du faisceau incident, et D : terme de développement perturbatif tenant compte de l'interaction d'échange et de l'interaction spin-orbite.

L'adaptation de ce modèle d'échange (ou de super-échange) de spins, aux réalités expérimentales, a nécessité, plus tard, le développement d'un modèle plus complexe, y incluant une médiation par des ions d'oxygène. Ce processus est brièvement décrit à la figure 12 (p 62) [26]. D'un point de vu purement qualitatif, il correspond à l'excitation de deux magnons et d'un phonon, par l'intermédiaire des ions $O(2)^{2-}$ et $O(3)^{2-}$, dont l'un des états électroniques vacants permet aux électrons de spins opposés de passer d'un ion de cuivre à l'autre sous l'effet d'une vibration horizontale des liaisons $\text{Cu}(2)\text{-O}(2,3)$.

Un tel mécanisme permet de rendre compte de la dépendance en y du spectre de la figure 11 (p 61). Il suppose, par ailleurs, l'observation de couplages entre magnons et vibrations $\text{Cu}(2)\text{-O}(2,3)$ dans le domaine de l'infrarouge moyen, qui se présente dès lors comme la principale motivation des études expérimentales.

1.3.3 Approche expérimentale et controverse

Plusieurs estimations de J et J_{12} aux environs de 940 et 540 cm^{-1} (117 et 68 meV) [27] ont proposé une interprétation du spectre de la figure 10 (p 61) à partir des considérations théoriques qui ont été relatées au chapitre précédent [25]. Des calculs préliminaires ont permis d'évaluer l'énergie minimale de la branche optique du magnon entre 500 et 600 cm^{-1} [28] (65 et 70 meV).

Dans le composé Y123 pur ($y = 6$), il a été suggéré que les excitations d'origine magnétique se situaient aux énergies : $E_{\text{op}} = 1436 \text{ cm}^{-1}$, pour l'excitation d'un simple magnon, $E_{2a} = 2790 \text{ cm}^{-1}$ et $E_{2b} = 3790 \text{ cm}^{-1}$ pour les excitations bimagnoniques qui sont au nombre de deux, lorsque l'on tient compte des interactions locales.

Alors que la question de l'énergie du magnon optique n'est pas encore réglée et que de plus récentes mesures par diffusion de neutrons [28-29] prétendent l'identifier au environs de 550 cm^{-1} , de nombreuses études ont été prioritairement dirigées vers l'exploration de la zone 1350-5000 cm^{-1} , afin d'attribuer un éventuel caractère magnétique aux bandes observées. Ces études se sont révélées satisfaisantes pour l'interprétation des raies à 2790 et 3790 cm^{-1} , aujourd'hui associées aux ondes de spin (multimagnons). Mais ces résultats n'ont pas permis d'identifier clairement l'origine de la raie à 1436 cm^{-1} , ni même d'en écarter complètement l'éventualité d'un rattachement au couplage AFM des ions $\text{Cu}(2)^{2+}$.

Les documents disponibles dans la littérature traitent essentiellement d'études par diffraction inélastique de neutrons, de mesures de conductivité optique ou d'activité Raman, qui ont été menées sur des échantillons 123, ou d'autres dérivés partiellement substitués entre ions $\text{Cu}^{2+}(2)$ ($S = 1/2$) et Al^{2+} ($S = 1/2$) ou $\text{Cu}^{2+}(2)$ et Zn^{2+} ($S = 0$). En faveur d'une interprétation magnétique de la bande à 1436 cm^{-1} , une liste non exhaustive de résultats peut se résumer de la façon suivante :

- La cohérence du modèle théorique et l'assignation des bandes observées aux environs de 2790 et 3790 cm^{-1} à des phénomènes pouvant se rattacher aux multimagnons implique l'existence d'excitations magnoniques plus simples [25-27] à des énergies se situant entre 500 et 1500 cm^{-1} .
- En l'absence de champ magnétique, un couplage entre les spins du cuivre et du praséodyme ($T_N(\text{Pr}) = 17 \text{ K}$, p 8) est observé à partir du comportement en température des transmissions IR à travers des échantillons $Y_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [25].
- Des mesures Raman confirment la présence de bandes autour de 1430 cm^{-1} , pour des supraconducteurs $Y_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,75$), et permettent de suivre leur évolution en température [30]. Bien que ces processus d'origine magnétique restent anormalement stables lors de la transition de phase AFM-SHTC (86 K), la possibilité d'une médiation de la supraconductivité par des phénomènes multimagnoniques (antiparamagnons) est émise.
- Des excitations supplémentaires apparaissent pour un composé $\text{PrBa}_2\text{Cu}_{2,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_6$, à proximité de cette même bande. Elles peuvent être attribuées aux effets des modifications de structure cristalline pour un dopage Al, sur les mécanismes d'échanges magnétiques [31].
- Un déplacement en énergie de la bande à 1436 cm^{-1} survient à la suite d'un dopage au Zinc ($S = 0$) [32], dont les effets sont essentiellement d'introduire des défauts magnétiques dans la structure AFM des plans $\text{Cu}(2)\text{O}_2(2,3)$.

Mais en défaveur d'une interprétation magnétique, les études en champ magnétique opposent des arguments de taille :

- Malgré certaines prédictions annonçant une dérive en champ magnétique de quelques cm^{-1} seulement (3,5 cm^{-1}) et une résolution expérimentale du même ordre de grandeur, l'application d'un champ magnétique, d'une intensité de 16,5 T, successivement orienté suivant a , b et c , n'a entraîné aucun déplacement de la bande à 1436 cm^{-1} [25] !

- Un constat identique, issu d'une expérience similaire [32] est illustré dans l'encart de la figure 10 (p 61). Il révèle un graphique plat, lorsque l'on effectue le rapport entre un spectre de transmission IR, obtenu à $B = 0$ T pour l'Y123, avec celui du même échantillon sous un champ de 30 T (orienté à 30° par rapport au faisceau incident).
- Il en est de même des résultats obtenus sur les matériaux $YBa_2Cu_{2.85}Zn_{0.15}O_6$ dont les propriétés magnétiques diffèrent de celles d'un composé $YBaCu_3O_6$ [33].

1.3.4 Nouvelles orientations

La polémique engagée sur l'interprétation de la bande à 1430 cm^{-1} n'a fait qu'accroître l'intérêt déjà porté sur les matériaux 123. Dans leur plus récente publication [34], l'équipe de Grüninger laisse la question sans réponse, en effectuant la synthèse des résultats qui ont été recueillis pendant ces dix dernières années. Une des dernières tentatives, qui s'est elle aussi révélée inapte à décrire les comportements en champ magnétique, s'est attachée au développement de modèles plus complexes, impliquant des couplages entre bimagnons et phonons⁽⁸⁾. Après avoir vainement (et longuement) essayé d'en attribuer l'origine à des processus magnétiques, les hypothèses semblent vouloir abandonner cette voie pour s'orienter en faveur de mécanismes purement phononiques.

En effet, la proximité des excitations situées entre 800 et 1300 cm^{-1} (que nous confirmerons plus tard au chapitre 3, comme étant associées à des phénomènes d'origine phononiques) peut suggérer l'existence de nouveaux couplages, capables de faire apparaître une ou plusieurs bandes au voisinage de la zone à $1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$.

Pour plus de précisions, des études expérimentales supplémentaires utilisant des nouveaux procédés à haute résolution sont devenues nécessaires. C'est dans ce but que s'inscrit la suite de notre travail...

⁽⁸⁾ D. Van der Marel, conférence CIAR 1998, Hamilton.

Chapitre 2

Procédure expérimentale

2.1 Présentation générale

Les mesures que nous avons effectuées s'attachent principalement à l'étude des émissions Raman et transmissions IR à travers les composés $RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($RE = Y, Nd, Sm$ et Pr) présentés dans le chapitre précédent.

Ces expériences sont menées en vue d'une compréhension des bandes spectrales observées autour de 1400 cm^{-1} , mais s'inscrivent dans une étude beaucoup plus vaste de ces matériaux. Elles se basent, par exemple sur la considération des niveaux d'excitation du cristal⁽⁹⁾ compris entre 100 et 1000 cm^{-1} , pour permettre l'identification d'éventuels couplages vibrationnels, et sont liées à l'étude en parallèle du champ cristallin (CC), car certains ions de terre rare comme le Sm^{3+} , ont des énergies d'excitation situées dans la gamme explorée.

Les principaux niveaux de difficulté à contourner sont de trois types:

- Afin d'obtenir un signal infrarouge ainsi qu'une émission Raman, la taille et l'épaisseur des échantillons, montés sur des supports en cuivre joueront un rôle fondamental. Du fait de la richesse du diagramme de phase de ces matériaux (chap. 1.1.3, p 6), leurs propriétés optiques risquent de changer considérablement avec la température.

⁽⁹⁾ principalement phononique, éventuellement magnonique...

L'anisotropie du système jouera aussi un rôle fondamental dans les études en fonction de l'orientation du cristal et de la polarisation du faisceau incident. Dans tous les cas, un ajustement des dimensions de l'échantillon au type de mesure que nous souhaitons effectuer sera indispensable. En transmission IR, il sera parfois nécessaire de réduire l'épaisseur du cristal étudié à quelques centaines de microns seulement, pour les moins transparents (phases métallique ou SHTC). Ces découpes sont réalisées à Sherbrooke par M. Castonguay, à l'aide d'un fil mince parcourant la surface de l'échantillon sur lequel a été déposé une substance abrasive.

- Les échantillons étudiés sont des monocristaux de qualités variables. La plupart d'entre eux montrent que le procédé de croissance cristalline est fiable [6], au moyen d'études par rayons X, effectuées préalablement en Allemagne. On ne leur admettra cependant qu'une stoechiométrie (y) indicative (à $\pm 10\%$) en raison d'une concentration en oxygène plus difficile à contrôler. Il faudra aussi tenir compte, une fois le cristal monté sur son support, d'une orientation cristalline ab ou ac susceptible d'être légèrement inclinée par rapport à la direction normale du faisceau incident, et d'un nombre de défauts cristallins capable d'induire des excitations supplémentaires. Pour pallier à la difficulté que pose l'interprétation d'un spectre d'absorption IR sur lequel figure un grand nombre de raies, nous serons amené à réaliser plusieurs études comparatives, utilisant nos mesures antérieures et impliquant la mise à disposition d'un grand nombre d'échantillons de provenances différentes. Il nous sera ainsi possible de spéculer quant à l'origine des bandes observées, pour pouvoir ensuite en tenir compte dans notre analyse, et être capable d'identifier la plupart d'entre elles.
- Enfin, des difficultés au niveau des règles de sélection IR, qui interdisent l'émission d'un signal depuis la position centrosymétrique des terres rares, lorsque $y = 6$ ou 7 (fig. 1, p 56). Ces restrictions nous conduiront parfois à utiliser les procédés de réduction ou d'oxydation partielles, décrits à la fin du chapitre 1.1.1 (p 5), afin de générer un nombre de défauts d'oxygène suffisants à l'obtention d'un signal IR.

2.2 Dispositif expérimental

2.2.1 Montage Raman (et Luminescence)⁽¹⁰⁾

Le dispositif employé est un montage Raman standard, illustré à la figure 13 (p 63).

Il comprend les éléments suivants :

- Une source laser de deux types : la plus utilisée sera la source laser Argon ionique (Coherent INNOVA70) possédant quatre raies de longueurs d'onde comprises entre 454,5 et 514,5 nm, dont les principales sont les raies verte et bleue à 514,5 et 488 nm, mais aussi un laser krypton (Spectra-Physics, modèle 164) qui génère une raie rouge principale à 647,1 nm. La puissance de chaque source pourra varier de quelques mW à plusieurs centaines de mW et le faisceau laser aura un diamètre d'environ 50 μm .
- Un filtre ou monochromateur, constitué d'un réseau blasé qui permet d'éliminer les raies parasites et d'affiner le faisceau laser.
- Un système de lentilles et de miroirs chargés de focaliser, collecter et orienter le faisceau incident, ainsi que les radiations émises depuis l'échantillon. Un ou deux polariseurs placés en amont ou en aval du cristal.
- Un porte échantillon faisant office de cryostat (CTI Cryogenics), permettant d'abaisser la température de l'échantillon à 22 K au moyen d'un système de refroidissement à élément *Peltier* et un contrôleur de température (Lakeshore DRC-91C Controler). Pour les mesures effectuées en Allemagne, un cryostat à circuit fermé d'hélium pouvant descendre jusqu'à 10 K.
- Un spectromètre (SPEX 1403), double monochromateur, qui assure la dispersion des radiations émises depuis le cristal, lorsqu'elles sont focalisées sur une fente de 100 à 150 μm de largeur.

⁽¹⁰⁾ Extrait, en partie, des mémoires de maîtrise de G.B Zogo et J.F. Martel, U de S, 1998

- Un photomultiplicateur (TE 177RF) utilisant des photocathodes GaAs ou AgCs refroidies à 20 et 60 K ou encore une barrette CCD dotée d'un système de refroidissement à l'azote liquide (77 K).
- Un système de pompage à vide, constitué d'une pompe mécanique, pour créer un vide primaire à 10^{-2} torr, et d'une pompe à diffusion dont le piège est refroidi à 77 K, pour un vide plus poussé à $2 \cdot 10^{-5}$ torr.
- Un système d'amplification-détection standard et enfin, une console informatique pour le contrôle du spectromètre et l'acquisition des données.

Les performances de l'appareillage offrent une résolution expérimentale inférieure à 1 cm^{-1} , selon l'ouverture des fentes du spectromètre. Le contrôle de la vitesse de balayage du spectromètre, ainsi que le choix approprié d'un temps d'acquisition des données pouvant varier de 1 à 20 secondes, permettra d'accorder une bonne fiabilité aux mesures.

Pour les composés $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, la trop faible intensité du faisceau émis depuis le cristal limitera l'exploration Raman à la zone 100 à 800 cm^{-1} .

2.2.2 Montage Infrarouge⁽¹⁰⁾

Les mesures de transmission et de réflexion IR sont réalisées à partir d'un interféromètre BOMEM DA3.002.

La technique d'étude par transmission optique, que nous avons principalement utilisée ici, n'est pas une technique couramment employée dans l'étude des matériaux 123. Nous allons voir que nonobstant les nombreuses difficultés à contourner (p 18 et 19), il nous sera possible d'obtenir un signal d'excellente qualité. Comme mentionné lors de la présentations des travaux de l'équipe de Grüninger, cette méthode expérimentale est dite «résonante», car le signal incident qui pénètre à l'intérieur de l'échantillon a de grandes chances d'interagir avec le milieu qu'il traverse de part en part. Elle s'applique plus

particulièrement à l'étude de phénomènes rares, tels que l'excitation du CC, en permettant souvent d'observer des excitations invisibles en réflectance IR.

Le schéma du dispositif est présenté à la figure 14 (p 64). Il s'apparente à un interféromètre de type *Michelson*, et la théorie qui en explique le fonctionnement est détaillée dans le rapport de thèse de P. Dufour [35].

Le principe consiste à disperser une radiation polychromatique incidente au moyen d'une séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile, en générant une différence de parcours optique δ dépendante de la fréquence. La radiation ainsi dispersée vient frapper l'échantillon à une distance connue de la séparatrice, pour induire un interférogramme de transmission (ou de réflexion) en sortie de l'interféromètre. Le spectre recueilli est l'intensité radiative en fonction de la différence de parcours optique, à partir de laquelle est ensuite calculé le spectre en énergie, par transformée de *Fourier* inverse (FFT).

Les composantes principales de l'interféromètre sont : une source polychromatique (quartz ou globar), une séparatrice et des fenêtres sur le porte échantillon, de KBr (1000-5000 cm^{-1}) ou CaF_2 (1500-8000 cm^{-1}) suivant le type de mesure que l'on désire effectuer, ainsi que des détecteurs MCT (EG&G Optoelectronics), GeCu (HD-3), fonctionnels à la température de 4,2 K, et InSb (EG&G Judson), refroidis à l'azote liquide, dont les zones expérimentales efficaces s'étendent de 700 à 5000, 200 à 6000 et de 1800 à 8000 cm^{-1} .

Pour un déplacement maximal de la séparatrice de $L = 1,25$ m, la résolution maximale de l'instrument, vaut :

$$1/2L = 0,004 \text{ cm}^{-1} \quad (4),$$

ce qui classe cet appareillage dans les systèmes expérimentaux à très haute résolution.

Le cryostat se compose d'une enceinte à vide ($2 \cdot 10^{-5}$ torr) qui permet de minimiser les absorptions du CO_2 et de l'eau, particulièrement actifs dans la gamme de longueur d'onde explorée [36]. L'enceinte peut être refroidie jusqu'à la température de l'hélium liquide (à 4,2 K) et atteindre 2 K à l'aide d'un pompage supplémentaire de la chambre. Un

contrôleur (Lakeshore DRC81C) permet l'ajustement et la stabilisation aux températures désirées avec une imprécision maximale de +/- 1 K.

Les erreurs expérimentales les plus souvent rencontrées, autres que les inévitables problèmes de bruit de fonds, les défauts d'alignement optique etc... (qui restent souvent négligeables) sont principalement de deux types :

- Les erreurs de calcul FFT, car le domaine d'intégration de ces fonctions est infini, alors que le déplacement du miroir ne l'est pas, ce qui peut dégrader la qualité des spectres par des limitations sur la résolution.
- Les signaux parasites, aussi appelés « termites », qui font apparaître, à haute fréquence, des oscillations de faibles amplitudes. Leur origine est attribuée aux réflexions supplémentaires à l'intérieur du dispositif expérimental : fenêtres du cryostat, réflexions à la surface de l'échantillon, par exemple... Un calcul simple à partir des énergies de diffraction mesurées sur le spectre de *Fourier* permet de déterminer l'épaisseur de la couche responsable de cette interférence.

2.2.3 Traitement des données

Toutes les données sont traitées à l'aide du programme d'utilisation BOMEM pour la saisie et l'analyse des spectres.

Pour les mesures IR, la multiplication du nombre d'acquisitions spectrales (5000 à 10000) permet l'obtention d'un excellent rapport signal/bruit. Certaines interférences parasites peuvent être supprimées lorsqu'elles apparaissent suffisamment excentrées du signal principal de diffraction. En effet, les fréquences qui les séparent du signal central (ZPD) sont d'autant plus grandes que l'interférence est due à une faible différence de parcours optique des faisceaux. Un « filtrage spatial », qui s'effectue par l'annihilation d'une partie sélectionnée du spectre de Fourier, permet souvent de s'en affranchir en améliorant la qualité des spectres, sans trop affecter la précision de nos mesures.

Des spectres de référence, semblables à ceux des figures 15 et 16 (p 65 et 66) sont souvent utilisés pour l'identification des raies : y figurerons par exemple les raies d'absorption de la vapeur d'eau ou du CO₂ que le pompage n'aura pas réussi à éliminer complètement, certaines substances telles que le parylène, utilisé dans le traitement des composants optiques [36], ou encore les absorptions dues aux fenêtres et aux séparatrices employées (KBr). Au niveau des spectres que nous avons obtenus en transmission IR (chap. 3.2, p 29), ces raies indésirables et difficiles à éliminer ne seront pas prises en compte lorsqu'elles se trouveront à proximité d'excitations de plus grande intensité. Cette approximation reste valide lorsque le signal est d'intensité suffisante, puisque d'un point de vue général, les bandes d'absorption du parylène, du CO₂ et de l'eau restent relativement peu saillantes (entre 900 et 1500 cm⁻¹) sur les figures 15 et 16 (p 65 et 66). Elles n'auront pour conséquence que d'augmenter légèrement l'incertitude expérimentale de nos mesures.

Pour les spectres de faible intensité, c'est à dire ceux pour lesquels le bruit de fond devient trop élevé, un lissage partiel est effectué, ce qui n'aura pas trop d'incidence sur la résolution de expérimentale.

Enfin, la lecture des graphes se fait au moyen d'un programme d'approximation optimale du spectre, sur les intervalles énergétiques choisis de sorte que la ligne de base puisse être considérée comme étant linéaire. Les fonctions utilisées lors du lissage sont de type Gaussienne ou Lorentzienne. La position en énergie, la largeur et l'intensité de chaque bande étudiée pourront être déterminées de cette manière. Pour la plupart des analyses spectrales, il sera nécessaire de répéter cette même opération, afin de satisfaire les tests de χ^2 et les critères de convergence graphique.

En considération de nos remarques générales sur l'appareillage et les sources d'erreur que nous devons minimiser, il sera raisonnable d'évaluer la précision de nos mesures de transmission IR à +/- 1 cm⁻¹ de la résolution expérimentale choisie par l'opérateur (soit une résolution totale de +/- 2 cm⁻¹).

Chapitre 3

Résultats et analyses

3.1 Spectres Raman

La plupart des résultats qui seront brièvement présentés dans cette section ont été obtenus par le professeur S. Jandl, lors d'un séjour à l'institut Max Planck de Stuttgart (juillet 98). Ces mesures impliquent l'étude par spectroscopie Raman⁽¹¹⁾ des composés $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($RE = Nd, Sm$ et Pr) pour différentes valeurs (x, y). Elles ont ici pour but de vérifier l'identification des excitations visibles entre 100 et 800 cm^{-1} , susceptibles de se coupler entre elles. Les faisceaux Laser incidents employés sont polarisés, de longueur d'onde $\lambda = 514,5$ nm et de puissance 8 mW.

3.1.1 $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$

Les mesures Raman, obtenues entre 100 et 700 cm^{-1} sur les échantillons $x = 0,00 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,20 ; 0,25$ et $y \sim 6$ et $y \sim 7$ sont données par les figures 17 et 18 (p 67-68).

En utilisant les mêmes conventions que celles employées à la figure 1 (p 56), à partir des résultats Raman antérieurs illustrés à la figure 19 (p 69) [23,37] et des niveaux du champ cristallin⁽¹²⁾ qui ont été caractérisés sur les composés $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ [38], les bandes observées ($x = 0$) sont assignées (tableau 1) de la manière suivante :

⁽¹¹⁾ Sur le point d'être publiée.

⁽¹²⁾ Sherbrooke 1998-1999.

Énergie approximative (cm ⁻¹)	Excitation
115	Ba (ν ₁)
140	Cu (ν ₂)
155	Nd (CC ⁴ I _{9/2})
280	Nd (CC ⁴ I _{9/2})
335	Cu(2)-O(2,3) (ν ₃) (Sym.)
450	Cu(2)-O(2,3) (ν ₄) (Antis.)
500	Ba-O(4) (ν ₅)
600	Cu(1)-O(1) (ν ₆)

Tableau 1

Les modes de vibrations respectifs sont de type A_g pour les excitations à 115, 140, 335 et 500 cm⁻¹, et B_{1u} pour les phonons à 450 et 600 cm⁻¹ (avec une violation des règles de sélection due à la déformation des plans de Cu(2)O(2,3) et à la présence de défauts d'oxygène entre les chaînes de CuO).

Étude en fonction des concentrations (x,y)

Du point de vue de l'évolution des spectres Raman en fonction de la substitution Nd/Ba, il en ressort que lorsque x croît, la bande à 500 cm⁻¹ tend à disparaître, tandis que le nombre d'excitations visibles augmente autour des pics à 600 cm⁻¹ (figure 18, p 68). Ces observations justifient l'assignation du phonon (ν₅) aux vibrations Ba-O(4), dont l'intensité spectrale diminue avec la quantité d'ions Ba²⁺ substitués. Pour expliquer l'apparition de bandes supplémentaires autour de 600 cm⁻¹, il faut tenir compte des

remarques du chapitre 1.2.2 (p 10), concernant la réorganisation de la structure cristalline sous les effets du dopage. Il apparaît clairement que de telles déformations du réseau vont avoir d'importantes répercussions sur les chaînes Cu(1)O(1), lesquelles se manifestent par la présence de nouvelles excitations, autour de la bande principale à 600 cm^{-1} .

En ce qui concerne l'étude Raman en fonction de la concentration en oxygène, les mesures montrent en comparant les figures 17 et 18 (p 67 et 68), que les spectres (à x fixés) varient localement selon y . Parmi les bandes présentes à $y \sim 6$, celles situées autour de 600 cm^{-1} semblent plus sensibles aux variations de y . Elles ont tendance à s'élargir et à s'entourer de bandes d'intensités plus faibles, espacées entre elles de $\sim 20\text{ cm}^{-1}$.

Discussion

Les résultats obtenus en fonction de x et y sont conformes aux mécanismes de substitution Nd/Ba et d'oxydation d'un composé 123 (p 9). Puisque la réorganisation du cristal a lieu à proximité des chaînes Cu(1)O(1), de telles modifications cristallines doivent être observables depuis les énergies d'excitation Raman associées aux liaisons Cu(1)-O(1). L'apparition de nouvelles vibrations témoigne notamment, des effets de x sur les déformations du cristal, et de l'existence de défauts provoqués par la présence d'oxygène supplémentaires. La proximité en énergie de ces bandes nous indique qu'il s'agirait de la même excitation Cu(1)-O(1), pour des O(1), plus nombreux et/ou légèrement décalés de la position qu'ils occupent initialement dans la structure idéale à $x = 0$ et $y = 6$.

Au niveau des variations spectrales enregistrées, nous verrons plus tard que certaines d'entre elles peuvent être attribuées à de brusques changements de symétries agissant directement sur les règles de sélection optique. On remarque, par exemple, sur la figure 17 (p 67), que les excitations supplémentaires entre 500 et 600 cm^{-1} sont nettement visibles à partir de $x > 0,2$. Ce qui, conformément au chapitre 1.1.1 (p 4) correspond exactement à la valeur de x pour laquelle la maille cristalline passe d'une symétrie Orthorhombique à une symétrie Tétragonale. Par ailleurs, d'autres effets tels que des

processus de « renormalisation phononique » doivent être pris en considération. Nous avons vu au chapitre 1.2 (p 9) que le nombre de porteurs de charge présents dans les différentes régions du cristal est sévèrement contrôlé par les variables stoéchiométriques (x,y). Il n'est donc pas à exclure que certaines vibrations phononiques (et principalement, celles qui sont fortement couplées aux porteurs de charges) soient sujettes à d'importants décalages en fréquence, liés à une renormalisation de leur énergie. En plus de rapprochements entre changements de symétrie cristalline et règles de sélection Raman, cette dernière idée semble pertinente pour justifier l'absence de bande à 500 cm^{-1} sur la figure 17, et celles des bandes à 280 et 440 cm^{-1} sur la figure 18 (p 68).

