

N° D'ORDRE 8829

**UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THÈSE  
présentée pour obtenir le  
GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY  
par

Guillaume Lang

**Étude par RMN et  $\mu$ SR des propriétés électroniques  
et magnétiques des cobaltates de sodium**

Soutenue le 8 novembre 2007 devant la commission d'examen :

H. ALLOUL      *(invité)*  
J. BOBROFF  
H.-H. KLAUSS    *Rapporteur*  
F. MILA         *Rapporteur*  
J.-P. POUGET    *Président*  
A. TROKINER



# Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Julien Bobroff pour ses grandes qualités d'encadrant, tant en terme de compétence scientifique que de pédagogie. Je lui sais en particulier gré de sa grande disponibilité et de sa patience, ainsi que de la liberté dans le travail et de la confiance qu'il m'a octroyées. Il est juste de souligner aussi son implication au-delà du travail de thèse proprement dit, au travers notamment de ses conseils avisés en terme d'enseignements et perspectives futures. Je remercie aussi vivement Henri Alloul, pour m'avoir accueilli dans son groupe et avoir suivi ma thèse en co-direction. Son recul et sa grande expérience des matériaux fortement corrélés et de la RMN ont été très enrichissants. Je tiens enfin à remercier tant Julien qu'Henri pour avoir su proposer un sujet de thèse physiquement passionnant et expérimentalement réalisable, ce qui n'était pas une évidence au commencement de cette thèse.

Je remercie les membres de mon jury pour l'intérêt marqué qu'ils ont porté à ce travail. Rapporteurs, Hans-Henning Klauss et Frédéric Mila ont fait preuve de beaucoup de disponibilité et de rapidité, tandis que Jean-Paul Pouget, que je remercie par ailleurs pour son accueil au sein du LPS d'Orsay, a bien voulu accepter l'invitation en dépit de ses nombreuses obligations. Je me dois enfin de souligner la lecture particulièrement poussée du manuscrit effectuée par Arlette Trokiner, et les discussions qui s'en sont ensuivies.

Qu'un travail de recherche ne puisse se faire sans bons échantillons est une évidence, mais dans le cas des cobaltates de sodium l'obtention de tels échantillons relève souvent de la gageure. Toute cette étude n'aurait pu être menée sans l'énorme travail de synthèse et de caractérisation effectué par Gaston Collin, Nicole Blanchard et Dorothée Colson, dans le cadre du Laboratoire Léon Brillouin et du Service de Physique de l'État Condensé (CEA) à Saclay.

Je remercie vivement les autres membres du « groupe Alloul » pour leur grande disponibilité, leur enthousiasme pour la physique, et leur pédagogie : Philippe Mendels et Fabrice Bert pour leur expertise et leurs conseils en  $\mu$ SR, Véronique Brouet pour la motivation à mieux comprendre l'ARPES, et Irek Mukhamedshin pour son grand sens pratique venu du froid. Merci également aux doctorants et post-docs passés ou présents Mathieu Le Tacon, Yaroslav Dmitriev, Alessandro Nicolaou, Andrej Zorko, Safia Ouazi et David Bono. De façon générale, on ne peut que souligner l'intérêt porté dans le groupe par tout un chacun aux travaux des autres, et en particulier des thésards. Dans la course de fond qu'est une thèse, une telle atmosphère de travail est précieuse. Bien que nos chemins ne se soient que peu croisés au-delà du début de cette thèse, je remercie également chaleureusement Andres Santander-Syro pour sa sympathie et sa jovialité inusable. Enfin, *last but not*

*least*, je remercie ma camarade de traversée et de bureau Areta Olariu pour sa présence et sa grande gentillesse, sans lesquelles le chemin eut été bien moins agréable.

Une thèse c'est aussi du matériel et de la logistique. À cet égard et au niveau du LPS d'Orsay, je remercie Jean-Paul Cromières pour ses excellents spectromètres RMN et sa disponibilité lors des pannes de l'ensemble « spectro+utilisateur », les services généraux et notamment Jean-Pierre Sauvage pour cette denrée de plus en plus rare qu'est l'hélium liquide, ainsi que les personnels de l'administration (Brigitte Le Guével, Sylvie Falcinelli et leurs collègues) pour leur assistance efficace. Dans ces contrées exotiques que sont les campagnes suisse et anglaise, les temps de faisceau de  $\mu$ SR dont nous avons bénéficié ont été profitables grâce au lourd travail en amont des équipes en charge de ces dispositifs, notamment les contacts locaux Adrian Hillier pour ISIS (R.-U.) et Alex Amato pour PSI (Suisse).

Cette thèse a aussi été, grâce à l'opportunité que j'ai eu d'exercer un monitorat, une première expérience très intéressante de l'enseignement. Je remercie en particulier Patrick Puzo pour m'avoir intégré à son équipe au magistère de Physique Fondamentale et Frédéric Bouquet pour son aide précieuse.