Ainsi, il nous est possible de considérer les résultats de Yoshida *et al* [23] d'un autre point de vue que celui de leur interprétation par des dérives en énergie. Sur la figure 19 (p 69), pour des composés $x = 0,00$ et $x = 0,60$, l'évolution des spectres entre 500 et 600 cm^{-1} peut s'expliquer à travers les variations d'intensités relatives des bandes à 508 et 545 cm^{-1} . Pour les mesures (Z,Z), la bande à 545 cm^{-1} est nettement définie dans l'encadré de droite. Et, bien que son amplitude ait fortement diminuée, elle resterait visible sur le spectre gauche ($x = 0,00$), en justifiant l'allure dissymétrique de la raie à 508 cm^{-1} . Il en est de même si l'on considère les bandes à 448 et 545 cm^{-1} dans les mesures (X,X)... À ce stade, il ne nous est pas permis de trancher entre une analyse par des dérives en fréquence ou des variations d'intensité. Toutefois, si de tels processus de renormalisations phononiques ont lieu, il doit être possible de les identifier à travers le comportement en (x,y) de leurs éventuels couplages phonon-phonon, par exemple, lesquels sont plus sensibles aux variations d'intensité qu'aux légers décalages en énergie.

3.1.2 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

Les spectres de la figure 20 (p 70) ont été enregistrés sur deux échantillons $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6/\text{O}_7$. Ils présentent de nombreuses similitudes avec les spectres des figures

17 et 18 (p 67) ce qui était prévisible, puisque la gamme d'énergie explorée correspond au domaine des excitations phononiques pour des cristaux de structure voisine.

La disparition des deux bandes à 155 et 280 cm^{-1} , assignées précédemment aux niveaux du champ cristallin du Nd^{3+} , renforce les propositions du tableau 1 (p 26). La bande supplémentaire à 189 cm^{-1} est attribuée à l'un des niveaux d'excitation (CC ${}^6\text{H}_{5/2}$) du Sm^{3+} , conformément aux prédictions INS [39] et aux mesures de transmission IR.

Des études poussées jusqu'à 1500 cm^{-1} ont permis de mettre en évidence des bandes supplémentaires, aux environs de 1150 et 1335 cm^{-1} . Nous y reviendrons au chapitre 3.3.1 (p 41), où elles seront respectivement assignées aux excitations d'un double phonon et d'un niveau du champ cristallin (CC ${}^6\text{H}_{5/2}$) du Sm^{3+} .

Pour ce qui est de l'évolution des spectres Raman en fonction des variables (x,y), les comportements [41] sont analogues à ceux du paragraphe précédent.

3.1.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

L'étude Raman du composé Y123 est très accessible dans la littérature courante, l'une d'entre elles est présentée à la figure 21 (p 71) [41]. Comme on devait s'y attendre, les niveaux d'excitation phononique d'un matériau Y123 sont relativement proches de ceux qui ont été présentés plus haut, à +/- 5 cm^{-1} . Les faibles décalages en énergie sont associés aux dimensions du réseau cristallin (cf. chap. 1.1.1, p 4), lesquelles sont plus faibles pour un composé Y123 que pour tout autre matériau RE123 (RE = Nd, Sm, Pr).

3.1.4 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

A titre d'information complémentaire, des résultats Raman, qui ne seront pas illustrés dans ce rapport, ont été obtenus sur les composés $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (à $y \sim 6$). Ils

confirment les assignations précédentes et révèlent l'existence d'un niveau CC^3H_4 aux environs de 150 cm^{-1} , en accord avec les mesures antérieures [42].

3.1.5 Résumé

- Les mesures Raman entre 100 et 800 cm^{-1} ont permis de confirmer et d'identifier certaines vibrations communes à tous les composés 123.
- Sur l'ensemble des spectres Raman étudiés, aucune bande n'apparaît de manière systématique aux alentours de 270 cm^{-1} .
- Les conséquences de la substitution *RE/Ba* et de la concentration en oxygène s'observent de manières assez localisées sur les spectres Raman.
- L'évolution en *x* se présente de la manière suivante : la bande associée aux vibrations Ba-O(4), s'affaiblit autour de 500 cm^{-1} , et des bandes supplémentaires, liées aux déformations du cristal, apparaissent autour des vibrations de chaînes Cu(1)-O(1), identifiées à proximité de 600 cm^{-1} .
- Quand *y* augmente, la bande à $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ s'entoure de bandes voisines de plus faibles intensités, espacées entre elles d'environ 20 cm^{-1} , et caractéristiques de l'influence des excédents d'oxygène entre chaînes CuO.
- Les variations spectrales en fonction des paramètres (*x,y*) sont à rapprocher des décalages en énergie que provoquent les défauts locaux, des éventuels changements de symétrie dans la structure et des modifications de règles de sélection optique, ainsi que des processus de renormalisation phononique liés aux variations de la densité des porteurs de charge.

3.2 Transmission Infrarouge

3.2.1 Présentation générale

Nous avons effectué des mesures de transmission IR, sur une dizaine d'échantillons $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($RE = Y, Nd, Sm$), à des concentrations $y \sim 6,00$ et des rapports de substitution $0,00 < x < 0,25$. Le domaine exploré est compris entre 900 et 1500 cm^{-1} . Nos études sont réalisées en fonction de la température, de l'orientation du cristal, ainsi que de la polarisation du faisceau incident.

Études en température :

L'évolution en température des spectres de transmission permet d'étudier les absorptions optiques en contrôlant le nombre d'excitations à l'intérieur de l'échantillon. Pour les composés 123, l'intensité du signal transmis augmente lorsque la température diminue. Cette observation est en accord avec le diagramme de phase de la figure 4 (p 58). L'absorption du cristal est plus grande à haute température, lorsque celui-ci est dans sa phase métallique (pour des échantillons $y > 6,3$), tandis que le solide est plus transparent à basse température, dans sa phase isolant-AFM ($0 < y < 6,3$) [44].

Les comportements spectraux apportent de précieux renseignements sur la nature des bandes observées, car les évolutions en température des excitations du champ cristallin de la terre rare diffèrent de celles associées aux phonons, magnons *etc...*

Identification des bandes associées au champ cristallin

L'identification des excitations du CC est facilitée par le comportement en température des bandes d'absorption. En effet, l'excitation thermique des électrons entraîne une diminution de la population électronique de l'état fondamental et une augmentation de la population électronique des états d'énergies supérieures. Ce phénomène est caractérisé par un affaiblissement du nombre de transitions électroniques

qui s'effectuent depuis le niveau d'énergie fondamentale, et par l'apparition de transitions d'énergies inférieures, correspondant à des transitions électroniques depuis des états excités. En terme de transmission IR, l'intensité spectrale des raies associées aux excitations du CC diminue et de nouvelles bandes d'absorption sont à prévoir. Ces dernières, aussi appelées « répliques électroniques » sont généralement visibles au delà de 78 K. Elles sont très utiles à nos études, puisque leurs positions en énergie permettent d'évaluer les premiers niveaux d'énergie du CC (multiplets du niveau fondamental).

D'autres propriétés spectrales, telles que l'apparition de la levée de dégénérescence des doublets de *Kramers* en dessous de 140 K, peuvent aussi confirmer l'identification des niveaux CC.

Du point de vue de l'allure générale des bandes d'absorption, lorsque la température augmente, leurs largeurs s'accroissent et leurs profondeurs diminuent assez rapidement. Dans la pratique, on constate que la plupart des raies ont disparu à température ambiante. De faibles dérives en énergie sont observées entre 200 et 250 K ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$), du fait de l'écrantage auquel sont soumis les niveaux *4f* de l'ion de terre rare.

Processus d'origine phononique

Pour les phonons, les facteurs de dépendance en température de l'intensité des excitations s'expriment selon l'évolution de la densité d'état phononique, donnée par la distribution de *Planck* :

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (5).$$

La section efficace d'absorption IR croît d'autant plus avec la température, que les transitions phononiques impliquées sont d'ordre élevé (multiphonons).

Du point de vue des observations spectrales, la durée de vie du phonon diminue lorsque la température augmente, ce qui entraîne un élargissement spectral des bandes, quasi linéaire en T. Au niveau des positions en énergie, de plus grands déplacements sont

à prévoir ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$). Ils sont renforcés entre 200 et 250 K, par une plus grande sensibilité des phonons aux phénomènes de dilatation thermique.

Enfin, la profondeur des bandes d'absorption IR s'atténue moins vite que pour le CC, du fait que la diminution du signal transmis est partiellement compensée par un accroissement de la section efficace d'absorption. Cette propriété est vérifiée par nos mesures, puisque, malgré une atténuation globale du signal IR transmis et la perte d'information qu'elle entraîne, les bandes restent encore visibles à $T = 295 \text{ K}$.

Études en fonction de l'orientation du cristal :

Du fait de l'importante anisotropie du cristal, on s'attend à ce que l'orientation de l'échantillon joue un rôle essentiel dans les mesures de transmission IR [44].

En général, l'orientation *ac* donne des spectres de meilleure qualité, car les plans $\text{Cu}(2)\text{O}(2,3)$, plus absorbants, ont tendance à augmenter l'opacité du cristal, lorsque le faisceau incident les traverse perpendiculairement. Une orientation *ac* du cristal, qui correspond à un faisceau incident parallèle aux plans $\text{Cu}(2)\text{O}(2,3)$ permet donc une meilleure transmission optique. Ce qui se confirme par un rapport d'intensité I_{ac}/I_{ab} variant de 16 à 64.

Études en polarisation :

En l'absence de polariseur, la polarisation du faisceau incident est d'environ 45° . Si on compare, en effet, les intensités recueillies pour un échantillon de référence (support en cuivre doté d'un trou circulaire de diamètre 0,5 mm), successivement traversé par un signal de polarisation nulle et un signal polarisé à 90° , on obtient un rapport $I_0/I_{90} \sim 0,5$.

En modifiant la polarisation du faisceau (*i.e.* l'orientation du champ électrique), on prévoit une modification des spectres de transmission, liée à l'anisotropie de la structure cristalline. Cette dépendance en polarisation s'observe au niveau de l'intensité des bandes d'absorption, laquelle s'exprime proportionnellement au terme :

$$\sum_k \left(\frac{\partial \mu_\xi}{\partial Q_k} \right)^2 \quad (6),$$

d'après les règles de sélection IR, où : k repère les axes de coordonnées, Q est le déplacement dû à la vibration et μ_ξ , la projection du moment dipolaire selon la direction ξ de la polarisation du faisceau incident.

Les différents types de mesures que vous avons réalisées sont illustrés à la figure 22 (p 72). Au centre est schématisé le cristal, dont on a uniquement représenté l'ion de terre rare situé entre les plans de CuO_2 , et dans les encadrés gris ont été caractérisés les différents faisceaux incidents qui frappent l'échantillon. Il apparaît clairement sur le schéma, que la transmission optique va être différente selon la polarisation. On s'attend à ce qu'un tel procédé expérimental permette de favoriser certains types d'excitations et d'en atténuer d'autres. Les informations recueillies par ce type d'étude présentent de multiples intérêts :

- Des mesures effectuées successivement sur un même échantillon, à deux polarisations perpendiculaires entre elles, nous permettent de déterminer l'orientation ab ou ac du composé. Lorsque le cristal est orienté ab , pour un matériau ($\gamma \sim 6,00$), le cristal possède une maille élémentaire Tétragonale (cf. chap. 1.1.1, p 4), on vérifiera par la suite que la polarisation a ou b du faisceau incident ne modifie pas l'allure du spectre de transmission. On verra en effet, que la polarisation du faisceau n'agit que sur les intensités relatives du signal recueilli, ce qui est en accord avec le fait que dans le cas d'une maille tétragonale, les paramètres a et b sont égaux. Par contre, pour une orientation cristalline de type ac , les disparités spectrales seront beaucoup plus grandes entre des mesures à polarisations différentes.
- L'influence de la polarisation sur l'allure des bandes spectrales, conformément à la dépendance exprimée en (6) pour l'intensité du signal IR absorbé, est différente selon la nature des excitations.

- Enfin, une « sélection préférentielle » des excitations est devenue possible, grâce à la polarisation du faisceau incident. Elle peut permettre de déceler les éventuels couplages lorsque des comportements similaires s'observent entre intensités de bandes séparées d'une même quantité d'énergie.

3.2.2 Études en température

Dans tout ce qui va suivre, les spectres qui seront présentés sont associés à des mesures directes de transmission IR. Les considérations sur la position et la profondeur des raies tiennent toujours compte de l'intensité maximale du signal IR recueilli. Par ailleurs, si la méthode expérimentale, dite « résonante » (p 21), assure l'étude d'absorptions non visibles en réflectance IR, elle ne permet pas d'associer l'intensité des bandes spectrales, à la probabilité que de telles excitations aient lieu dans le cristal.

Les spectres en transmission sont donnés par les figures 23 à 28 (p 73 à 78) pour des échantillons :

- $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ ($x \sim 0,20$ (#1), fig. 23, p 73 et $x \sim 0,20$ (#2), fig. 24, p 74),
- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ ($x = 0,00$ (#1), fig. 25, p 75 et $x = 0,09$ (#2), fig. 26, p 76),
- $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ (fig. 27, p 77),
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ (fig. 28, p 78).

$\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$:

Figure 23 (p 73) :

Le spectre est obtenu à l'aide d'un détecteur GeCu. L'orientation du cristal s'avère être de type *ac* (conformément aux mesures en polarisation qui seront présentées à la figure 29 (p 79)).

Les bandes pointées d'un astérisque, à 1209 et 1260 cm^{-1} apparaissent sur le spectre de référence de la figure 15 (p 65) et ne seront pas prises en considération. On dénombre

un minimum de 7 bandes entre 1000 et 1200 cm^{-1} à : 1040, 1077, 1100, 1130, 1143, 1168 et 1187 (± 1) cm^{-1} , et 4 dans la zone située aux alentours de 1430 cm^{-1} , à 1377, 1396, 1410 et 1434 (± 1) cm^{-1} , si on néglige les absorptions parasites⁽¹³⁾.

Au niveau des largeurs de bandes, il nous est difficile d'effectuer des mesures précises compte tenu du grand nombre d'excitations situées autour de 1400 cm^{-1} . Les tentatives que nous avons effectuées montreraient néanmoins que la largeur des bandes entre 1370 et 1450 cm^{-1} est supérieure à celles des raies entre 1000 et 1250 cm^{-1} .

À T croissant, le comportement des raies montre une faible dérive en énergie, que l'on associe aux effets de dilatations thermiques (± 5 cm^{-1} entre 150 et 250 K). Un léger élargissement des bandes et une diminution d'intensité s'opère de façon quasi linéaire entre 1000 et 1200 cm^{-1} , tandis que les raies autour de 1430 cm^{-1} , plus sensibles à la température, semblent évoluer de manière anarchique. On remarque un renforcement simultané des bandes à 1143 et 1410 cm^{-1} .

Figure 24 (p 74) :

Le spectre est enregistré à l'aide d'un détecteur MCT sur un cristal orienté *ac*. Le nombre de bandes observées entre 1000 et 1500 cm^{-1} est plus grand, du fait de la meilleure qualité de l'échantillon (#2) et d'une orientation sans doute très proche de l'incidence normale (signal plus intense). On observe des niveaux d'excitation à : 1008, 1040, 1078, 1107, 1111, 1131, 1143, 1167 et 1187 cm^{-1} , puis 1374, 1378, 1397, 1410 et 1433 cm^{-1} . Ce qui reste en accord avec les mesures précédentes, malgré de légères dérives en fréquence, que l'on peut associer à l'incertitude sur les concentrations (x, y), et surtout à l'apparition d'une oscillation parasite particulièrement visible sur le spectre IR, autour de 1300 cm^{-1} .

Comme précédemment, la zone 1370-1470 cm^{-1} est plus sensible aux effets de la température. Un renforcement des excitations à 1131 et 1397 cm^{-1} , lorsque l'on compare

⁽¹³⁾ Voir chap. 2.2.3, p 24, traitant des absorptions de l'eau entre 1380 et 1460 cm^{-1} (fig. 15, p 65, référence).

leurs intensités à celles des raies voisines à 1143 et 1410 cm^{-1} , et un affaiblissement des bandes à 1167 et 1433 cm^{-1} sont visibles simultanément, lorsque l'on réchauffe le cristal.

$\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$:

Figure 25 (p 75) :

Les bandes observées par le détecteur MCT sont plus nombreuses que pour le Nd123, en raison de la présence de niveaux d'excitations du CC de l'ion Sm^{3+} , dans cette gamme d'énergie. L'orientation du cristal est de type *ac*. La raie à 990* cm^{-1} est due au parylène (cf. référence, fig. 15, p 65). Les absorptions à 972/981, 1272 (?), 1328/1334 et 1456/1463 cm^{-1} , qui semblent présenter pour certaines, à basse température, une levée de dégénérescence des doublets de *Kramers*, sont associées aux niveaux d'excitation du multiplet (CC ${}^6\text{H}_{5/2}$)⁽¹⁴⁾ du Sm^{3+} . Les autres raies visibles à 1020, 1050, 1078, 1096, 1104, 1125, 1144, 1155, 1168 cm^{-1} , puis 1475 (problème de saturation), 1396, 1411, 1427, 1439 cm^{-1} , seront à rapprocher des mesures précédentes. Leur bonne définition spectrale est à relier à l'excellente qualité de l'échantillon et aux différences de conditions expérimentales (orientation).

L'évolution en température est proche de celle du Nd123, avec toutefois, un déplacement en énergie plus important pour la bande à 1143 cm^{-1} . Cette translation graphique semble être davantage liée aux variations des intensités des absorptions voisines (1125, 1155 et 1168), qu'à une véritable dérive en énergie. Un renforcement simultané des excitations à 1145-1411 et 1125-1396 cm^{-1} nous rappelle celui qui a déjà été observé.

Figure 26 (p 76) :

Les mesures effectuées sur un deuxième échantillon Sm123 (#2) (*ac*), à l'aide d'un détecteur GeCu, confirment celles du paragraphe précédent. Les niveaux du CC sont observés avec une moins bonne précision expérimentale que précédemment à : 975, 1334

⁽¹⁴⁾ Sherbrooke 1998-1999, sur le point d'être publié.

et 1463 cm^{-1} . Dans la région $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$, des bandes apparaissent à 1020 , 1078 , 1104 , 1142 , 1153 et 1167 cm^{-1} , et autour de 1400 cm^{-1} à : 1375 , 1397 , 1412 et 1430 cm^{-1} . Quant au comportement en température, celui-ci reste très proche de celui qui a été étudié sur l'échantillon Sm123 (#1) pur.

PrBa₂Cu₃O_{6.00} :

Le cas du Pr123 est illustré à la figure 27 (p 77) et les études en température ont été développées en Allemagne. En accord avec ce qui précède, les bandes à 1104 , 1143 , 1170 et $1177 (+/-5) \text{ cm}^{-1}$ et à 1377 , 1391 , 1422 et 1433 cm^{-1} ont pu être observées. Par ailleurs, un affaiblissement simultané des bandes $1104\text{-}1375$ et un renforcement des excitations $1170\text{-}1422 \text{ cm}^{-1}$ apparaît à température ambiante.

YBa₂Cu₃O_{6.00} :

Figure 28 (p 78) :

Enfin, une série de spectres est obtenue à l'aide du détecteur MCT, sur un cristal pur Y123 monté dans une pastille de KBr. Un léger décalage en énergie ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$) est observé pour les bandes comprises entre 1100 et 1300 cm^{-1} lorsque l'on compare ses valeurs à celles que nous avons obtenues sur les composés Nd123 ou Sm123, mais la plupart ont des comportements très analogues à ceux que nous avons déjà présentés.

3.2.3 Études en polarisation

Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6.00} :

Figure 29 (p 79) :

Le même échantillon Nd123 (#1) ($x \sim 0,20$) que celui de la figure 23 (p 73) est étudié à 78 K , en fonction de la polarisation du faisceau incident. Sur le spectre du haut sont présentés les résultats obtenus dans la configuration expérimentale AC-a (cf. fig. 22,

p 72, plans Cu(2)O(2,3) horizontaux, faisceau incident dirigé selon l'axe a et polarisé selon c), et en bas, pour une configuration AC- c (polarisation c du faisceau IR).

Un parcours de la figure confirme les hypothèses émises sur l'orientation de l'échantillon. En effet, il est aisé de vérifier les propositions du chapitre 3.2.1. (p 33), en remarquant les nombreuses disparités survenant pour un cristal orienté ac et une polarisation orientée selon a ou c du faisceau incident. On remarque plus spécialement, l'absence de raies à 1107 et 1375 cm^{-1} pour une polarisation a , ainsi qu'un affaiblissement très significatif de la profondeur des bandes à 1167 et 1432 cm^{-1} en polarisation c . Ces dernières observations suggèrent l'existence d'une corrélation entre absorptions : 1107-1375 et 1167-1432 cm^{-1} , dont la différence en énergie varie peu, autour d'une valeur moyenne de 267 (+/-2) cm^{-1} . Si un tel couplage spectral est nettement visible dans le cas des raies précédentes, il apparaît de façon moins évidente entre les bandes : 1130-1396 et 1143-1410 cm^{-1} , séparées entre elles de la même quantité d'énergie, mais aussi entre raies : 1121-1387, 1155-1422 et 1187-1454 cm^{-1} (comme indiqué sur la figure).

Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6.00} :

Figure 30 (p 80) :

Une nouvelle série de mesures à $T = 5$ K, sur un échantillon Sm123 (#2) identique à celui de la figure 25 (p 75) confirme les observations qui précèdent. Sur le spectre IR, un lien entre l'intensité des bandes 1103-1374, 1125-1397, 1142-1412 et 1168-1439 cm^{-1} apparaît très clairement. L'écart en énergie est constant à 271 (+/-2) cm^{-1} .

YBa₂Cu₃O_{6.00} :

Figure 31 (p 81) :

Afin d'illustrer les résultats attendus dans le cas d'une étude en polarisation sur un cristal orienté ab , une série de mesures est réalisée, à $T = 5$ K, sur l'échantillon Y123. Contrairement à ce qui précède, la forme générale des spectres semble invariante, malgré

une importante dégradation du rapport signal/bruit. Le changement de polarisation n'affecte que l'intensité du signal transmis, en l'atténuant, ici, d'un facteur supérieur à 10.

3.2.4 Études combinées, température et polarisation

Pour compléter nos mesures, des études en polarisation et en température ont été menées ensemble sur ces mêmes échantillons. Elles permettent de suivre l'évolution en température des bandes corrélées en jouant sur leurs intensités relatives. Ces résultats, qui ne sont pas illustrés dans ce rapport, confirment les observations précédentes et ne révèlent aucune variation en température de l'écart énergétique entre bandes couplées, supérieure à l'incertitude que nous avons déjà sur la mesure.

3.2.5 Résumé

- Les mesures en transmission IR que nous avons obtenues ont permis de visualiser de nombreuses bandes, communes aux composés RE_{123} ($RE = Y, Nd, Sm, Pr$), entre 1100 et 1200 cm^{-1} , ainsi que plusieurs excitations aux alentours de 1400 cm^{-1} , alors que la plupart des études antérieures ne signalaient la présence que d'une seule bande à 1430 cm^{-1} entre 1350 et 1450 cm^{-1} .
- Le comportement en température des spectres révèle des sensibilités différentes, plus prononcées pour les bandes autour de 1400 cm^{-1} , ainsi que des variations simultanées entre l'intensité de certaines excitations d'énergies différentes.
- Des mesures en fonction de la polarisation du faisceau incident assurent la détermination de l'orientation de l'échantillon.
- Une corrélation peu sensible aux effets de la température, a été mise en évidence lors des études en polarisation, entre certaines bandes séparées entre elles de 267 cm^{-1} pour le Nd₁₂₃, et 271 cm^{-1} pour le Sm₁₂₃.

3.3 Interprétation des résultats

3.3.1 Multiphonons (1000-1300 cm^{-1})

Entre 1000 et 1300 cm^{-1} , les bandes observées en transmission IR sont d'origine phononique, comme en témoignent les comportements en température et en polarisation.

Du fait de leurs énergies élevées, ces raies d'absorption correspondent à des excitations phononiques du second ordre [23, 42].

Bien que la question des excitations entre 1000 et 1300 cm^{-1} ait été relativement peu abordée dans ce type de composés, certaines ont déjà fait l'objet d'études approfondies. Des mesures Raman effectuées sur des composés isotopiques ^{16}O et ^{18}O ont montré que certaines de ces excitations (1200-1280 cm^{-1}) étaient liées aux ions d'oxygène O(1) (cf. fig. 1, p 56) [42]. D'autres [23], ont prouvé que les raies d'énergies situées entre 1100 et 1200 cm^{-1} étaient liées à un couplage entre deux excitations comprises entre 500 et 600 cm^{-1} , qui selon les résultats Raman, sont attribuées aux vibrations Ba-O(4) et Cu(1)-O(1) (cf. tableau 1, p 25 à 28 et figures 17 à 20, p 67 à 70).

De tels mécanismes expliquent la présence de ces bandes sur l'ensemble de nos spectres et confirment les résultats qui ont déjà été obtenus [23, 43, 44]. Ils justifient de la même manière qu'au chapitre 3.1.4 (p 29), les faibles décalages en énergie, observés sur un composé Y123 en spectroscopie Raman.

La caractérisation de ces bandes est celle de combinaisons multiples entre vibrations symétriques des chaînes Cu(1)O(1) et vibrations Ba-O(4). L'assignation spectrale des doubles phonons peut s'exprimer de la manière suivante :

- Entre 1000 et 1100 cm^{-1} les doubles phonons sont exclusivement liés à des combinaisons entre vibrations Ba-O(4).

- Entre 1100 et 1240 cm^{-1} , les bandes sont associées à des vibrations couplées Cu(1)-O(1)/Ba-O(4) ou doubles vibrations Cu(1)O(1).

Il est aisé de vérifier que le couplage obéit aux règles de sélection IR, puisqu'il a lieu entre deux phonons de symétries A_g et B_{1u} (p 26).

La grande multiplicité des excitations associées aux doubles phonons, pour un même type de couplage, est à rapprocher des considérations du chapitre 3.1.1 (p 27), lorsque nous avons traité des effets de la substitution et des excédents d'oxygène sur les vibrations Ba-O(4) et Cu(1)-O(1). La recrudescence du nombre de bandes visibles dans l'intervalle 1100-1300 cm^{-1} , est à rapprocher du nombre de bandes supplémentaires qui apparaissent entre 500 et 600 cm^{-1} sur les spectres Raman (figures 17 à 20, p 67 à 70) pour x ou y élevés. On peut d'ailleurs remarquer que cette observation est confirmée par des écarts en énergies entre bandes situées dans la gamme 1100-1300 cm^{-1} , qui prennent des valeurs de l'ordre de celles mesurées entre chaque bande de l'intervalle 500-600 cm^{-1} .

Une autre façon d'en attester est de se référer à la figure 32 (p 82), sur laquelle ont été tracées les densité électroniques, calculée et observée par les études INS, pour un composé Y123 [41]. Les bandes à 117, 147, 196, 209, 323, 466, 572 et 636 cm^{-1} sont notamment associées aux variations de la densité électronique sous l'effet des vibrations phononiques. On remarque que certaines combinaisons de sommes (p 82) permettent de retrouver des fréquences proches de celles assignées aux doubles phonons, à la figure 28.

3.3.2 Couplage spectral

Les figures 29 et 30 (p 79 et 80) sont les premières à mettre clairement en évidence l'existence d'un couplage supplémentaire entre les bandes comprises entre 1100 et 1200 cm^{-1} et les bandes à 1370-1440 cm^{-1} . Le couplage de bandes est confirmé par les études en température, qui révèlent des comportements semblables au niveau des variations de leurs intensités relatives (p 32).

Des écarts en énergie constants sont mesurés entre les différentes positions des bandes couplées. Ils apparaissent clairement sur les spectres du Nd123 et Sm123, mais se retrouvent aussi sur les spectres du Pr123 de la figure 27 (p 77) et Y123 de la figure 28 (p 78), lorsque l'on cherche à y déceler un couplage analogue. L'énergie moyenne de ce couplage est donnée par le tableau 2 ci-dessous, pour chaque composé RE123. Elle semble indépendante du composé considéré et reste très peu sensible à la température.

Type de composé 123	Écart en énergie (cm ⁻¹)
Nd123	267 (+/- 2)
Sm123	271 (+/- 2)
Pr123	268 (+/- 5)
Y123	270 (+/- 2)

Tableau 2

L'existence d'un couplage entre doubles phonons et une quantité d'énergie telle que donnée plus haut, est renforcée par l'évolution en température des raies entre 1370 et 1440 cm⁻¹. Pour un couplage de troisième ordre (cf. chap. 3.2.1, p 32), la plus grande dépendance en température des largeurs et profondeurs de bandes le confirme sur les figures 23 à 28 (p 73 à 78). On remarque aussi que ces raies sont encore visibles à température ambiante, ce qui abonde dans le même sens.

Comparaison avec les cuprates 214

Pour vérifier que ces excitations autour de 1400 cm⁻¹ sont propres aux composés étudiés et que leurs assignations ne sont pas en contradiction avec celles que nous avons proposées, il est pertinent de confronter nos mesures IR à celles qui ont récemment été obtenues sur des cristaux Nd_{2-x}CuCe_xO₄⁽¹⁴⁾ (composés « 214 »). Comme le résumant le

schéma et les spectres aux figures 33 et 34 (p 83 et 84), ces composés possèdent une structure cristalline et des propriétés assez proches de celles des matériaux 123 que nous avons choisis d'étudier [35,46]⁽¹⁵⁾. Mais contrairement aux composés RE123, en plus de l'absence de baryum, les cristaux 214 ne présentent pas de chaînes CuO dans leur état pur $x = 0$, ce qui se vérifie au niveau du spectres Raman en haut de la figure 32, par l'absence de pics entre 500 et 600 cm^{-1} [35]. De ce fait, aucune absorption dans les zones 1100-1300 cm^{-1} et 1300-1400 cm^{-1} n'est attendue, ce qui s'avère pour une mesure à travers un échantillon Nd214 ($x = 0$), effectuée au moyen d'un détecteur MCT, ainsi que d'une séparatrice et de fenêtres de CaF_2 (figure 34, p 84). En revanche, lorsque l'on dope l'échantillon au cérium, le nombre de porteurs de charges augmente et le type de défauts créés s'apparente à des déformations au niveau des plans CuO_2 . Ces défauts leur confèrent une structure comparable à celle des chaînes $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ dans les composés 123 [36], ce qui est confirmé expérimentalement sur le spectre Raman au bas de la figure 33, avec l'apparition de bandes autour de 580 cm^{-1} . Quant à la mesure de transmission IR pour un échantillon Nd214 ($x = 0,15$) à la figure 33 (p 83), elle ne révèle aucune excitation entre 1000 et 1400 cm^{-1} (hormis celles déjà observées sur nos spectres de référence à la figure 16, p 66, et que l'on a associées à la vapeur d'eau).

3.3.3 Origine du couplage

Le couplage supplémentaire à $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ (qui pourrait être visible dans la densité électronique à la figure 32, p 82) peut avoir les trois origines suivantes : polaronique, magnétique, phononique.

Hypothèse polaronique

Cette première idée rendrait particulièrement compte des propriétés électroniques des chaînes $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$, qui, comme nous l'avons vu (cf. chap. 1.1.3, p 7), jouent le rôle

⁽¹⁵⁾ Nous utilisons d'ailleurs les niveaux de leur CC pour avoir une idée indicative de ceux que l'on cherche à déterminer dans une matrice 123...

de donneur électronique dans la matrice 123. Selon cette hypothèse les bandes situées à 1400 cm^{-1} correspondraient à un couplage entre double phonons et petit polaron.

Les études optiques par photoinduction sur des composés 214, dirigées par Calvani *et al* [47] sont malheureusement les seules à s'être attachées au développement de tels modèles pour les cuprates. Ils ont montré que l'un des modes du petit polaron, correspondant aux effets d'un excès localisé de charges sur une vibration du réseau, se situe à $E_p = 282 (+/- 4) \text{ cm}^{-1}$ chez un composé Nd214, avec une largeur en énergie d'environ 20 cm^{-1} .

Cependant, le modèle du polaron s'appuie sur l'existence de modes locaux, qui auraient été observés sur la plupart des cuprates, dont les composés 123. Certains de ces modes correspondent à ceux qui ont été précédemment assignés aux vibrations Ba-O(4) et Cu(1)-O(1) entre 500 et 600 cm^{-1} (cf. chap. 3.1, p 26), et remettraient en cause plusieurs interprétations. Bien que la largeur spectrale des excitations semble concorder avec les observations, l'absence de bandes visibles (Raman et IR), entre 1000 et 1400 cm^{-1} chez les composés 214, est en défaveur d'une explication par des modes localisés, puisque ces derniers sont généralement sujets à de multiples couplages...

Au niveau de nos observations expérimentales, l'évolution en température du polaron impliquerait une plus grande variation de l'intensité de ces excitations couplées. La dépendance en T de la conductivité optique $\sigma(\omega)$, pour un petit polaron, est explicitée ci-dessous, par l'enveloppe exponentielle de l'équation de Reik [47] :

$$\sigma(\omega) \propto [t^2 / (2E_p T)] [(1 - e^{-\omega/T}) / \omega] \times \exp[-(\omega - 2E_p)^2 / (8E_p T)] \quad (7),$$

avec, t : fréquence de *hopping* intersite.

Par ailleurs, pour T variant de 5 à 295 K, les déplacements de bandes spectrales qui sont attendus pour le polaron seraient de l'ordre de la dizaine de cm^{-1} .

Enfin, pour les études en champ magnétique que nous avons présentées au chapitre 1.3.3 (p 14), elles auraient dû elles aussi être capables d'observer des dérives en énergie, ce qui n'est pas le cas.

Nous émettons cependant quelque réserve sur notre argumentation, en considérant que le modèle du polaron est vraisemblablement différent pour les matériaux 123, en raison du rôle important que jouent les chaînes Cu(1)O(1). D'autre part, la présence de bandes communes aux composés 214 et 123 autour de 600 cm^{-1} semble être mieux décrite par l'augmentation du nombre de porteurs de charges autour des liaisons Cu-O, que par une similarité des défauts engendrés dans les matrices 214 et 123, sous l'effet des différents dopages.

Hypothèse magnétique

Même si les tentatives d'interprétation des bandes autour de 1400 cm^{-1} , par Grüniger *et al* se sont avérées inaptes à en démontrer une origine magnétique [33], le cas d'un couplage avec une excitation magnétique à 270 cm^{-1} n'est pas à exclure d'emblée.

En effet, malgré les résultats des études en champ magnétique appliqué, la faible valeur énergétique de cette quantité pourrait expliquer que les déplacements (déjà faibles pour une estimation du magnon à 1430 cm^{-1} , cf. chap. 1.3.3, p 14) n'aient pas pu être visibles en transmission optique [25, 32, 33, 34].

D'autre part, les valeurs minimales de l'énergie de la branche optique, que le modèle du chapitre 1.3.2 (p 13) prévoit entre 500 et 600 cm^{-1} (p 14) [28], ne tiennent pas compte des échanges magnétiques entre $\text{Cu}(2)^{2+}$ et $\text{Cu}(1)^+$, dont la valence vaut +2 lorsque l'on cesse de négliger la présence d'oxygène entre les chaînes Cu(1)O(1) (cf. chap. 1.1.1, p 5).

Il apparaît, toutefois, que si un échange de ce type pouvait avoir autant d'influence sur l'énergie minimale E_{op} , les fluctuations de spin entre plans de Cu(2)O(2,3) et chaînes Cu(1)O(1) devraient être sévèrement contrôlées par la concentration en oxygène. Une

telle dépendance en (y) entraînerait aussitôt de plus grandes variations que celles que nous avons observées autour de 1400 cm^{-1} pour deux échantillons 123 de natures différentes.

Mesures à hautes températures

Afin d'éliminer complètement une interprétation d'origine magnétique, nous avons récemment réalisé une série de mesures complémentaires à haute température, au moyen d'une source de Globar, d'un détecteur MCT et d'une séparatrice de CaF_2 . L'interféromètre dont nous disposons (fig. 14, p 64) a été modifié par J. Rousseau, de sorte que l'on puisse effectuer des mesures de transmission IR, au delà de la température de Néel maximale des composés RE_{123} (cf. chap. 1.1.3, p 8) [17, 43].

Le résultat de ces mesures est donné par la figure 35 (p 85). Pour une meilleure interprétation, il sera utile de les comparer au spectre de référence de la figure 16 (p 66). Conformément aux prévisions [43] (cf. chap. 3.2.1, p 31), le signal transmis s'affaiblit lorsque l'on chauffe l'échantillon. Les spectres obtenus entre 300 et 500 K, montrent que les excitations autour de 1400 cm^{-1} sont toujours présentes à 500 K, pour le même échantillon Nd_{123} (#2) ($x = 0,20$) que celui étudié précédemment (p 36). Leurs profondeurs tendent à se renforcer lorsque l'on compare l'intensité de ces absorptions au maximum de l'intensité du signal transmis. Il en est de même des mesures effectuées à haute température sur l'échantillon Sm_{123} (#2) ($x = 0,09$), dont les spectres n'apportent pas d'informations supplémentaires à celles de la figure 35.

Puisque les règles de sélection dépendraient de l'ordre magnétique à longue portée, cette dernière observation est totalement incompatible avec une interprétation des bandes autour de 1400 cm^{-1} par des phénomènes d'origine magnétique, puisqu'à ces températures $T > T_N(\text{Cu}(2))$ ($\sim 380\text{ K}$), le magnétisme du cuivre est détruit.

Les excitations visibles entre 1900 et 2300 cm^{-1} sont, quant à elles, associées au champ cristallin du néodyme [38], et les bandes autour de 2450 cm^{-1} ont un

comportement à haute température qui ressemble à celui des raies à 1400 cm^{-1} . Étant donné que ces dernières sont présentes sur la plupart des spectres que nous avons mesurés entre 2000 et 10000 cm^{-1} , dans le cadre de l'étude du champ cristallin des composés RE123 [38], il est possible que ces excitations correspondent à des mécanismes identiques à ceux, responsables de l'absorption autour 1400 cm^{-1} ...

Par ailleurs, mais cette hypothèse reste naturellement à être étudiée en détail, nous avons remarqué, à plus haute fréquence, des comportements qui pourraient se rapprocher de ceux des excitations magnétiques à haute température. Même si cela n'apparaît pas de façon évidente sur la figure 35 (p 85), d'autres mesures effectuées à l'aide d'une source de quartz, au delà de 2000 cm^{-1} , montreraient l'affaiblissement d'une absorption, plus large, autour de 3450 cm^{-1} , pour $T > 400\text{ K}$. Bien que cette valeur soit en désaccord avec celles des processus de couplages magnoniques, identifiés à 2790 et 3790 cm^{-1} [25] (cf. chap. 1.3.3, p 15), il n'est pas à exclure que cette excitation puisse s'y rattacher...

Hypothèse phononique

Reste le cas d'un couplage entre doubles phonons et un troisième phonon, qui est l'hypothèse la plus probable. Étant donné les résultats de nos mesures Raman (chap. 3.1, p 26 à 30), qui ne révèlent aucune excitation commune à tous les composés 123 entre 250 et 300 cm^{-1} , si le phénomène d'énergie à 270 cm^{-1} est d'origine phononique, il y a une grande probabilité pour qu'il soit de nature optique.

Des études en IR lointain [42, 47] ont montré que l'Y123 possède une excitation phononique d'énergie correspondante. Elle a malheureusement été assignée dans un premier temps à une vibration Y-Cu(2), mais de nouvelles mesures, sur d'autres composés tels que le Sm123, Gd123 et Er123 [48, 50] ont montré que cette bande persistait. Finalement, elle correspondrait au mode optique transverse ($\text{TO } 270\text{ cm}^{-1}$) d'une vibration Cu(2)-O(2,3) hors des plans Cu(2)O(2,3).

Malgré les quelques hésitations qui demeurent encore, nous pensons que le phonon à 270 cm^{-1} est lié à des vibrations dans les plans de CuO_2 . De plus, il a déjà été identifié comme tel dans les matériaux 214 [35] et chez d'autres cuprates pour lesquels ces excitations vibrationnelles entre $\text{Cu}(2)\text{-O}(2)$ ou $\text{Cu}(2)\text{-O}(3)$ sont souvent rencontrées. C'est le cas d'un cristal Nd214, dont l'énergie du phonon TO a été mesurée à 280 cm^{-1} . Sachant que les dimensions cristallines d'une structure 123 sont très légèrement supérieures à celles d'un cristal 214 [35], on s'attend à ce que l'énergie d'un tel phonon soit légèrement inférieure.

Par ailleurs, le comportement en température de cette excitation, déjà conforme au comportement général des phonons (cf. chap. 3.2.1, p 31), est le même que celui du phonon TO observé à 280 cm^{-1} pour un composé 214 [35]. Sa position en énergie est invariante, comme semblent le montrer nos résultats.

Enfin, et c'est l'un des points les plus importants, cette proposition rend compte des études en fonction du champ magnétique présentées au chapitre 1.3.3 (p 14) [25, 32, 33], en raison de l'insensibilité des phonons au champ magnétique. Aussi, les mesures en fonction de différentes substitutions $\text{Cu}(2)/\text{Al}$ [31] ou $\text{Cu}(2)/\text{Zn}$ [32] expliquent les déplacements de bandes autour de 1400 cm^{-1} , par l'influence de ces dopages sur les vibrations TO 270 cm^{-1} des liaisons $\text{Cu}(2)\text{-O}(2,3)$.

Destruction du couplage à 1400 cm^{-1}

Pour ce qui est de l'évolution en fonction de x des bandes « triple phononiques » autour de 1400 cm^{-1} , nous avons effectué d'autres séries de mesures en transmission IR (détecteur MCT) sur un troisième composé $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6,00}$ (#3) à $x \sim 0,11$.

Si on compare le spectre que nous avons obtenu, avec celui de l'échantillon Sm123 (#2) ($x = 0,09$), on s'aperçoit, à la figure 36 (p 86), que le couplage (double phonon)/(phonon TO 270 cm^{-1}) a disparu, et que les bandes visibles entre 1380 à 1460 cm^{-1} sont celles qui étaient déjà visibles sur notre référence de la figure 15 (p 65). Cette

destruction du couplage est partiellement corrélée à la disparition des bandes autour de 1100, précédemment associées aux doubles vibrations des liaisons Ba-O(4). Ce qui nous permet de confirmer nos hypothèses sur leurs origines (p 44) et de vérifier que les bandes entre de 1000 et 1100 cm^{-1} sont directement liées aux phonons Ba-O(4)

En revanche, même si les résultats du chapitre 3.1 et la densité d'état d'un composé Y123 justifient la présence de bandes à 1143 et 1178 cm^{-1} à partir des excitations phononiques autour de 600 cm^{-1} (p 27), le fait que ces deux excitations soient encore visibles sur la figure 36, montre qu'une explication à partir du comportement des phonons B_{1u} Cu(1)-O(1) n'est pas suffisante à expliquer la disparition des bandes couplées à 1412 et 1427 cm^{-1} . Pour ce faire, il faut tenir compte des remarques du chapitre 3.1.1 (p 28) et considérer les effets du dopage (x,y) sur le phonon TO 270 cm^{-1} , ainsi que sur les mécanismes de couplage visibles en infrarouge.

Étant donné que le phonon TO 270 cm^{-1} correspond à une vibration des liaisons Cu(2)-O(2,3) il faut s'attendre à ce que les processus de substitution décrits au chapitre 1.2.2 (p 10) modifient sa fréquence de vibration, en raison des modifications qu'ils entraînent sur le nombre de trous présents dans les plans de CuO_2 . Nous avons suggéré au chapitre 3.1.1 (p 28) que les transferts de charge pouvaient conduire à une renormalisation de l'énergie du phonon [23] au delà de certaines concentrations, et que ce dernier phénomène pouvait se corrélérer aux éventuels changements de symétrie cristalline.

Nous allons pouvoir en donner une illustration, en nous rapportant aux mesures de réflectance, effectuées en IR lointain par Crawford *et al*, sur un composé substitué de $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ [49]. Les auteurs ont, en effet, remarqué que le phonon TO 270 cm^{-1} avait un comportement sous l'effet du dopage, pouvant s'interpréter dans le cadre d'une renormalisation de son énergie au delà d'une certaine quantité de baryum substitué. Comme le montrent explicitement les spectres de la figure 37 (p 87), la décroissance en intensité du phonon TO 270 cm^{-1} est d'autant plus prononcée que le nombre de sites

substitués est élevé, ce qui est en accord avec le fait que la concentration en baryum diminue dans l'échantillon. Cette observation ne suffit cependant pas à expliquer pourquoi la bande disparaît lorsque l'échantillon est de type $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{6.00}$, alors que l'excitation Ba-O(4) devrait y être encore présente. Pour tenter de justifier ce phénomène, il est utile de suivre l'évolution en énergie de l'excitation à 270 cm^{-1} . Nous pensons, à la lecture du spectre, que cette dernière reste globalement invariante pendant que la bande s'atténue, jusqu'à ce qu'une brusque renormalisation ne la rende plus visible dans cette gamme d'énergie. Cette observation pourrait être liée, selon Crawford, à une réduction géométrique plus rapide du paramètre cristallin b sous l'effet de la substitution [49]. Elle permet donc d'envisager une interprétation par des changements de symétries et de comprendre la disparition de cette excitation à partir des règles de sélection optique.

Dans le cas de l'échantillon Sm123 (#3) ($x \sim 0,11$) étudié, nous pensons que x est suffisamment élevé pour que la destruction du couplage triple soit associée à la disparition du phonon TO 270 cm^{-1} sur les spectres IR. De la même manière que précédemment, cette disparition peut s'expliquer par une renormalisation de son énergie, qui semble étroitement reliée aux changements de symétries cristallines locales.

Cette dernière hypothèse est à rapprocher des récents travaux menés par Limonov *et al*, sur l'étude des phonons Raman dans les composés $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ (où $0 < x < 0,9$) [45]. L'équipe mentionne l'existence d'une succession de phases structurales O-T, particulièrement sensibles au rapport RE/Ba , et donne une description plus complexe de la symétrie cristalline, que celle présentée au chapitre 1.1.1 (p 4). Cette interprétation est compatible avec les arguments que nous avons avancés pour expliquer la destruction du couplage à 1400 cm^{-1} dans l'échantillon Sm123 (#3) ($x \sim 0,11$). Puisque l'on comprend intuitivement que le couplage est favorisé par le désordre qui règne dans la structure (violation des règles de sélection) il n'est pas à exclure que les déformations et les éventuels changements de symétrie, engendrées par le dopage, soient responsables de l'apparition d'une phase ordonnée, susceptible d'interdire l'absorption IR...

3.3.4 Orientation des recherches à venir

Après avoir mis en évidence l'existence de couplages vibrationnels entre plans horizontaux de CuO_2 , plans BaO et chaînes CuO , nous allons porter notre attention sur le phonon TO 270 cm^{-1} , afin d'étudier son évolution en fonction des paramètres (x,y) . Nous prévoyons⁽¹⁶⁾ la disparition de cette excitation pour l'échantillon Sm123 (#3) ($x \sim 0,11$) et envisageons la mise en évidence de comportements semblables chez la plupart des phonons associés aux plans CuO_2 . Nous nous attendons aussi à déceler d'autres types de couplages que ceux à 1400 cm^{-1} , avec, notamment de sérieuses présomptions sur les raies autour de 2450 cm^{-1} (p 47). Certains couplages à haute fréquence ont d'ailleurs pu être observés entre CC et phonon [35] dans les composés 214, ce qui nous laisse penser que de tels phénomènes peuvent être présents dans les cristaux 123.

Afin de parcourir le diagramme de phase, en vue d'une exploration plus complète, de nouveaux échantillons 123 sont en préparation. Certains d'entre eux feront vraisemblablement l'objet de mesures d'impédance de surface afin d'en vérifier la stoechiométrie et d'en attester au préalable, des propriétés SHTC. À défaut de pouvoir effectuer des études en champ magnétique, nous espérons pouvoir étudier les transitions AFM au moyen des études que nous avons déjà pu réaliser à haute température.

Toutes ces mesures pourront parfaitement s'inscrire dans le cadre des études que nous dirigeons parallèlement, entre 100 et 10000 cm^{-1} , sur les niveaux d'excitations du champ cristallin de la terre rare. En plus de mesures effectuées jusque dans la phase SHTC, nous espérons aborder la question du magnétisme dans les cuprates, à travers les comportements optiques généraux des excitations magnoniques que nous pensons pouvoir identifier, et notamment l'étude approfondie des doublets de *Kramers*.

⁽¹⁶⁾ Les mesures préliminaires que nous avons récemment effectuées sembleraient le confirmer.

Conclusion

C'est en étudiant les effets de la concentration en oxygène (y) et de la substitution RE/Ba (x) sur des composés $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($RE = Y, Nd, Sm$ et Pr), que l'on est capable de rendre partiellement compte des propriétés macroscopiques de la structure cristalline 123. Nous avons vu que la plupart de ces propriétés peuvent s'expliquer en considération de l'influence des concentrations (x, y) sur la géométrie du cristal et des modifications anisotropes qu'elles engendrent au niveau de la densité électronique. Une corrélation entre transitions de phase AFM-métallique et changements de symétries Orthogonale-Tétraгонаle permet une bonne caractérisation des mécanismes en jeu. Elle satisfait les descriptions électroniques et magnétiques, mais ne semble pas suffire à expliquer l'apparition d'une phase supraconductrice à haute température.

La méthode instrumentale, employée pour la première fois dans l'étude de ces composés, assure le développement prometteur de mesures expérimentales fiables et précises, utilisant la transmission IR comme nouveau champ d'investigation des supraconducteurs SHTC. Bien que limitée par des contraintes au niveau des règles de sélection optique et de l'opacité des composés 123, cette spectroscopie a montré, à travers ce rapport, qu'elle était capable d'observer des excitations de très faibles amplitudes, avec une excellente résolution expérimentale. Elle propose une caractérisation très complète des absorptions du cristal et une instrumentation aussi bien adaptée à l'étude du magnétisme qu'à celles des phonons ou du champ cristallin.

En appliquant cette technique à l'étude en température et en polarisation de la bande d'absorption présente autour de 1400 cm^{-1} chez la plupart des composés 123, nous sommes parvenu à en proposer une interprétation originale, permettant de rendre compte

d'un grand nombre d'observations antérieures. Au lieu d'une seule bande observée par les précédentes mesures de conduction optique, les performances de notre appareillage nous ont rapidement permis d'en déceler plusieurs, en nous orientant vers les excitations de type phononiques. Alors que certaines écoles de physique, motivées par les travaux de Grüninger *et al*, ne sont pas parvenues à démontrer l'origine magnétique de ces excitations, nous avons éliminé cette hypothèse, en observant ces bandes au delà des températures de Néel. Nous avons ensuite proposé une interprétation reposant sur des considérations de couplages vibrationnels d'ordre élevé. Notre analyse met en scène un processus de couplage fort entre trois phonons, d'énergies 270, 500 et 630 cm^{-1} , respectivement assignés aux vibrations des liaisons Cu(2)-O(2) selon un mode optique transverse, Ba-O(4) symétrique et Cu(1)-O(1) antisymétrique. Nous avons pu constater, qu'en plus de renforcer l'idée d'une étroite correspondance entre le diagramme de phase et la symétrie du cristal, cette approche était en accord avec les comportements spectraux observés pour différents dopages au Zn et Al, ainsi que les résultats en champ magnétique appliqué. Même si aujourd'hui encore, malgré les nombreux arguments que nous avançons en faveur du phonon TO 270, nous émettons un doute sur la nature locale ou non locale du mode impliqué à 270 cm^{-1} , notre proposition s'ouvre à l'existence de tels couplages dans la phase SHTC. Elle suggère ainsi la possibilité de couplages supplémentaires à plus hautes énergies et autorise certaines spéculations sur son rôle dans les mécanismes d'échanges magnétiques entre Cu(2) des plans horizontaux de CuO_2 et Cu(1) des chaînes CuO , perturbées par la présence d'excédents d'oxygène.

La multiplication des mesures sur un grand nombre d'échantillons ($RE = Y, Nd, Sm$ et Pr), assure le suivi de l'influence des concentrations (x,y) sur les propriétés macroscopiques des composés 123. Ces mesures nous ont permis d'observer la destruction de ce couplage autour de 1400 cm^{-1} , que nous avons voulu interpréter dans le cadre de nos travaux. Nous sommes parvenus à justifier nos observations en renforçant notre proposition à partir des données dont nous disposons dans la littérature, ainsi que

par la mise en œuvre d'études complémentaires et originales. Cette destruction du couplage est en partie liée à la régulation du nombre de trous électroniques disponibles dans les plans horizontaux de CuO_2 par un contrôle sur les valeurs (x,y) . Elle se réfère aux déformations de la maille cristalline et aux mécanismes de transferts de charge qui s'effectuent depuis les chaînes CuO et les plans BaO vers les plans CuO_2 , sous l'effet de la concentration en oxygène et de la substitution RE/Ba . Notre analyse explique la destruction du couplage triple par la disparition des phonons impliqués, sur les spectres mesurés en Infrarouge lointain. Cette observation nous a conduits à reconsidérer les mesures optiques antérieures afin d'en proposer une nouvelle interprétation. Nous avons vu qu'il était possible de comprendre certains résultats en ne tenant plus seulement compte des dérives en fréquence des phonons, mais en s'intéressant aux variations de leurs intensités relatives en fonction des paramètres (x,y) . Cette d'approche, bien qu'étant encore incomplète, met en évidence des processus de renormalisation d'énergies et/ou des changements de symétrie locale, pouvant expliquer l'allure des spectres à partir des règles de sélection optique. Ce point est l'un de ceux sur lesquels nous allons nous pencher. Quoi qu'il en soit, nous avons pu constater que les modifications de la densité électronique sont étroitement corrélées aux changements de symétrie cristalline. Nous pensons qu'une approche par des comportements structuraux susceptibles d'engendrer une succession de phases cristallines ordonnées pourrait y être directement associée. Aux vues de cette étroite correspondance, et d'un montage spectroscopique infrarouge particulièrement apte à déceler de telles excitations, il apparaît que l'étude très prochaine de ces mécanismes annonce des résultats très intéressants.