J'ai mentionné plus haut l'excellente ambiance de travail au sein du « groupe Alloul », mais ce serait oublier ceux, au LPS et ailleurs, qui ont fait de ces trois années une période agréable. Merci ainsi à Pierre-Marie Billangeon, Imen Sfar et aux membres du 3<sup>e</sup> Nord, ainsi qu'à Jaysen Nelayah, Mathias Kobylko, Giovanni Sordi, Benoît Fauqué, Julien Cambedouzou, Catherine Even et tous ceux que je n'ai pas la place de mentionner ici.

Pour leur présence et leur disponibilité de tous les instants, merci aussi à Rami, Stéphane, Juliette, Alexandre, Fred, Anne-Marie, Quentin et toute la smala habituelle. Je ne doute pas que ces liens persistent en dépit de l'éclatement géographique post-doctoral d'une partie d'entre nous. Un très grand merci à Alexis et Amélie pour leur amitié de longue date maintenant.

Tout au cours de mes études, j'ai bénéficié de nombreux enseignements remarquables. Je pense bien entendu au DEA de Physique des Solides (aujourd'hui M2 Physique de la Matière Condensée) dirigé par Michel Héritier ici au LPS, mais également à de nombreux enseignants rencontrés à l'ESPCI, au Lycée Saint-Louis et encore auparavant au cours du cycle secondaire. Trop nombreux pour être cités ici, je tiens à leur rendre hommage pour le travail certes passionnant mais ardu et parfois frustrant qu'ils accomplissent.

Je tiens enfin à remercier ma famille et en particulier mes parents, qui ont su me donner les bases nécessaires à mes aspirations d'aujourd'hui sans pour autant brider mes choix d'alors. J'espère être capable d'en faire autant dans le futur.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Les cobaltates de sodium</b>	<b>5</b>
I.1 Structures . . . . .	5
I.1.1 Éléments de base . . . . .	5
I.1.2 Obtention des structures . . . . .	7
I.1.3 Ordre structural du sodium . . . . .	10
I.2 Diagramme de phase et propriétés physiques . . . . .	12
I.2.1 Description localisée des états du cobalt . . . . .	12
I.2.2 Diagramme de phase et propriétés physiques . . . . .	14
I.2.3 Problèmes et perspectives . . . . .	17
I.2.4 Apports et ouvertures spécifiques à la RMN . . . . .	18
I.3 Structure électronique . . . . .	22
I.3.1 Approche de bandes sans corrélations . . . . .	22
I.3.2 Résultats de photoémission . . . . .	24
I.3.3 Effet des corrélations . . . . .	25
I.4 Synthèse et mesure du dopage dans notre étude . . . . .	27
I.4.1 Méthodes de synthèse . . . . .	27
I.4.2 Détermination de $x$ . . . . .	29
<b>II Techniques expérimentales</b>	<b>33</b>
II.1 Résonance magnétique nucléaire . . . . .	33
II.1.1 Principe de base et effets de l'environnement . . . . .	34
II.1.2 Équations de Bloch et phénomènes de relaxation . . . . .	39
II.1.3 Dispositif expérimental . . . . .	45
II.1.4 Spécificités de l'étude . . . . .	49
II.2 Rotation de spin de muon . . . . .	53
II.2.1 Propriétés essentielles du muon . . . . .	53
II.2.2 Principe de base des expériences . . . . .	55
II.2.3 Fonctions de relaxation . . . . .	57
II.2.4 Dispositifs expérimentaux . . . . .	64
<b>III L'isolant de bande non-magnétique <math>\text{Na}_1\text{CoO}_2</math></b>	<b>69</b>
III.1 Échantillons et structure cristallographique . . . . .	70
III.2 Susceptibilité magnétique macroscopique . . . . .	71
III.3 Recherche de magnétisme statique par $\mu\text{SR}$ . . . . .	73
III.4 Susceptibilité de spin vue par RMN du sodium . . . . .	76