Enfin, et ce sera pour nous l'occasion d'anticiper sur les mesures que nous menons en parallèle, de tels mécanismes ne soulèvent pas moins la question des répercussions qu'ils génèrent sur les énergies d'excitation du champ cristallin. On s'interroge aussi sur le rôle qu'ils peuvent jouer dans les fluctuations magnétiques, voire dans l'apparition d'un état SHTC.

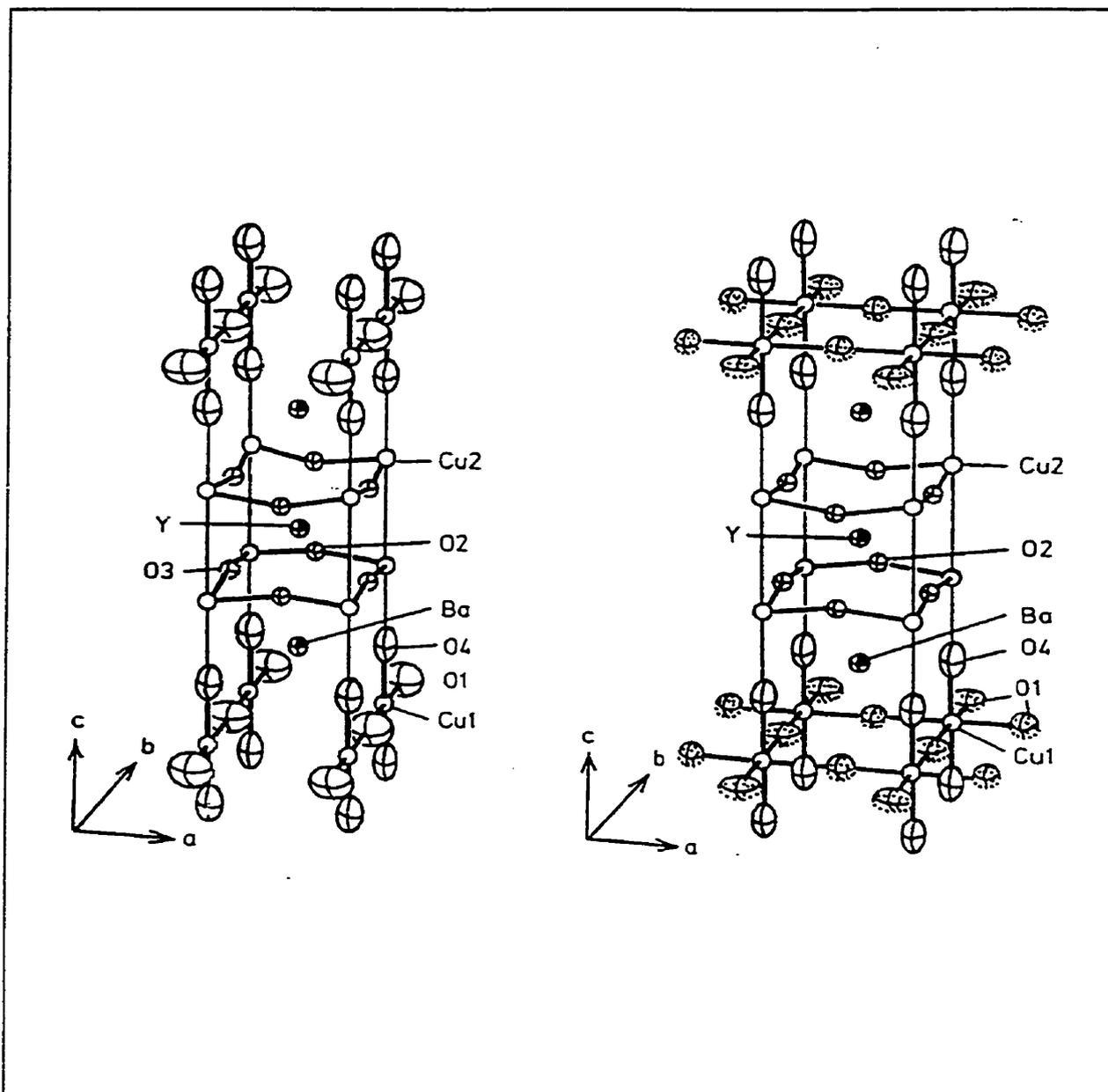


Figure 1 :

Schéma de la structure cristalline des composés $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($RE = Y, Nd, Sm, Pr$), pour $y = 6$, tétragonale (à gauche) et $y = 7$, orthorhombique (à droite) [3].

(Les atomes additionnels apparaissant sur la figure de droite témoignent du changement de valence des ions Cu(1) lorsque la concentration en oxygène augmente)

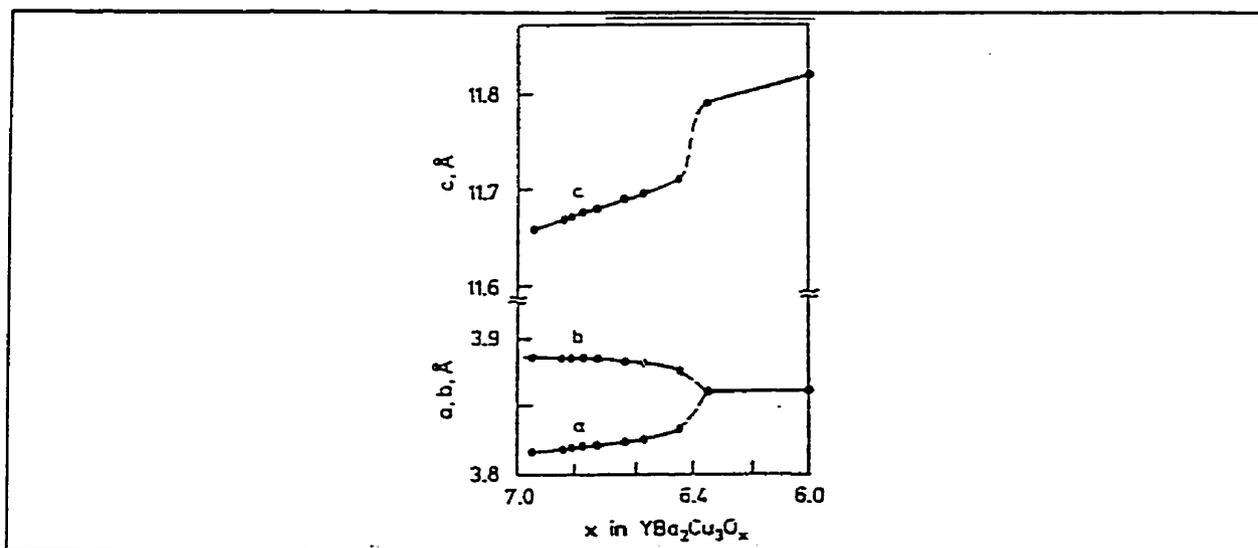


Figure 2 :

Évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en oxygène (notée x).

Transition Orthorhombique-Tétragonale (O-T) à $y = 6,35$ [3].

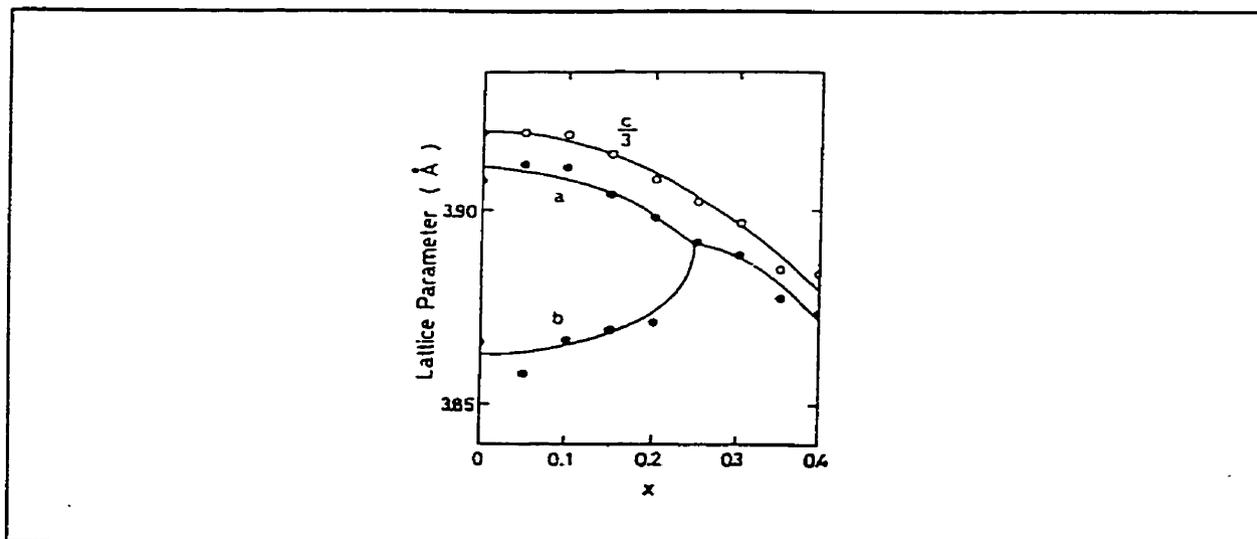


Figure 3 :

Évolution des paramètres de maille en fonction du nombre x de sites substitués RE/Ba.

Transition Orthorhombique-Tétragonale (O-T) à $x = 0,25$ [5].

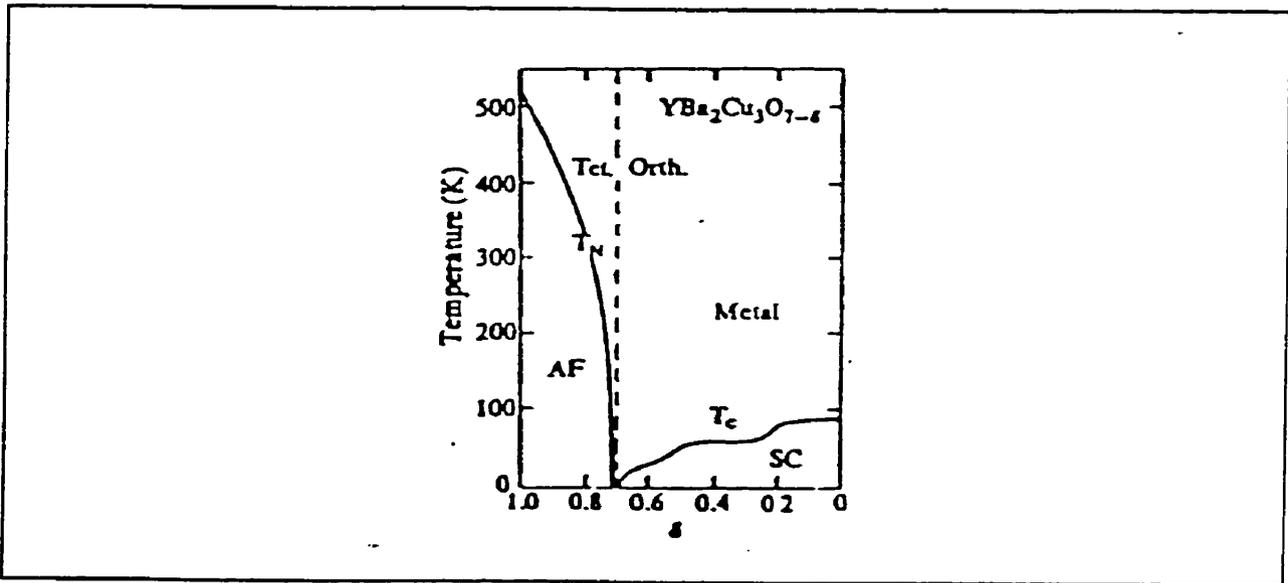


Figure 4 :

Diagramme de phase des composés 123. Températures de transition supraconductrice T_c et températures de Néel $T_{N1}(\text{Cu})$ des ions $\text{Cu}(2)$ en fonction de $\delta = y - 6$ [10].

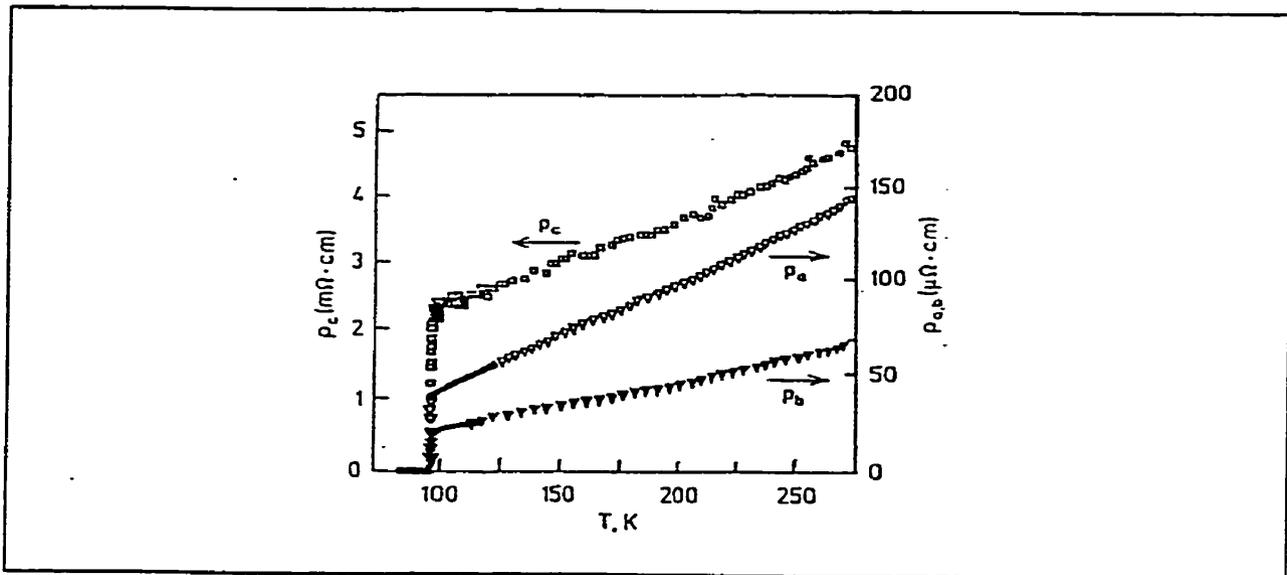


Figure 5 :

Mesures de résistivités selon les directions a , b et c pour un composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [12].

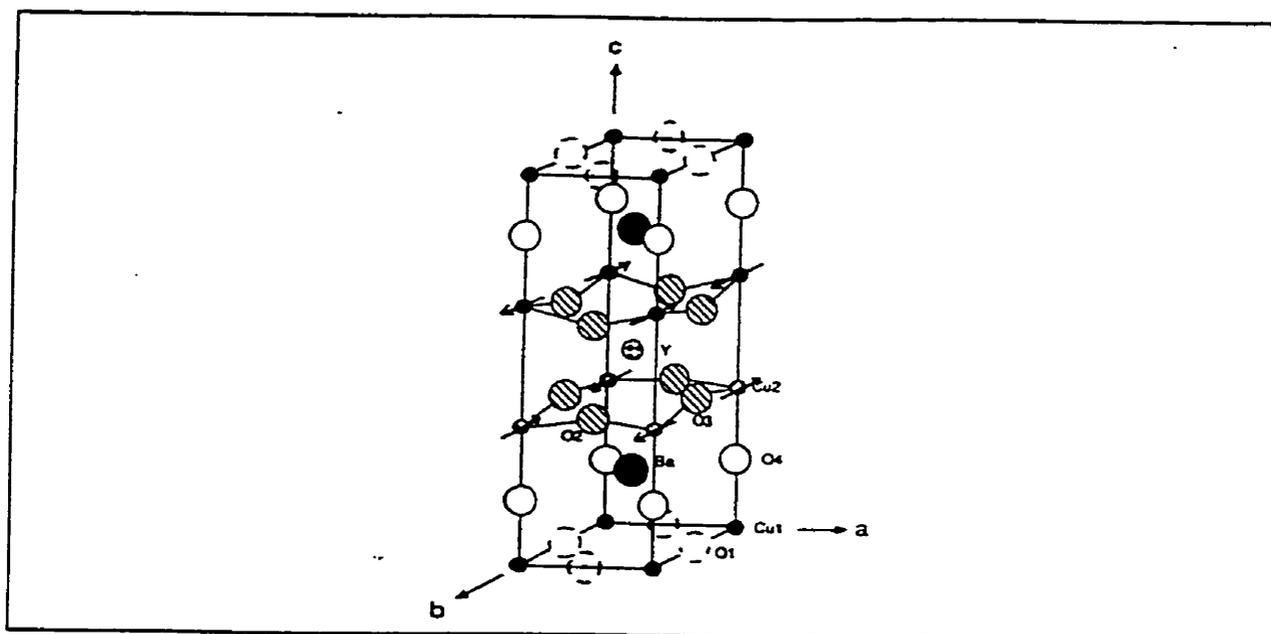


Figure 6 :

Phase AFM des ions de cuivre Cu(2) [19].

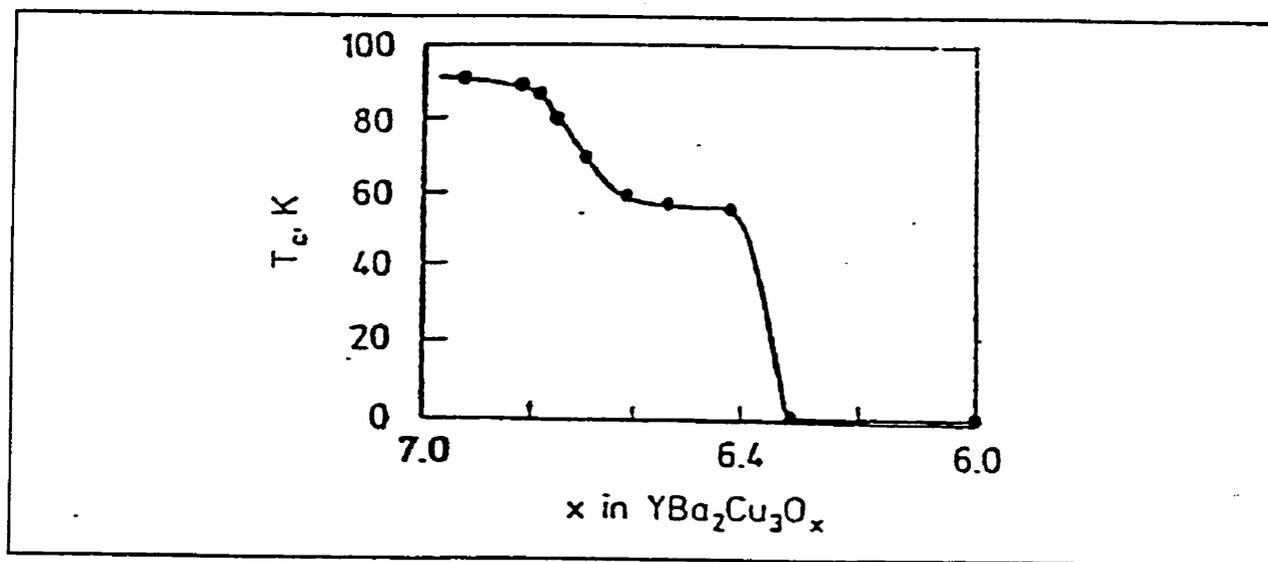


Figure 7 :

Évolution des températures de transition T_c en fonction de la concentration d'oxygène [3].

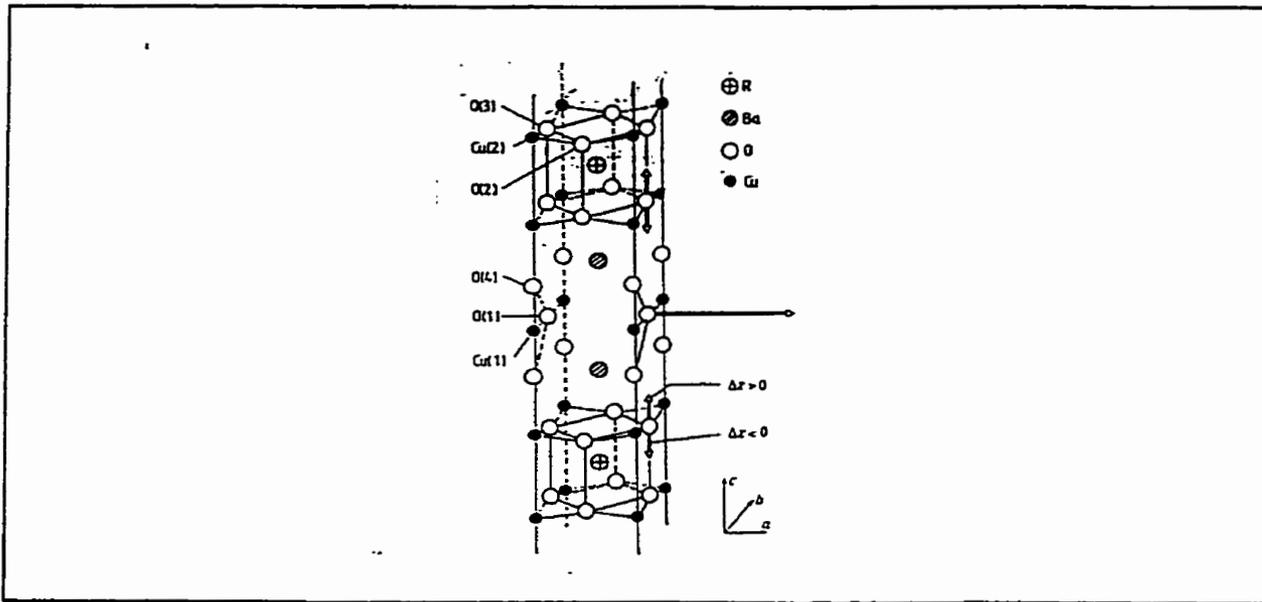


Figure 8 :

Mécanisme de réduction de l'oxygène et caractérisation de la transition O-T [22].

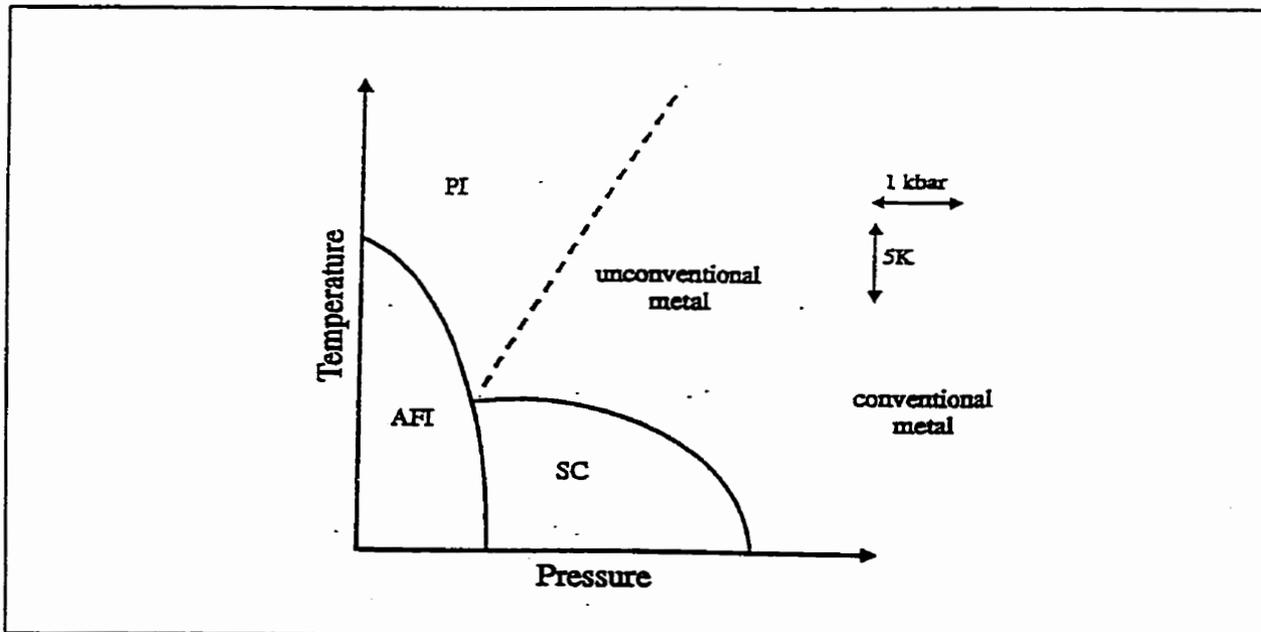


Figure 9 :

Diagramme de phase simplifié d'un composé supraconducteur organique 2D (ET) [24].

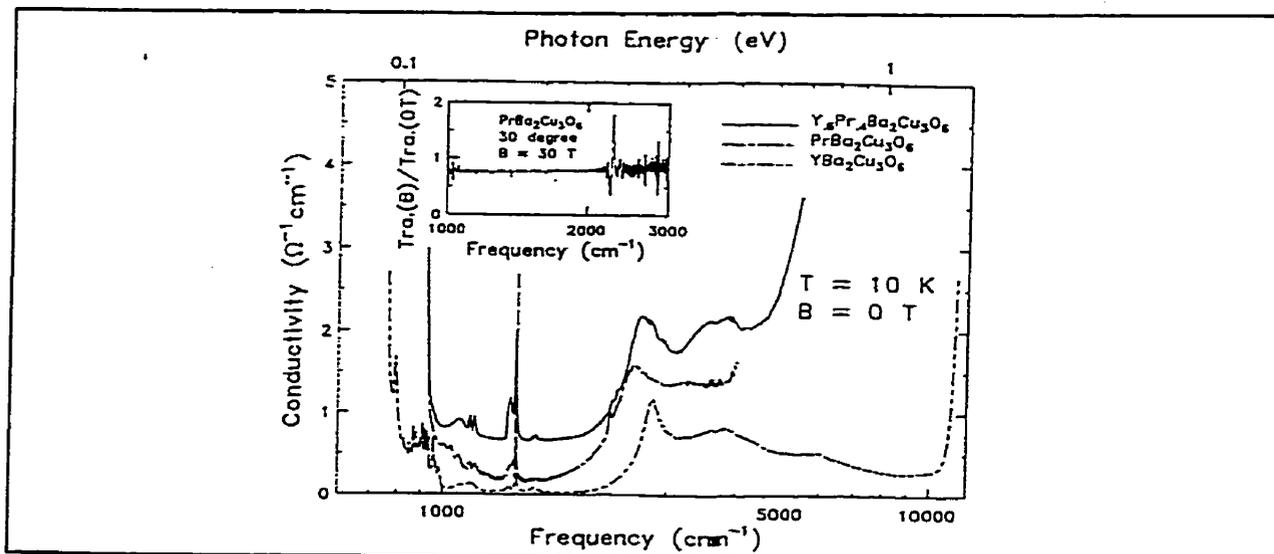


Figure 10 :

Conductivité optique, calculée à partir du spectre de transmission IR à travers des composés RE123 (RE = Y, Pr), dans l'intervalle 200-10000 cm⁻¹ à T = 10 K [25].

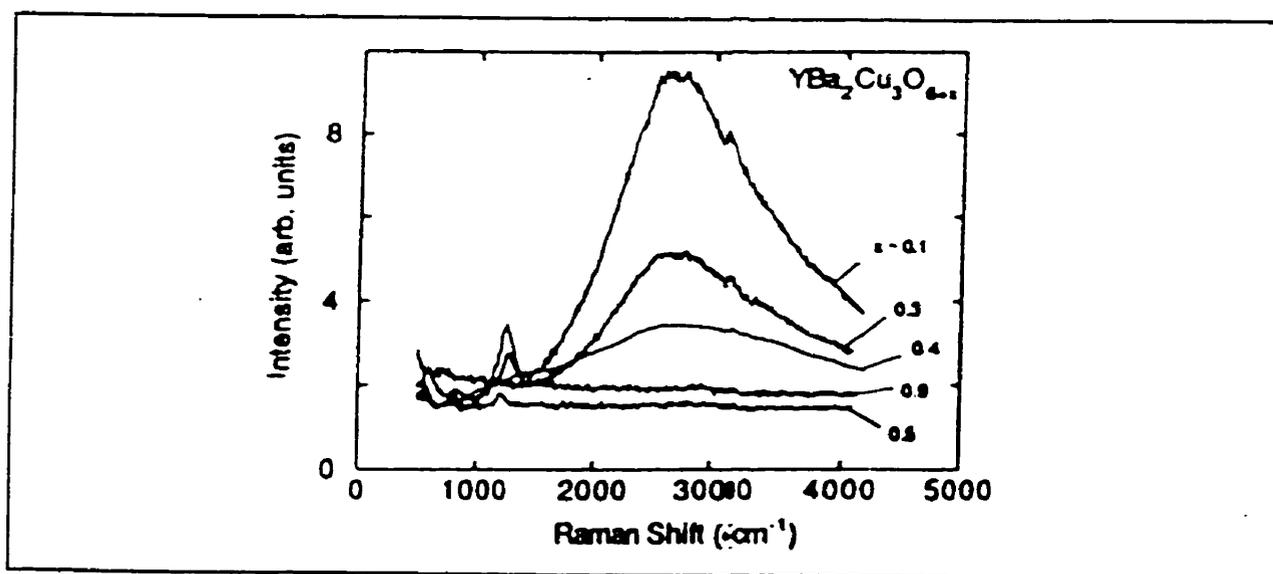


Figure 11 ::

Spectre Raman de composés YBa₂Cu₃O_y pour différentes concentrations y (notées y = 6+x sur la figure), obtenus dans l'intervalle 500-4000 cm⁻¹, à T = 80 K [26].

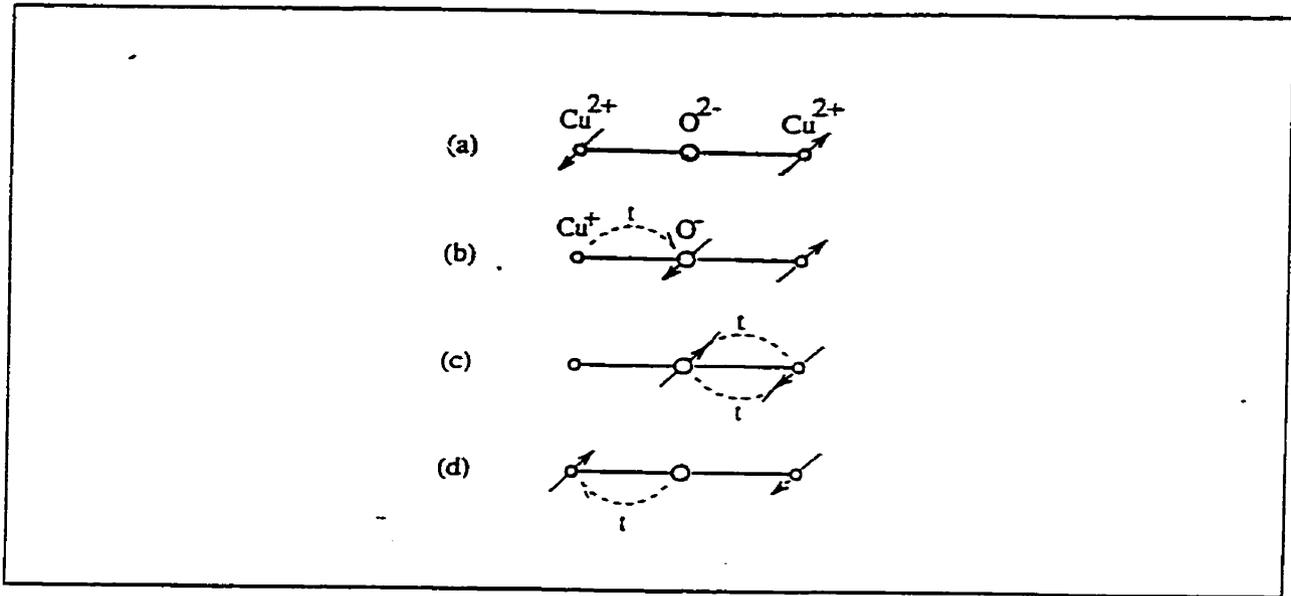


Figure 12 :

Processus d'échange de deux magnons dans les plans CuO_2 [26].

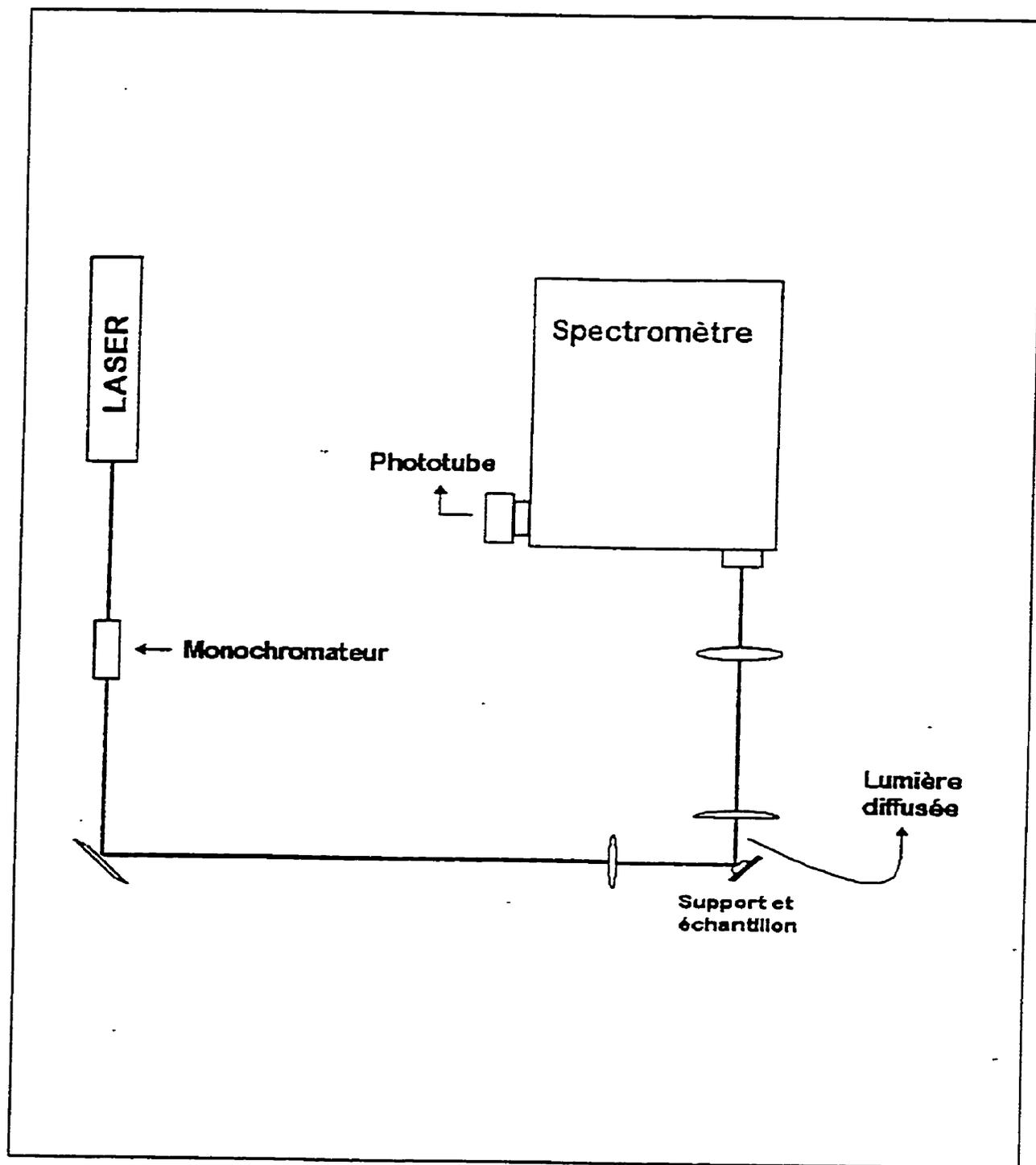


Figure 13 :

Schéma du dispositif expérimental d'étude Raman.

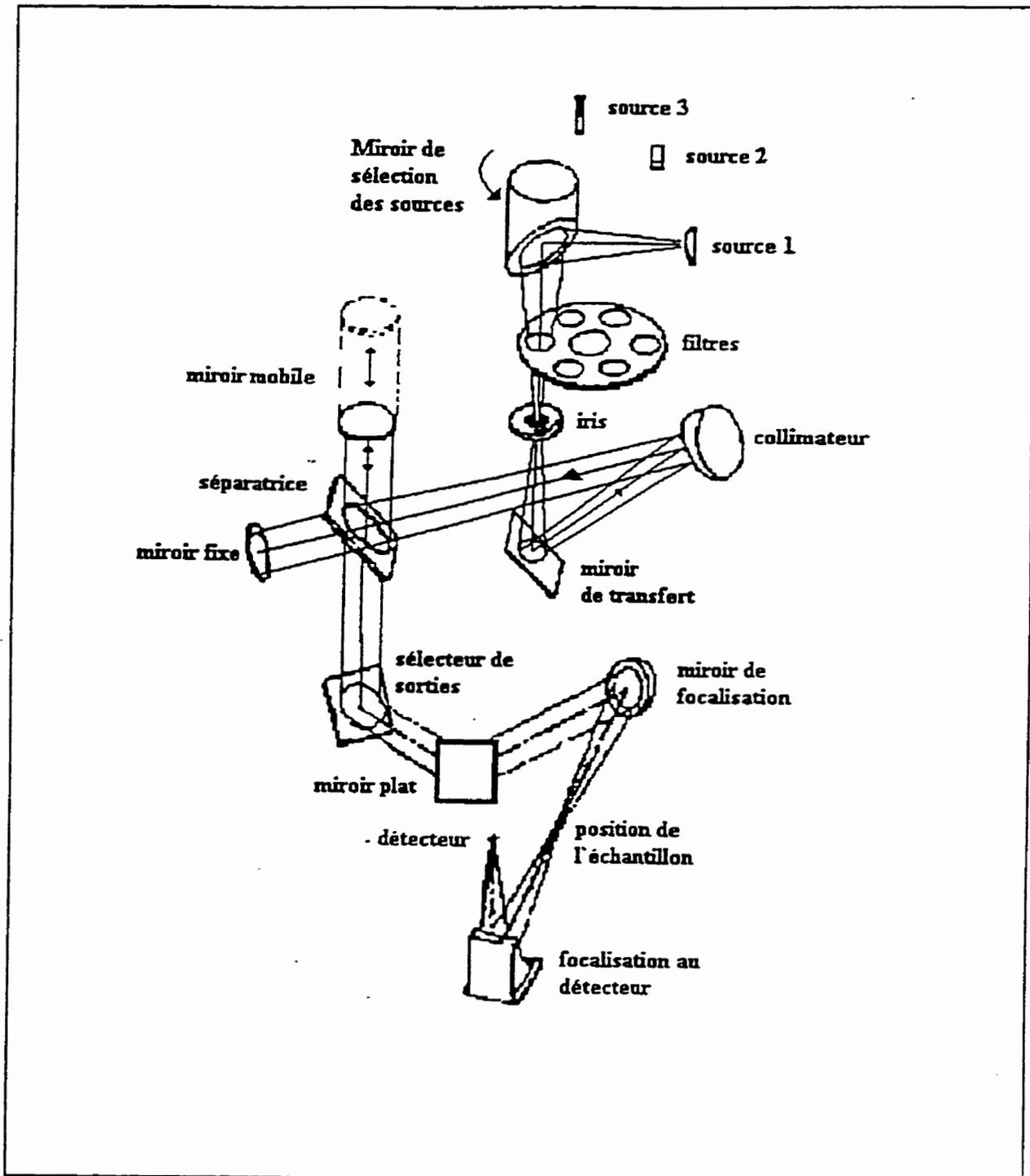


Figure 14 :

Configuration optique de l'interféromètre BOMEM DA3.002.

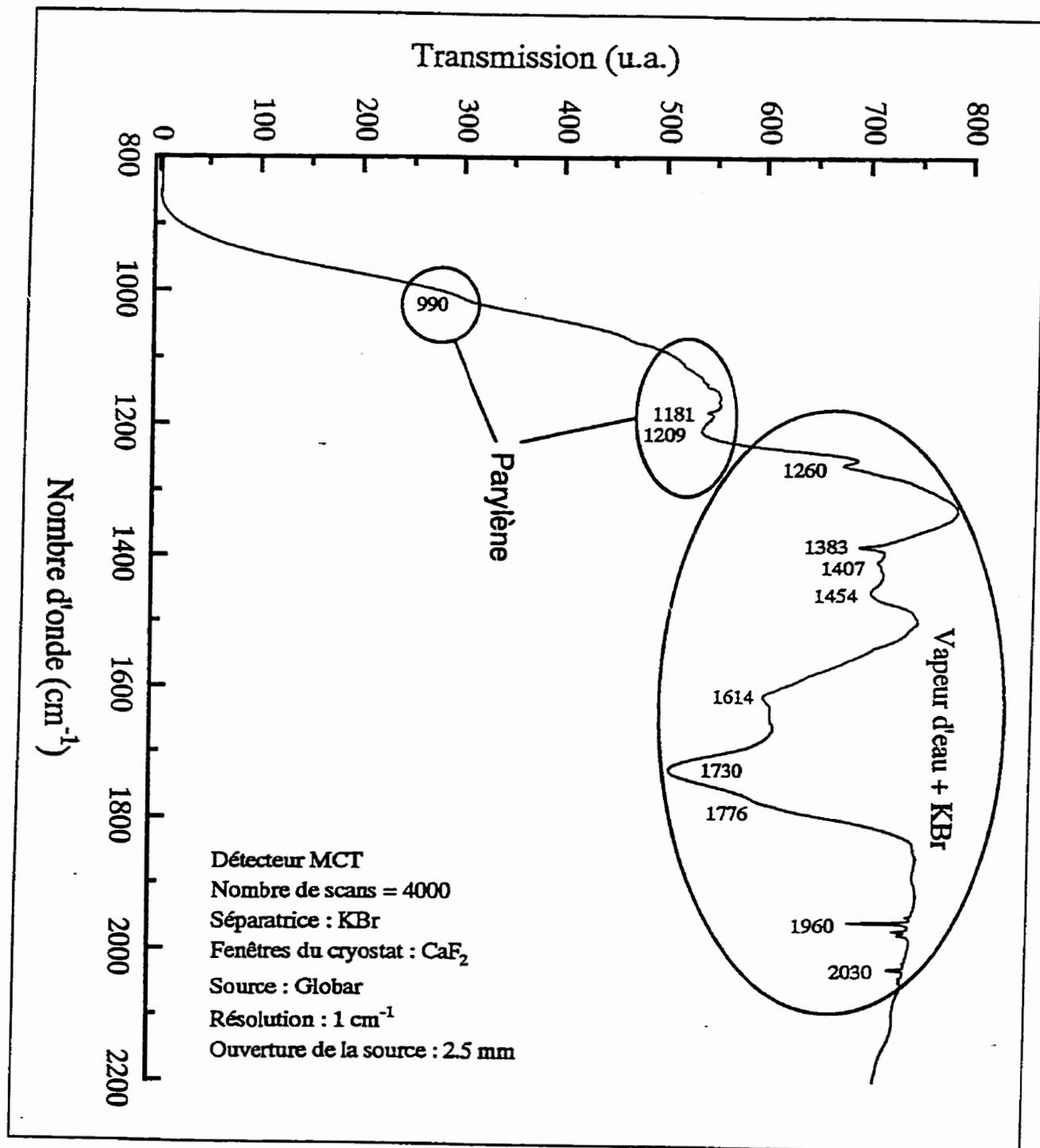


Figure 15 :

Spectre de référence du détecteur MCT.

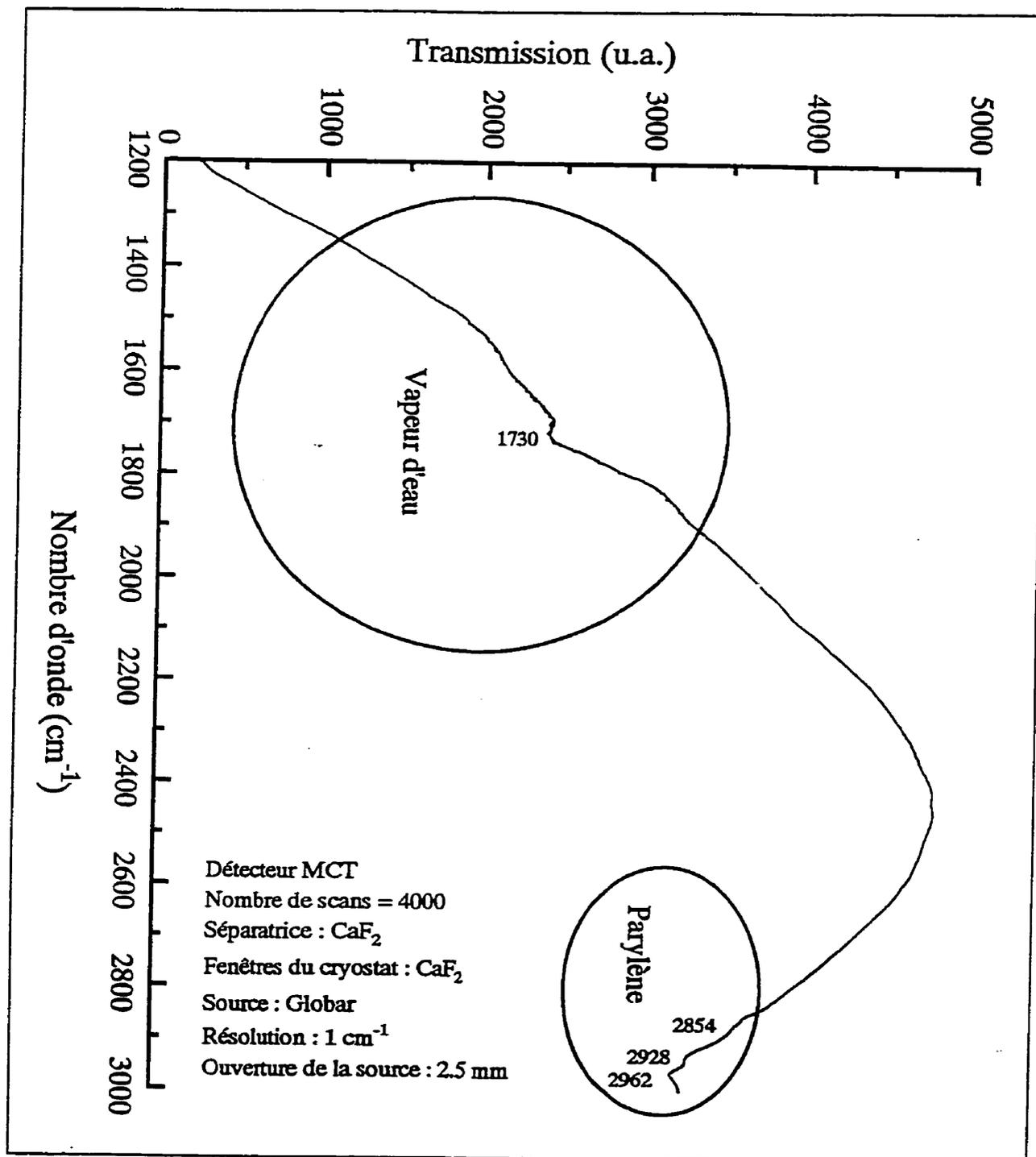


Figure 16 :

Spectre de référence du détecteur MCT.

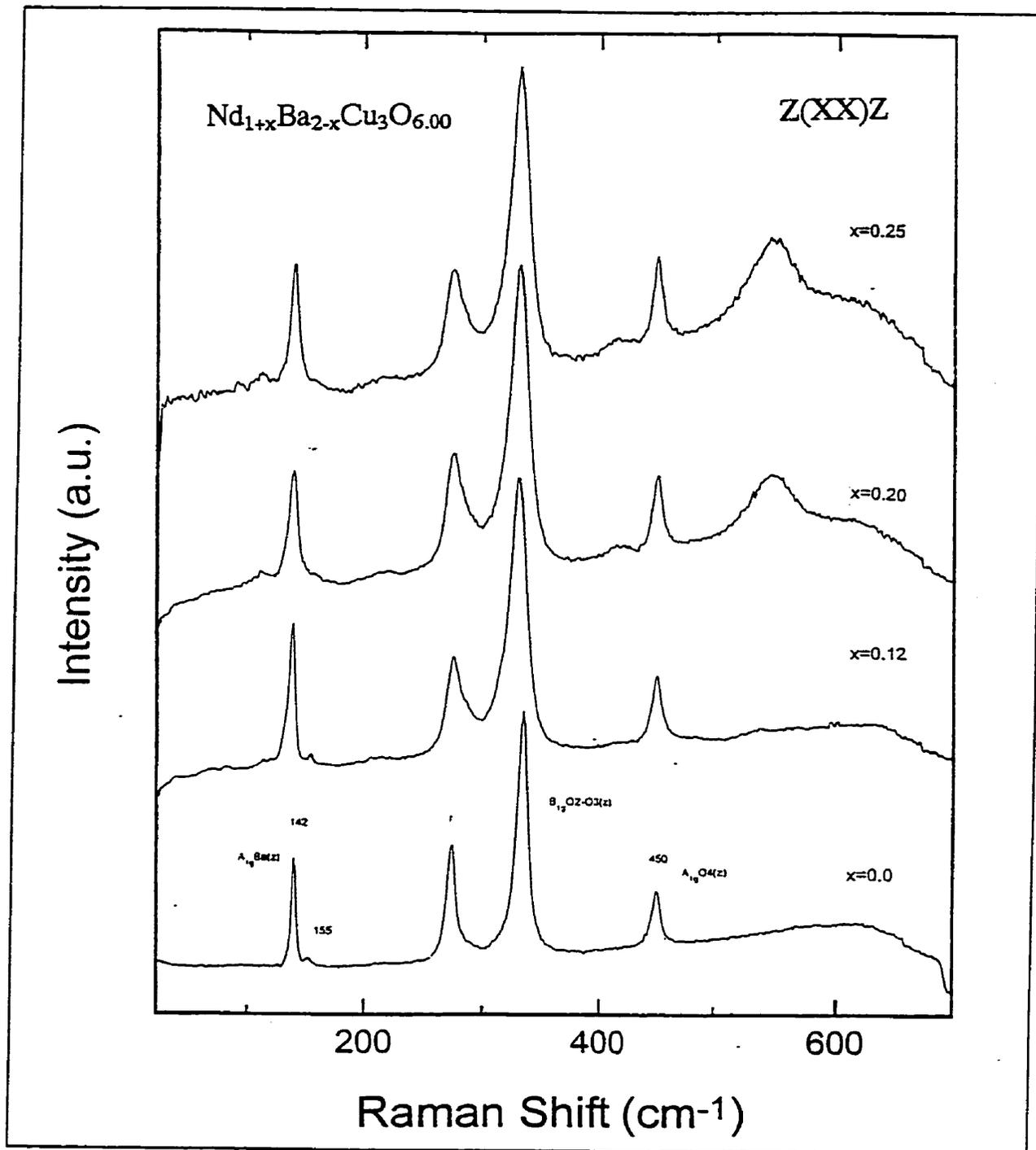


Figure 17 :

Spectre Raman, à $T = 10 \text{ K}$, pour des composés $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$.

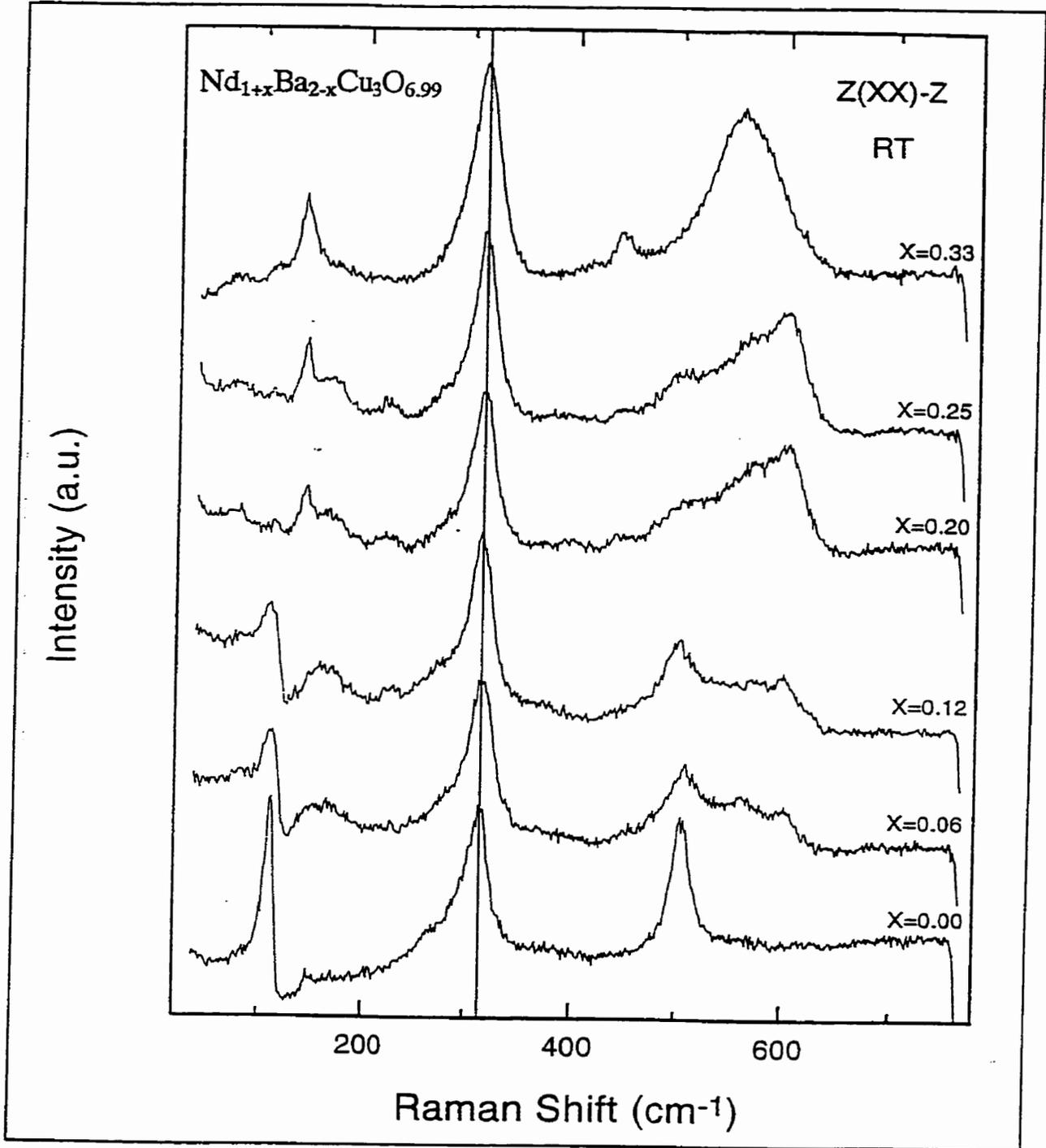


Figure 18 :

Spectre Raman, à $T = 295 \text{ K}$, pour des composés $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$.

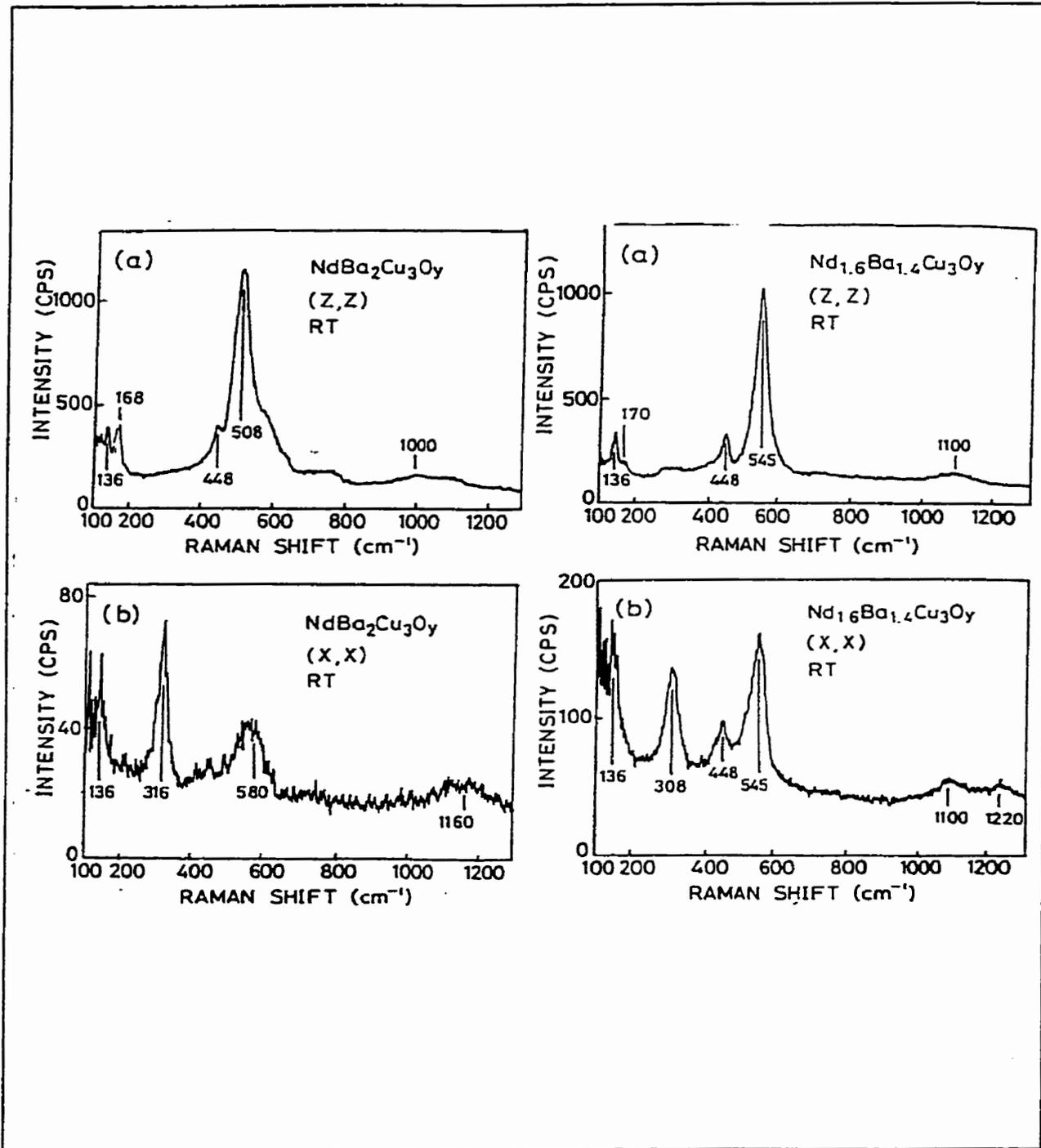


Figure 19 :

Étude Raman des composés $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($T = 295 \text{ K}$) [23].

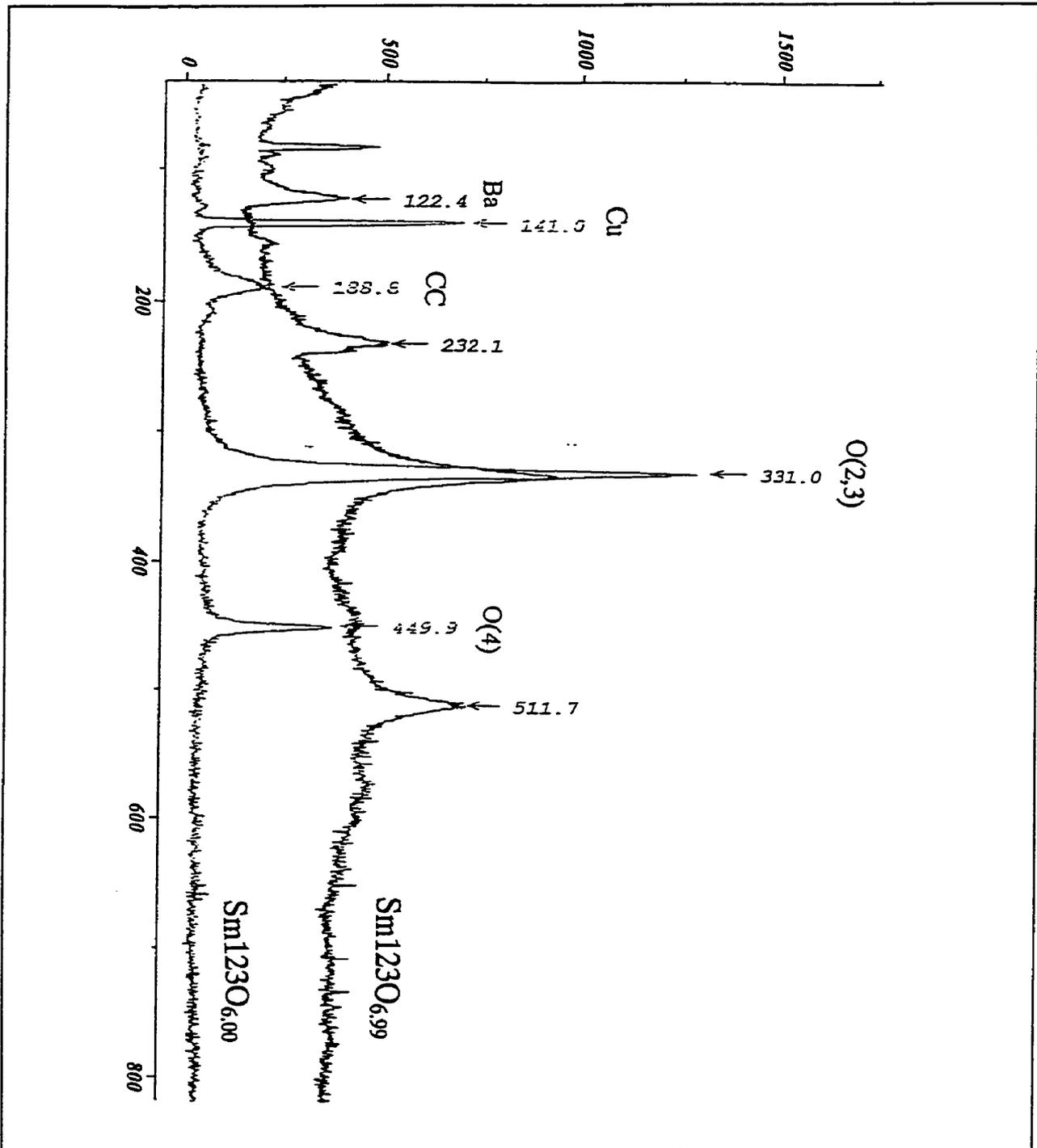


Figure 20 :

Spectres Raman, à $T = 10 \text{ K}$, pour des composés $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}/\text{O}_{6.99}$.

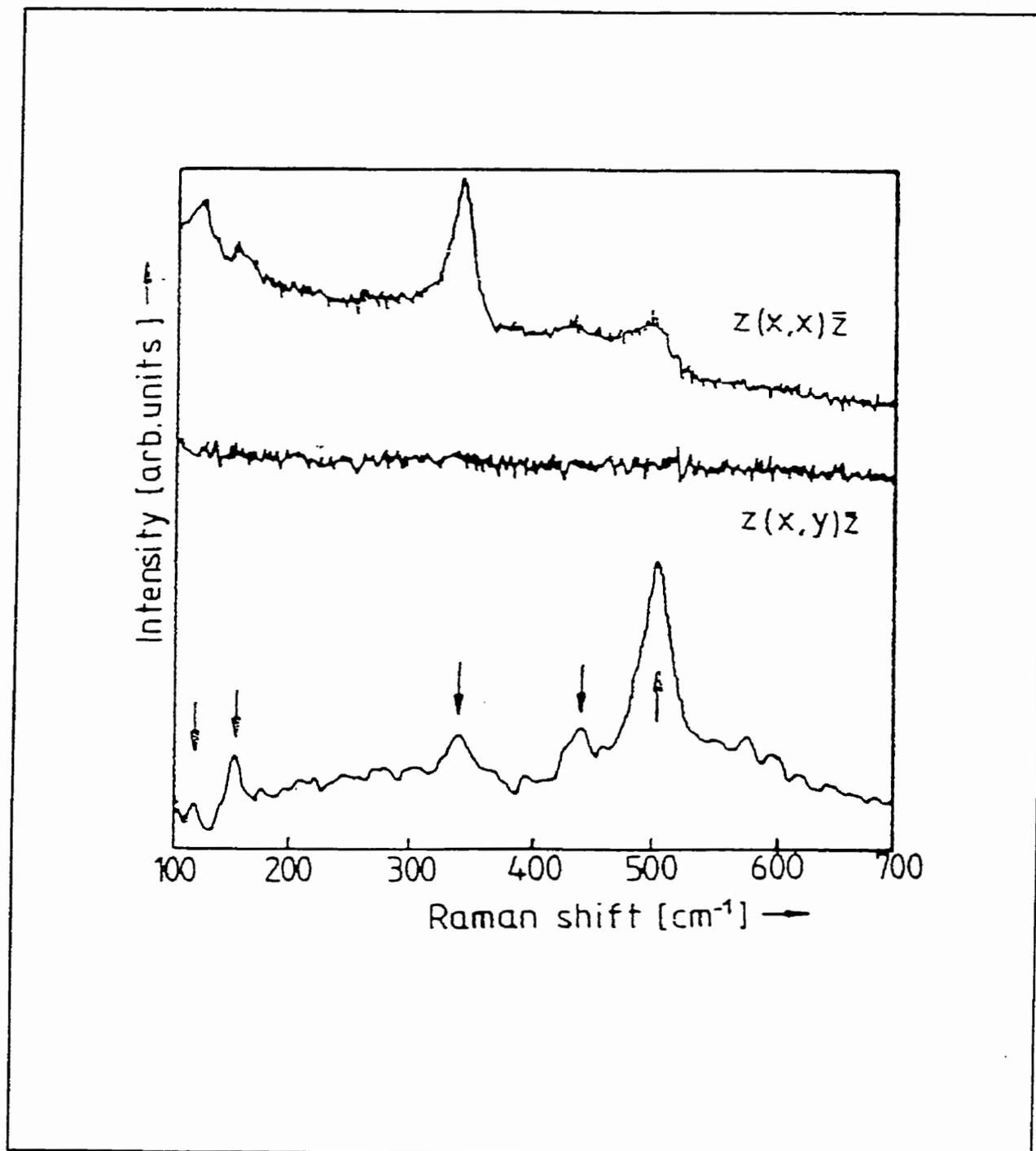


Figure 21 :

Spectre Raman, d'un composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ [41].

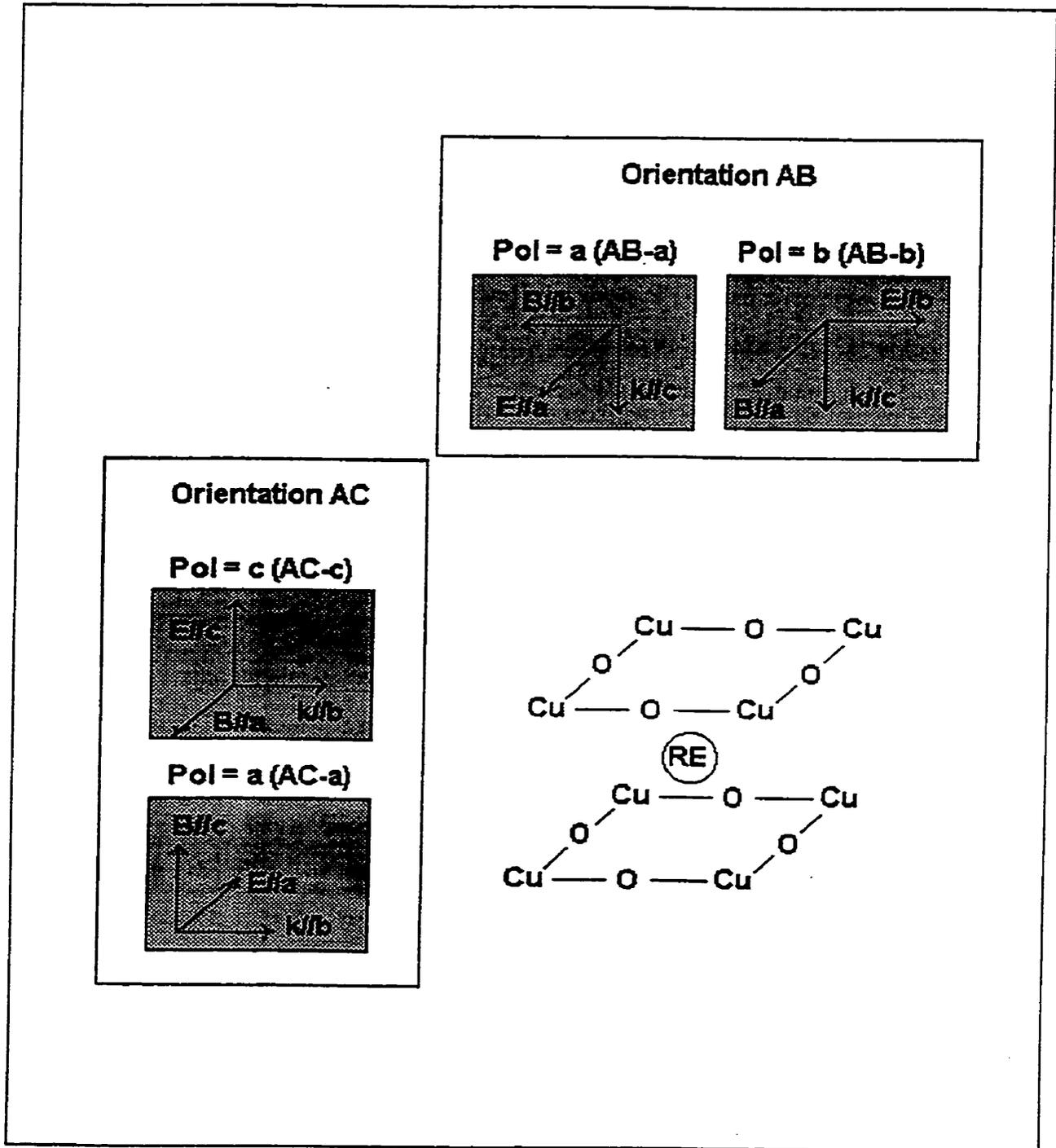


Figure 22 :

Caractérisation des mesures en transmission IR.

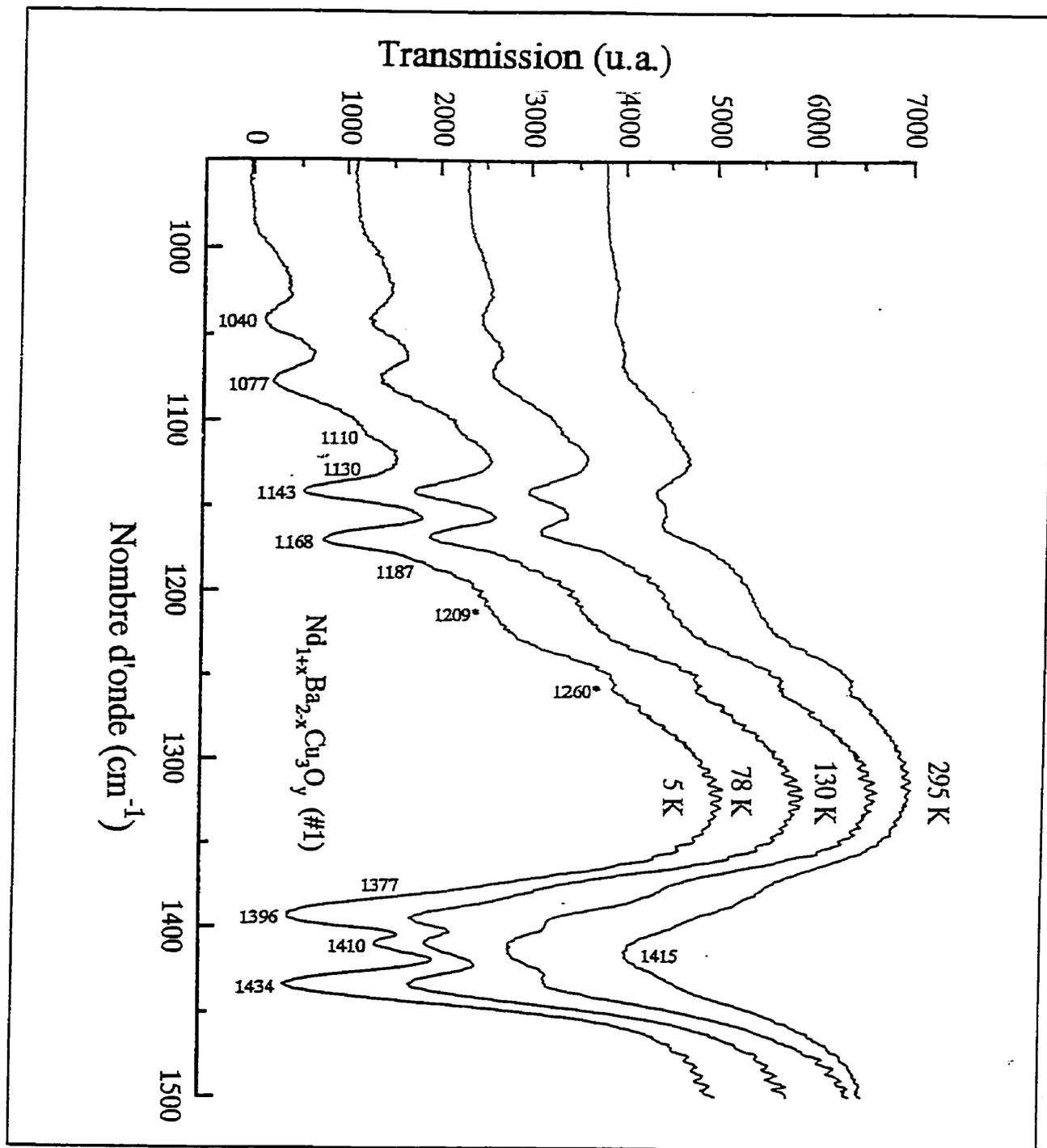


Figure 23 :

Évolution en température de la transmission IR à travers le composé Nd123 (#1)(x = 0,2).

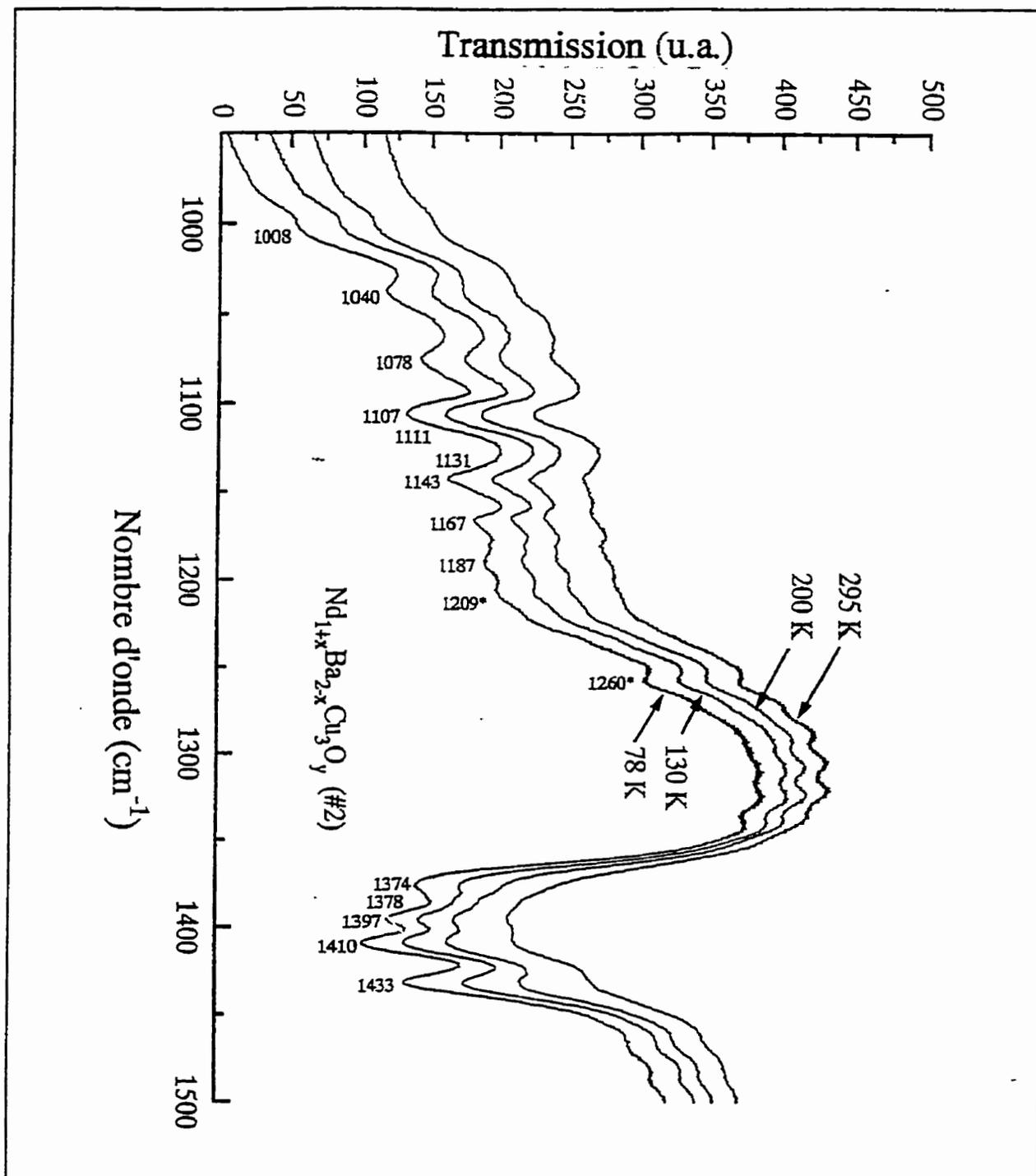


Figure 24 :

Évolution en température de la transmission IR à travers le composé Nd123 (#2)(x = 0,2).

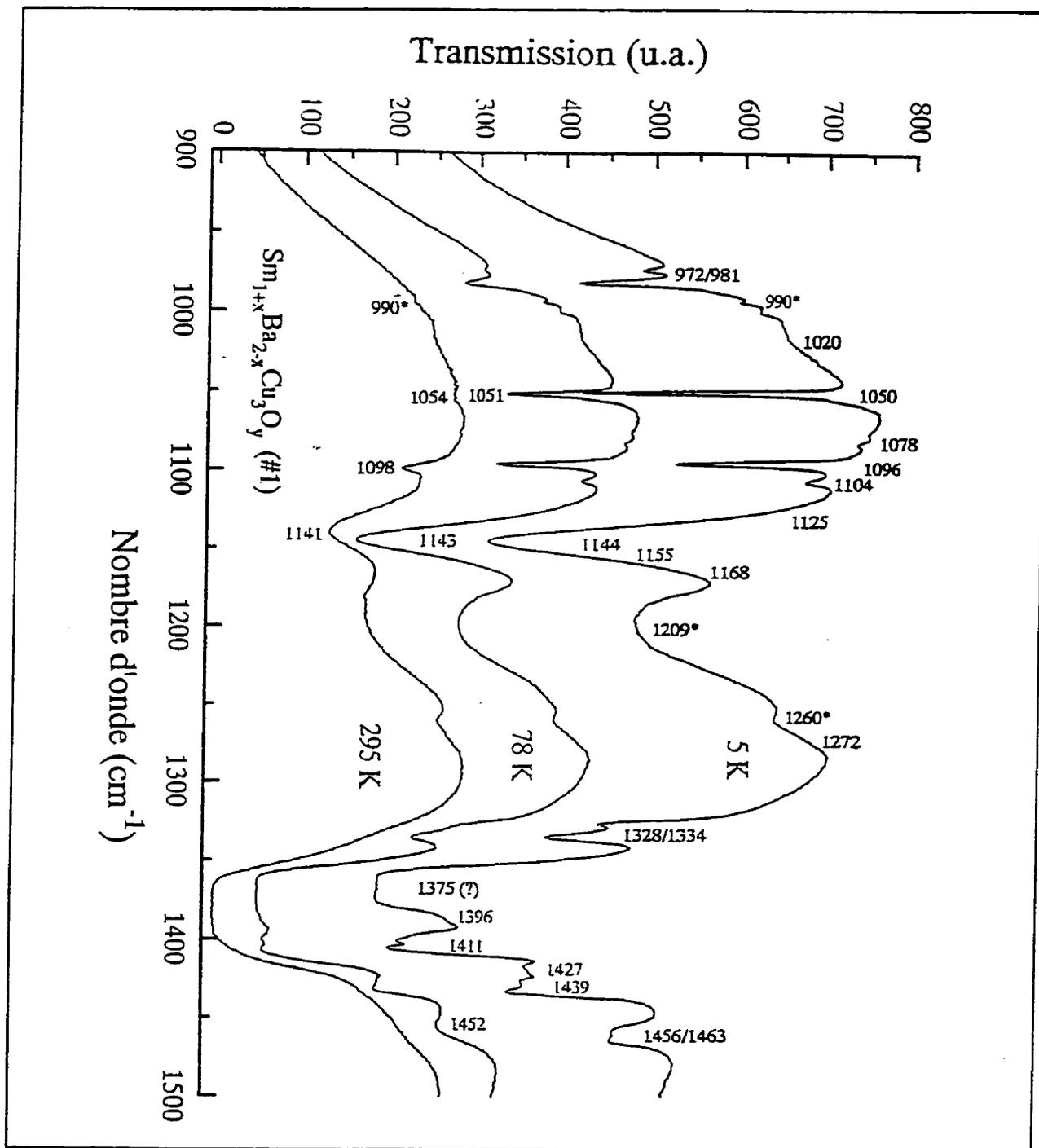


Figure 25 :

Évolution en température de la transmission IR à travers le composé Sm123 (#1)(x = 0).

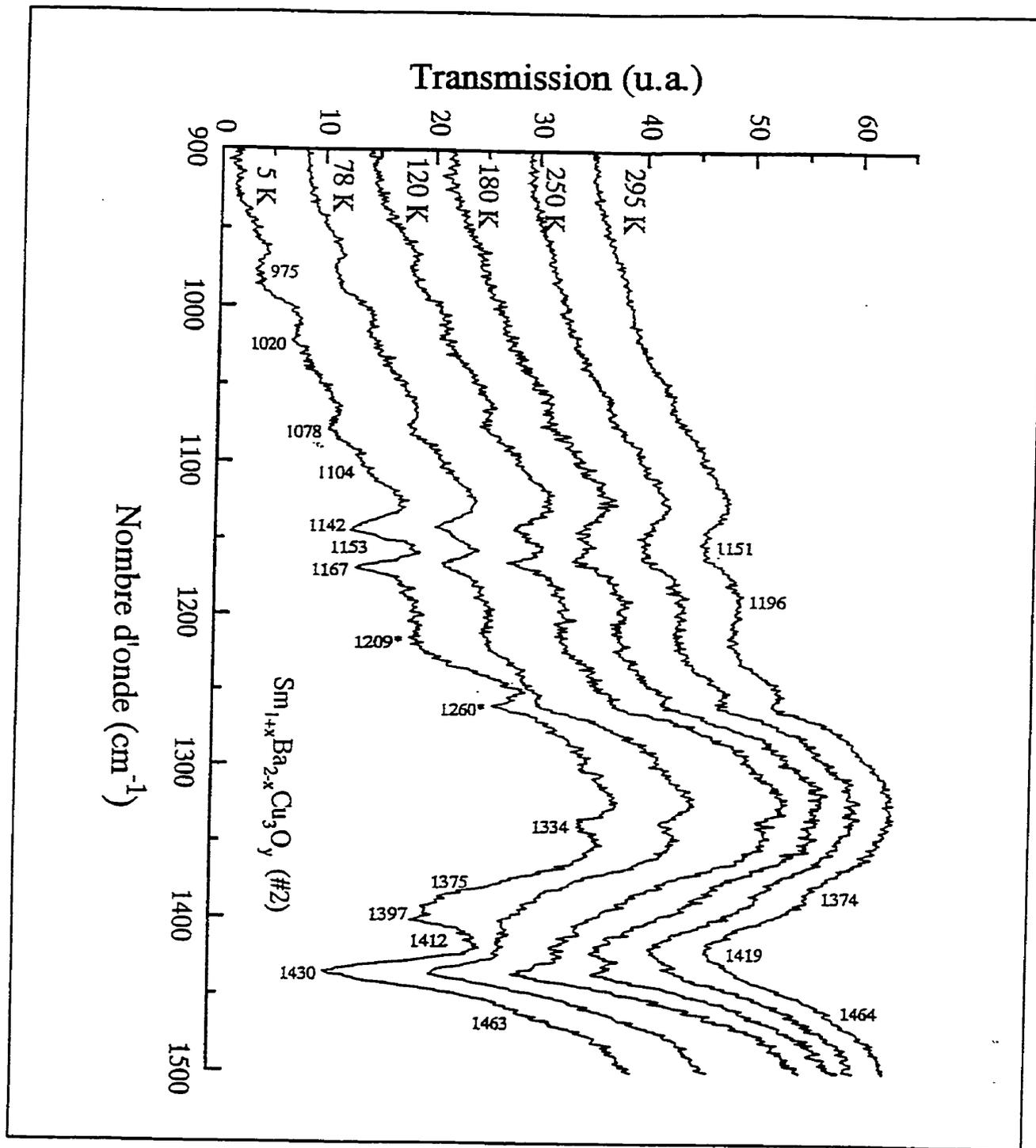


Figure 26 :

Évolution en température de la transmission IR à travers le composé Sm123 (#2)(x = 0,1).

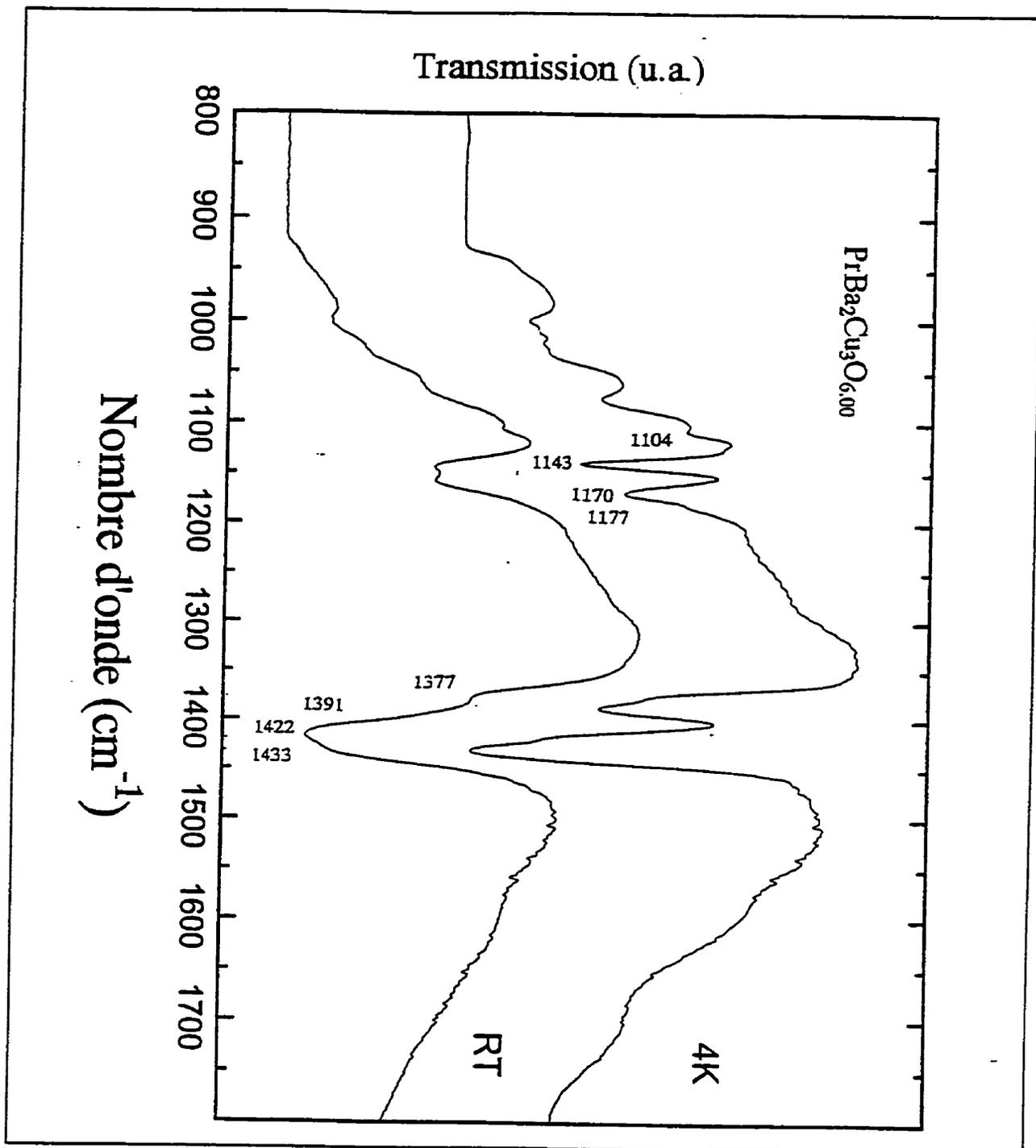


Figure 27 :

Évolution en température du spectre de transmission IR à travers le composé Pr123.

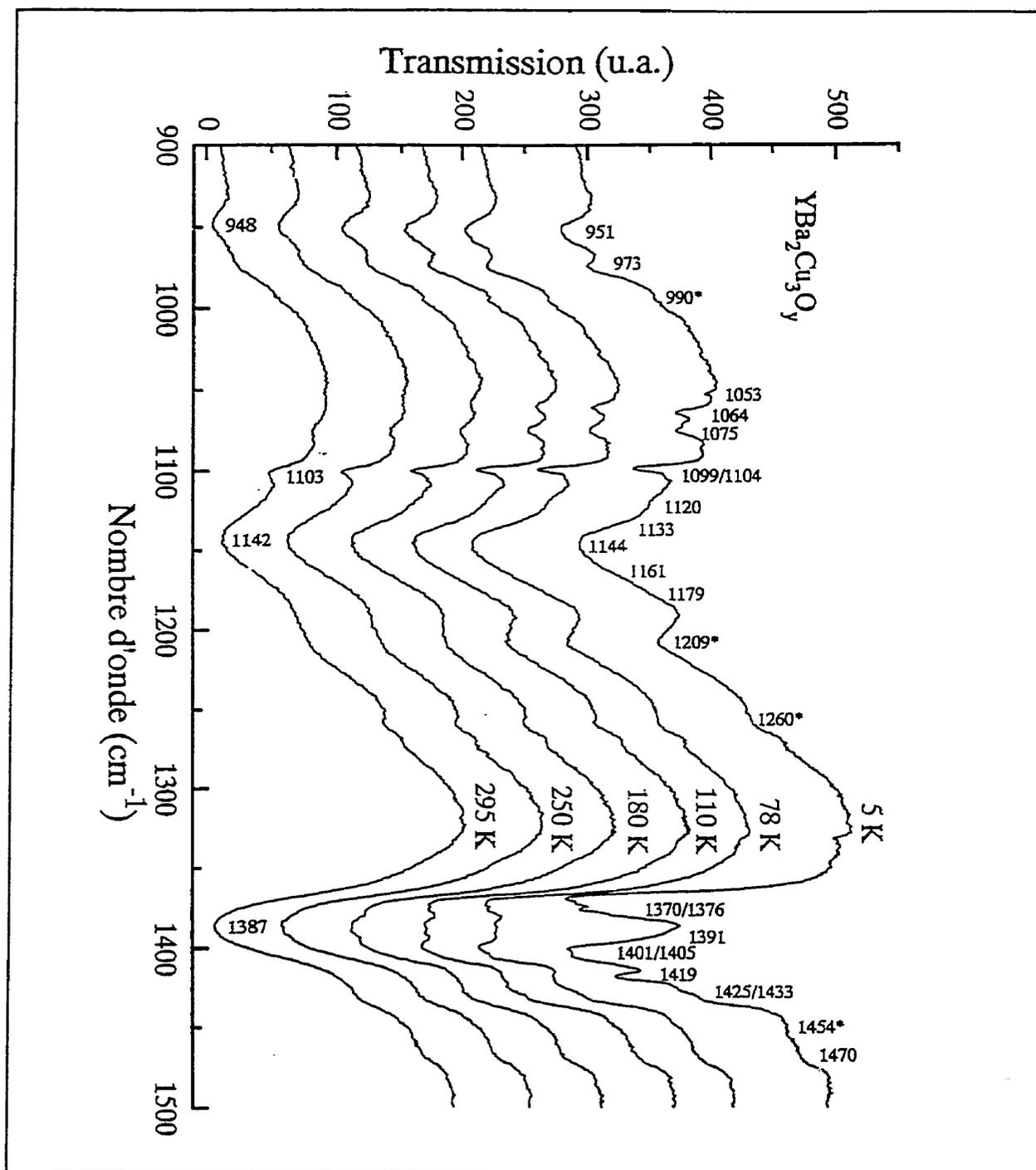


Figure 28 :

Évolution en température du spectre de transmission IR à travers le composé Y123.

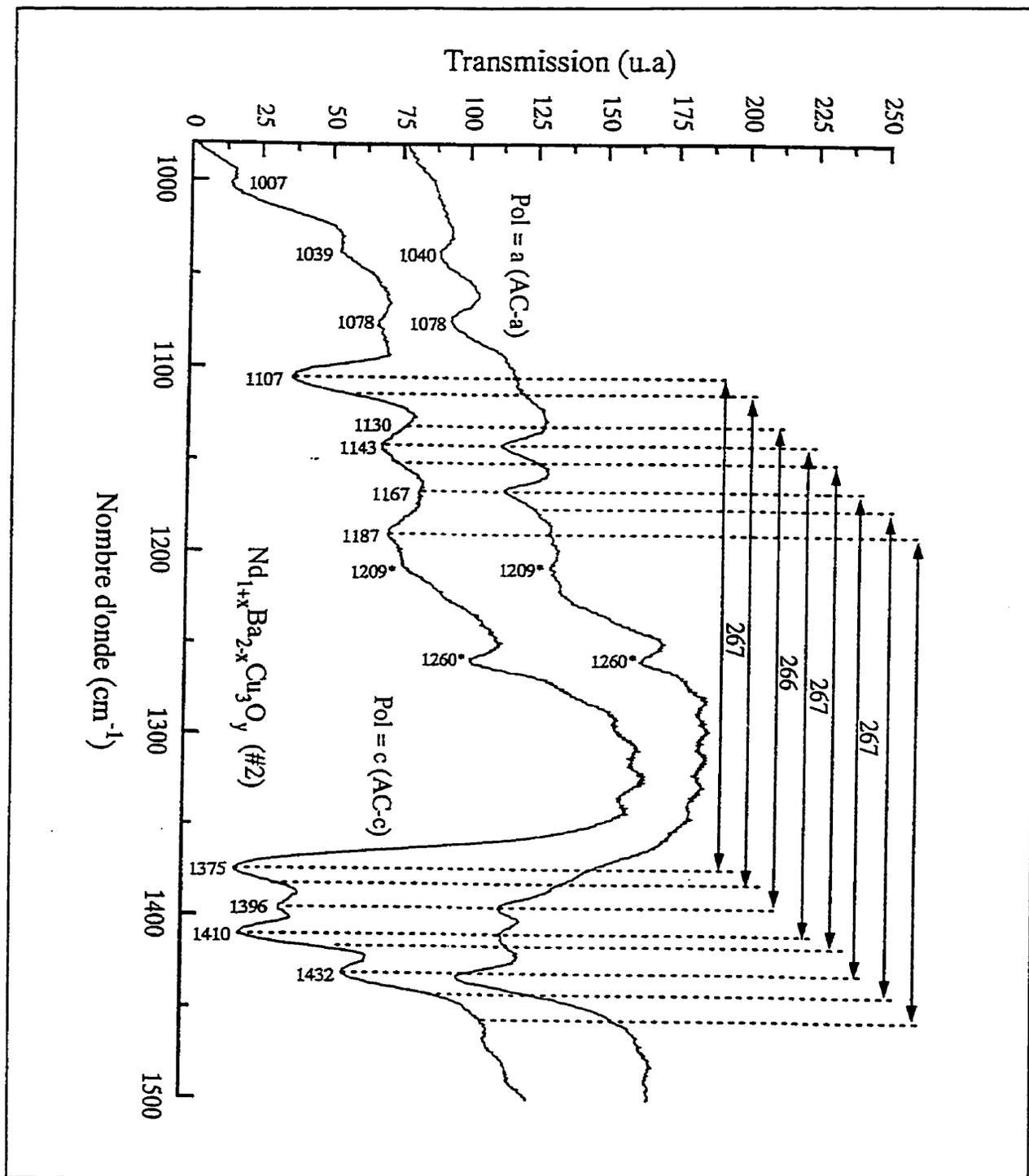


Figure 29 :

Étude en polarisation du composé Nd123 (#2) ($x \sim 0,20$), à $T = 78 \text{ K}$.

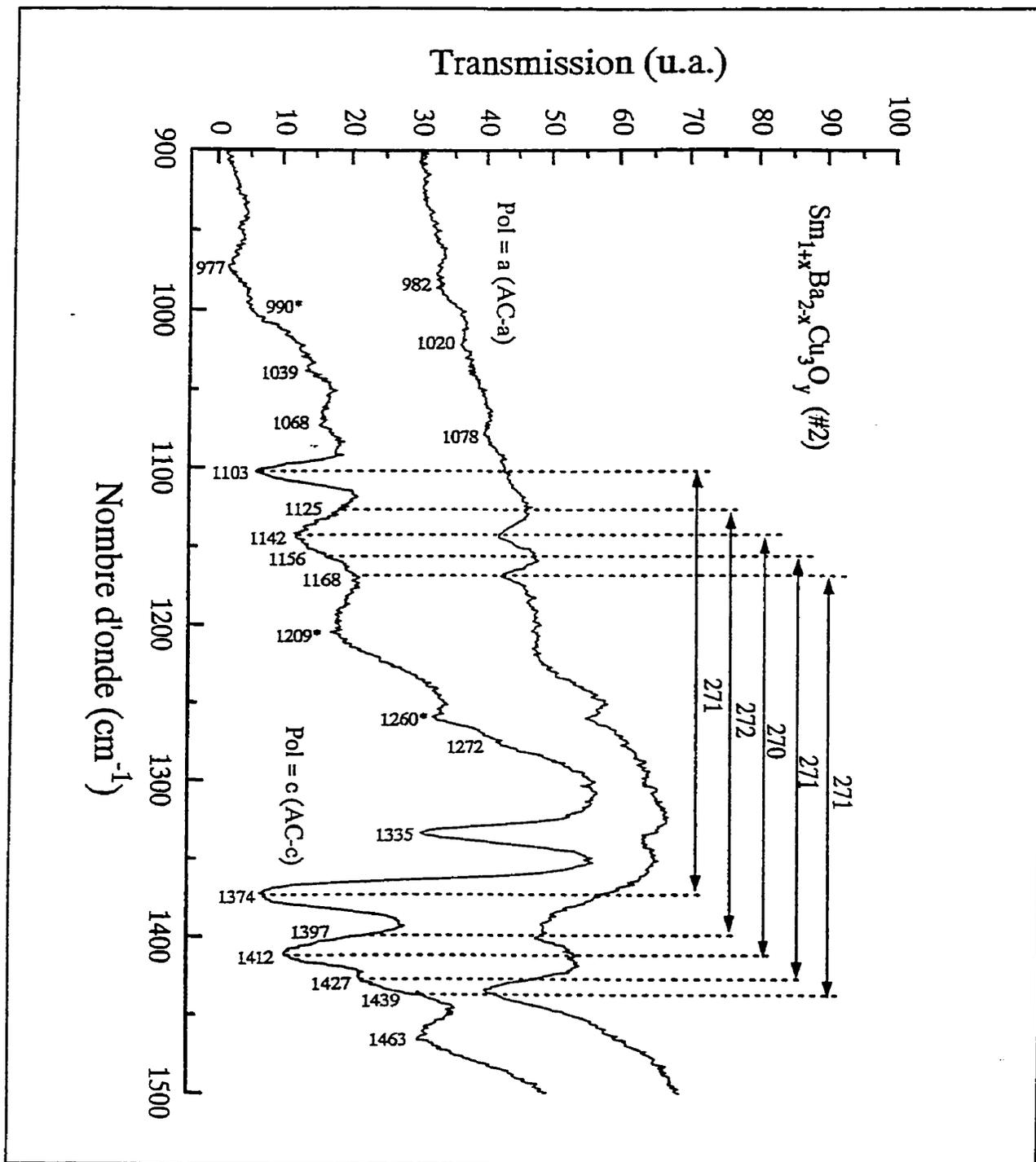


Figure 30 :

Étude en polarisation du composé Sm123 (#2) (x = 0,09), à T = 5 K.

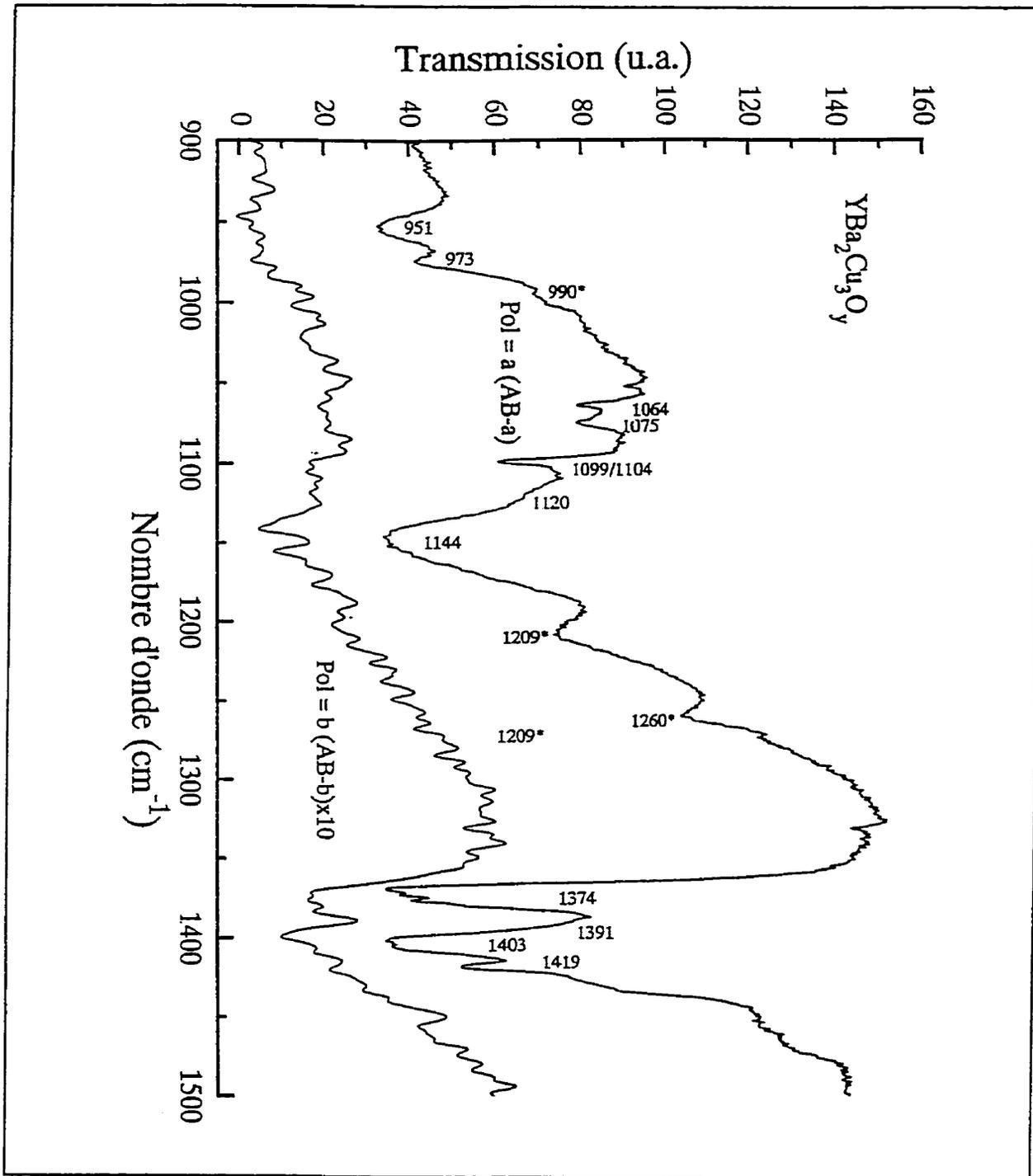


Figure 31 :

Étude en polarisation du composé Y123, à $T = 5 \text{ K}$.

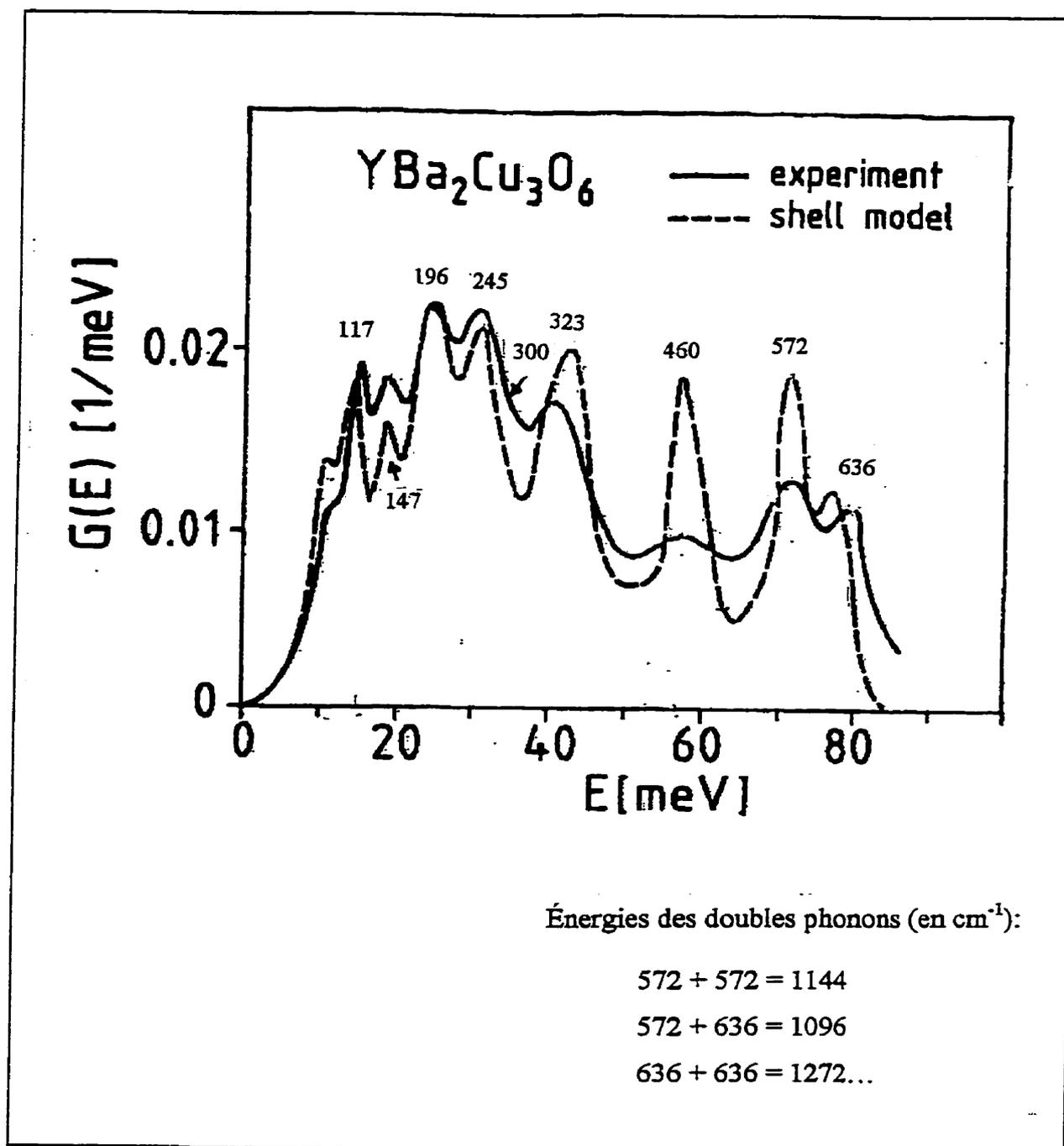


Figure 32 :

Densité électronique mesurée et calculée pour un composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [41] permettant de retrouver les énergies de bandes associées aux doubles phonons.

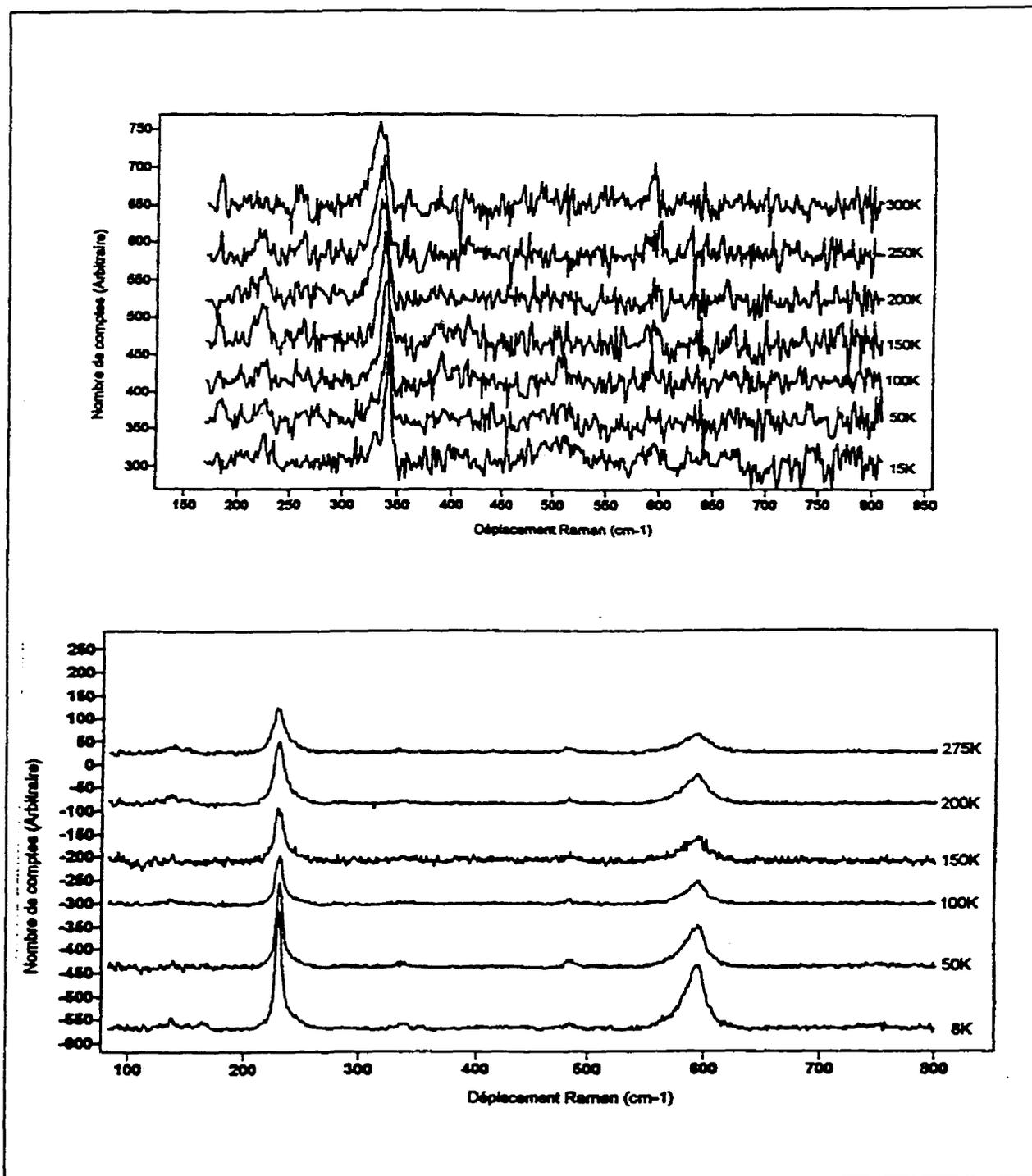


Figure 33 :

Étude Raman des composés $Nd_{1-x}CuCe_xO_4$ [35] ($x = 0,00$ en haut, $x = 0,15$ en bas)

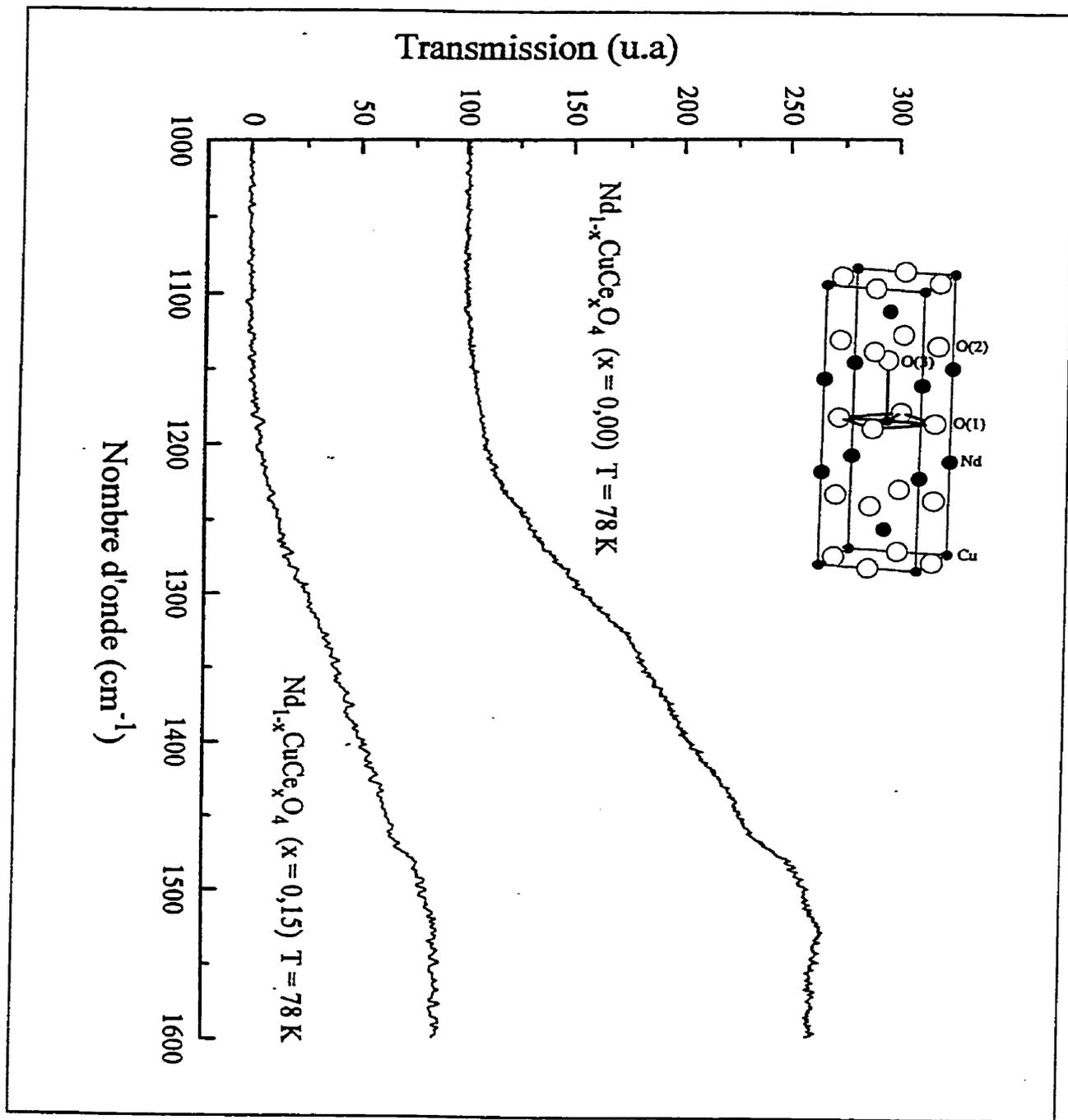


Figure 34 :

Mesures de transmission IR entre 1000 et 1500 cm^{-1} , pour des composés 214 ($x = 0,00$ et $x = 0,15$). En encart, schéma de la structure géométrique des composé 214.

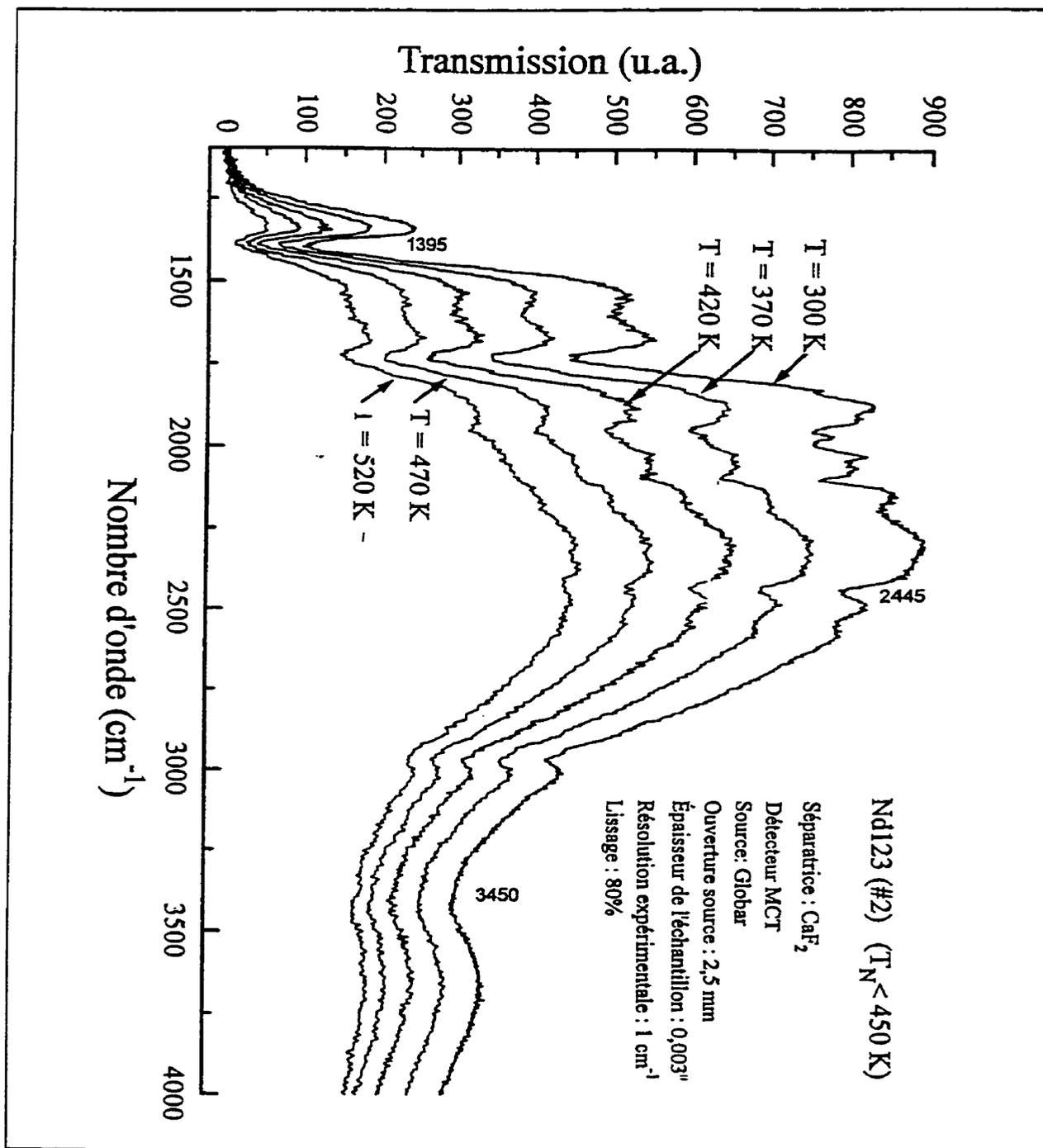


Figure 35 :

Étude en transmission IR du composé Nd123 (#2) ($x = 0,2$), à hautes températures.

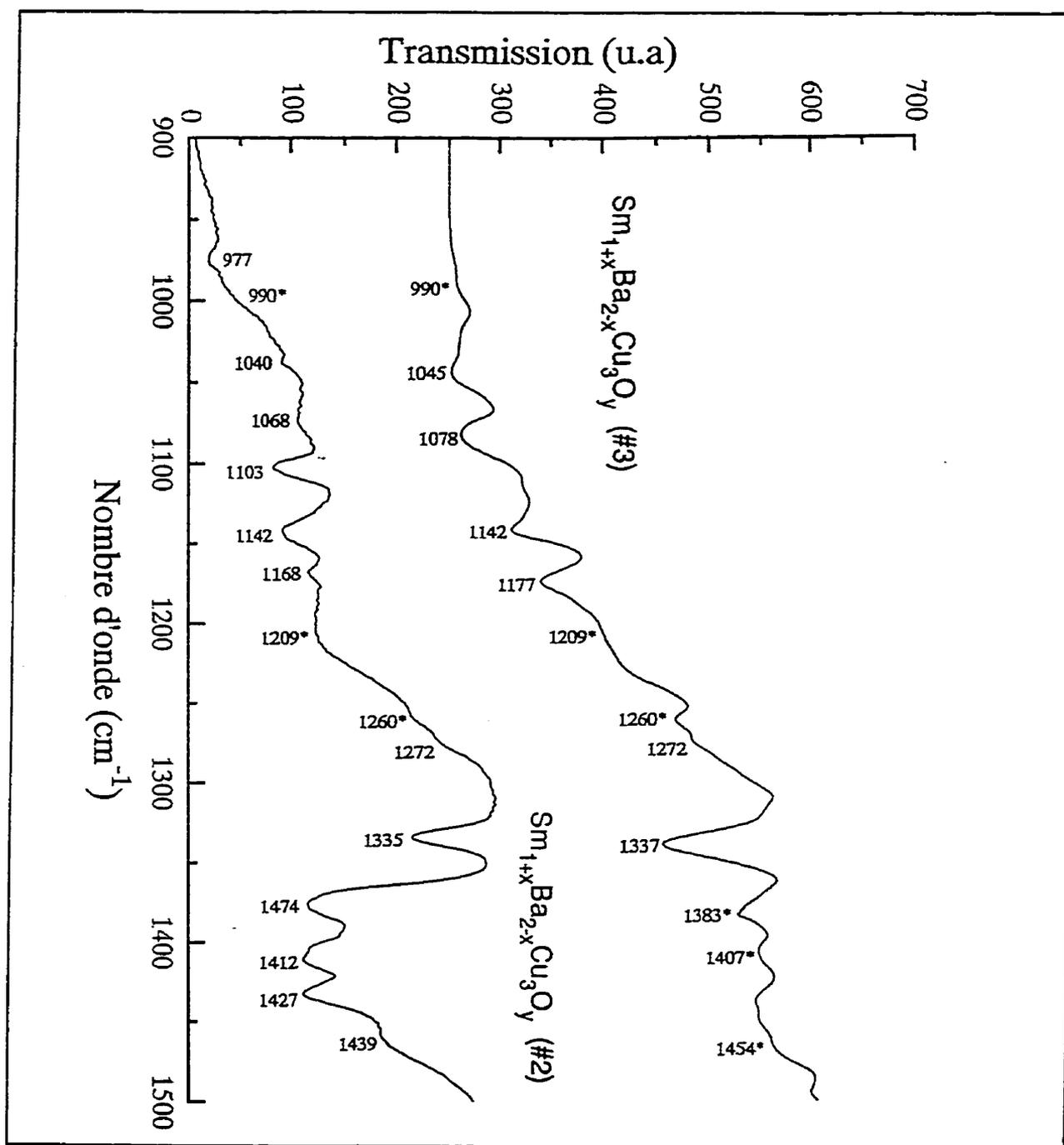


Figure 36 :

Comparaison des mesures en transmission IR, obtenues pour les échantillons

Sm123 (#2) ($x \sim 0,09$) et Sm123 (#3) ($x \sim 0,11$).

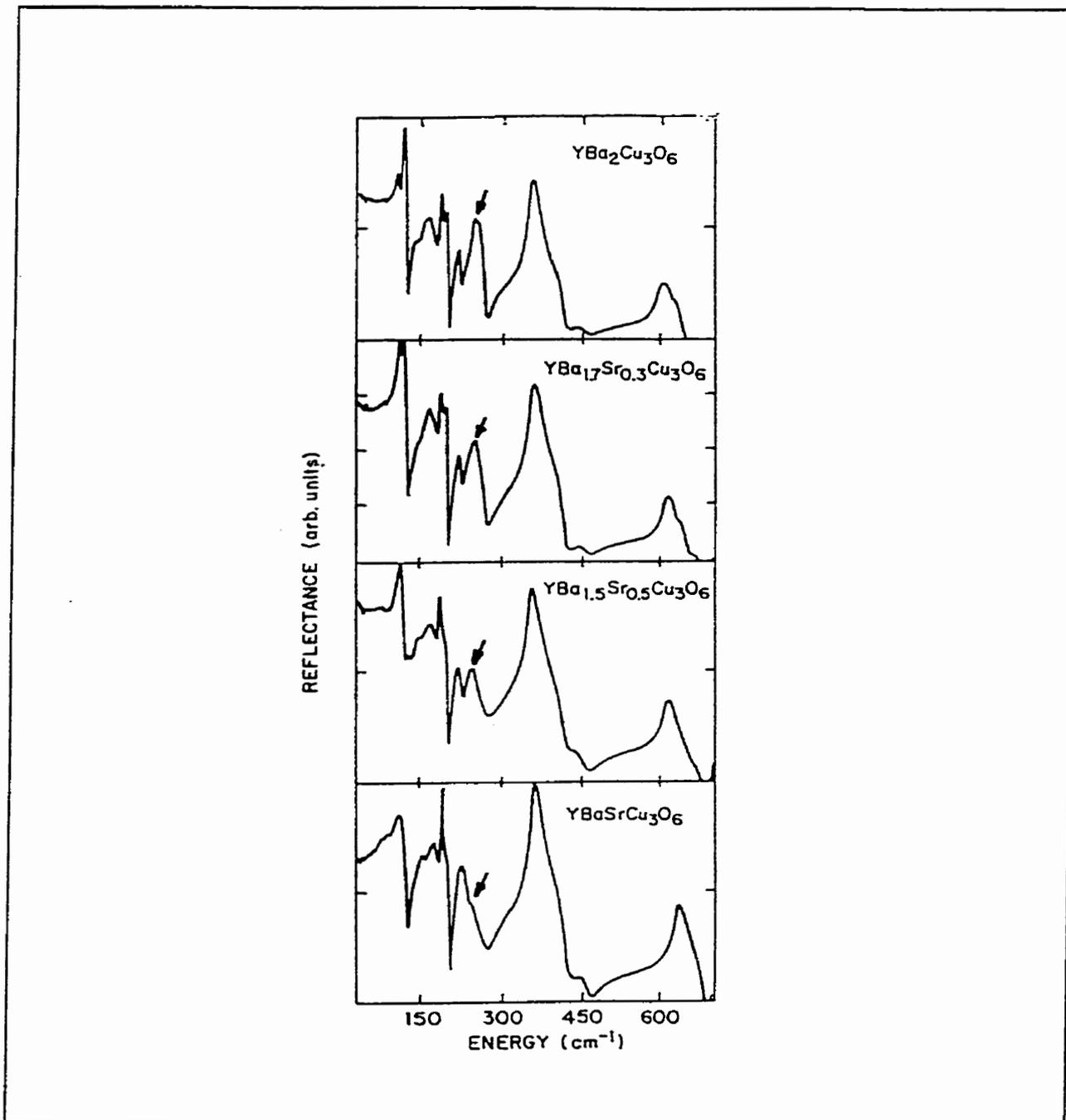


Figure 37 :

Effet de la substitution x (Ba/Sr) sur le phonon TO 270, dans le cas d'une mesure en réflectance IR sur des composés YBa_{2-x}Sr_xCu₃O₆ [49].

Références

- [1] P. Meuffels *et al*, Physica C 156, 441-447 (1988)
- [2] C.K.Loong *et al*, J. Appl. Phys 67, 4536-4538 (1990)
- [3] R.J. Cava *et al*, Physica C 165, 419-433 (1990)
- [4] C.T. Lin *et al*, Physica C 272, 285-296 (1996)
- [5] R. Nishitani *et al*, Jap. Journ. of Appl. Phys. 28 (4), L569-L572 (1989)
- [6] T. Wolf *et al*, Journ. of Crystal Growth 96, 1010-1018 (1989)
- [7] T. Wolf, Journ. of Crystal Growth 166, 810-815 (1996)
- [8] E. Brecht *et al*, Physica C 235-240, 471-472 (1994)
- [9] M. Nantoh *et al*, J. Appl. Phys 75 (10), 5227-5232 (1994)
- [10] J.W. Lynn, *High temperature superconductivity*, Springer Verlag (1990)
- [11] J. Fink *et al*, In Pro. Intl. Sem. High-Tc Superc. (JINR E17-90-472, Dubna 1990), 8
- [12] T.A. Friedmann *et al*, PRB 42, 6217 (1990)
- [13] W. Pickett *et al*, Rev. Modern Phys. 61, 433 (1989)
- [14] K.N. Yang *et al*, PRB 40 (16), 10963-10972 (1989)
- [15] T.W. Clinton *et al*, PRB 51 (21), 15429-15447 (1995)
- [16] L. Soderholm *et al*, PRB 43 (10), 7923-7935 (1991)
- [17] P. Boolchand *et al*, *Studies of High Temp. Superconductors* (4), Nova Sc. (1990)
- [18] N. Dieckmann *et al*, Physica C 272, 269-276 (1996)
- [19] S.K. Sinha, *Studies of High-Tc superconductors*, Vol. 5. Nova. New York (1990)
- [20] G. Burns, *High temperature superconductivity, an Introduction*, A. P. I (1992)
- [21] A.P. Kampf, Physics Reports 249, 219-351 (1994)
- [22] A. Furrer *et al*, J. Phys. Condens. Matter 1, 3715-3720 (1989)
- [23] M. Yoshida *et al*, PRB 41 (6), 11689-11692 (1990)

Références

- [24] R.H. Mc Kenzie, *Science* 278, 820-821 (1997)
- [25] W. Brenig, *Physics Reports* 251, 153-266 (1995)
- [26] A. Zibold *et al*, *PRB* 55 (17), 11096-11099 (1997)
- [27] M. Grüninger *et al*, *Europhys. Lett.* 35 (1), 55-60 (1996)
- [28] D. Reznik *et al*, *PRB* 53, R14 741 (1996)
- [29] S.M. Hayden *et al*, *PRB* 54, R6905-R6908 (1996)
- [30] M. Rübhausen *et al*, *J. Low Temp. Phys.* 105, 761-766 (1996)
- [31] M. Rübhausen *et al*, *PRB* 54 (21), 14967-14970 (1996)
- [32] M. Grüninger *et al*, *Int. Conf. on low Temp.* (1996)
- [33] M. Grüninger *et al*, *J. Low Temp. Phys.* 105, 389-395 (1996)
- [34] M. Grüninger *et al*, *Physica B* 244, 60-65 (1998)
- [35] P. Dufour, Thèse de doctorat, U de S (1997)
- [36] Perkin Elmer Tutorial, Paragon 1000 FT-IR, p 2-6 (1993)
- [37] M.F. Limonov *et al*, *PRB* 58 (18), 12368-12376 (1998)
- [38] A.A. Martin *et al*, *PRB* 59 (9), 6528-6533 (1999)
- [39] M. Guillaume *et al*, *PRL* 74 (17), 3423-3426 (1995)
- [40] J. Humlicek *et al*, *Physica C* 206, 345 (1993)
- [41] *Studies of high Temperature Superconductors*, vol 3, Nova Science (1989)
- [42] G.D. Chryssikos *et al*, *Physica C* 254, 44-62 (1995)
- [43] E. Brecht *et al*, *PRB* 59 (5), 3870-3877 (1999)
- [44] C. Thomsen *et al*, *PRB* 42 (1), 943-945 (1990)
- [45] M.F. Limonov *et al*, *PRB* 58 (18), 12368-12376 (1998)
- [46] S. Jandl *et al*, *PRB* 52 (21), 15558-15564 (1995)
- [47] P. Calvani *et al*, *PRB* 53 (5), 2756-2766 (1996)
- [48] W. Kress *et al*, *PRB* 38, 850 (1988)
- [49] M.K. Crawford *et al*, *PRB* 38 (16), 11382-11390 (1988)
- [50] R. Liu *et al*, *PRB* 37 (13), 7971-7974 (1988)