III.4.1	Spectre du sodium . . . . .	76
III.4.2	Susceptibilité intrinsèque . . . . .	77
III.4.3	Impuretés paramagnétiques . . . . .	79
III.5	Caractérisation des $\text{Co}^{3+}$ par RMN du cobalt . . . . .	80
III.5.1	Spectre du cobalt . . . . .	80
III.5.2	Déplacement orbitalaire . . . . .	82
III.6	Impuretés et stabilité de la phase $x=1$ . . . . .	83
III.7	Environnement quadrupolaire électrique . . . . .	85
<b>IV</b>	<b>L'état paramagnétique</b> . . . . .	<b>89</b>
IV.1	Structures cristallographiques . . . . .	90
IV.1.1	La phase $x=0.5$ orthorhombique . . . . .	90
IV.1.2	La phase $x=0.5$ rhomboédrique . . . . .	90
IV.1.3	Les phases hexagonales $x=0.40-0.61$ avec $x \neq 0.5$ . . . . .	92
IV.2	Propriétés électroniques . . . . .	93
IV.2.1	Susceptibilité magnétique macroscopique . . . . .	94
IV.2.2	Susceptibilité locale et corrélations vues par RMN du $^{23}\text{Na}$ . . . . .	98
IV.2.3	Nature des corrélations . . . . .	106
IV.2.4	Discussion et comparaison avec la théorie . . . . .	112
IV.2.5	Conclusion sur les corrélations . . . . .	116
IV.3	États de charge et de spin du cobalt . . . . .	116
IV.3.1	Situation à $x=0.5$ . . . . .	117
IV.3.2	Dépendance en $x$ des environnements de charge . . . . .	120
IV.3.3	Analyse comparée des sites Co détectés . . . . .	128
<b>V</b>	<b>Le magnétisme statique ordonné</b> . . . . .	<b>135</b>
V.1	Les phases Curie-Weiss : tour d'horizon . . . . .	135
V.1.1	Mise en évidence des transitions magnétiques . . . . .	135
V.1.2	Caractérisation locale . . . . .	136
V.1.3	Nouvelles phases . . . . .	139
V.2	Les phases à $x=0.44-0.6$ . . . . .	143
V.2.1	Mise en évidence des transitions magnétiques . . . . .	143
V.2.2	Première caractérisation par $\mu\text{SR}$ . . . . .	144
V.2.3	Effet local sur le cobalt et régime de mise en ordre . . . . .	148
V.2.4	Informations complémentaires sur l'ordre à $x=0.5$ . . . . .	152
V.2.5	Anomalie basse-température à $x \neq 0.5$ . . . . .	154
V.3	Nature et origine du magnétisme ordonné . . . . .	155
V.3.1	Approche localisée . . . . .	155
V.3.2	Emboîtement et ondes de densité . . . . .	157
V.3.3	Extension à $x$ élevé . . . . .	161
	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>163</b>
<b>A</b>	<b>Distributions de poudres</b> . . . . .	<b>167</b>
A.1	Expression formelle des distributions . . . . .	167
A.1.1	Distribution magnétique . . . . .	167
A.1.2	Distribution quadrupolaire électrique . . . . .	168

A.2	Simulation pour ajustement . . . . .	168
A.3	Obtention de poudres 2D pour la RMN . . . . .	169
A.4	Exemple pratique . . . . .	170
<b>B</b>	<b>Calcul du gradient de champ électrique</b>	<b>173</b>
B.1	Généralités . . . . .	173
B.2	Sources importantes d'erreurs . . . . .	174
B.2.1	Facteur de Sternheimer . . . . .	174
B.2.2	Distribution de charge réelle . . . . .	174
	<b>Références</b>	<b>177</b>



# Introduction

Initialement étudiées dans les années soixante-dix pour leur potentiel en tant que matériau de cathode pour batteries [1], les cobaltates de sodium  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ont ensuite attiré l'attention pour leurs remarquables propriétés thermoélectriques [2, 3], susceptibles d'applications pratiques. Alors que de premiers indices de fortes corrélations électroniques apparaissaient, l'intérêt pour ces matériaux a soudainement crû en 2003 lors de la mise au jour du caractère supraconducteur d'une phase de cobaltate hydratée [4]. En effet, après la découverte des cuprates supraconducteurs à haute température critique en 1986 [5], puis de  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  et des ruthénates en 1990 et 1994 [6, 7], cela signifiait l'existence d'un nouvel oxyde lamellaire d'un métal de transition présentant ce phénomène. De même que les cuprates présentent des plans  $\text{CuO}_2$  séparés par des plans réservoirs de charge, les cobaltates  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  sont constituées de plans  $\text{CoO}_2$  séparés par des plans de sodium assurant le dopage. Les cobaltates présentent cependant des différences importantes avec les cuprates, dans la mesure où leurs plans  $\text{CoO}_2$  sont construits selon une géométrie triangulaire et non pas carrée, avec un dopage inhomogène rappelant le cas des manganites. Grâce aux excellentes propriétés d'intercalation du sodium, un grand nombre de phases peuvent être stabilisées, sur un intervalle de dopage inatteignable dans les cuprates, allant d'une limite potentiellement isolant de Mott ( $x=0$ ) à une limite isolant de bande ( $x=1$ ).

Les cobaltates présentent ainsi une combinaison de facteurs originaux, puisqu'il s'agit de systèmes de basse-dimensionnalité (2D) avec de fortes corrélations, de réseau triangulaire donc susceptible d'interactions géométriquement frustrées. Elles rappellent en cela certains conducteurs organiques type  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  [8, 9], ou des matériaux frustrés tel le composé kagomé  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  [10]. Ces propriétés pourraient donc suffire par elles-mêmes à faire apparaître des états variés en fonction du dopage. Cependant, un paramètre supplémentaire intervient ici à travers les plans Na. En sus de leur rôle de dopants, les ions Na sont en effet susceptibles de s'ordonner, si bien qu'un effet sur les propriétés électroniques des plans  $\text{CoO}_2$  est envisageable. Expérimentalement, une variété de phases ont effectivement été découvertes, présentant des comportements de métaux corrélés ou non, avec parfois l'apparition d'ordres magnétiques à basse température, en plus de la phase hydratée supraconductrice.

Cependant, malgré une floraison d'études expérimentales et théoriques, le diagramme de phase n'est pas encore clairement établi et son interprétation demeure incertaine. Un premier problème est la compréhension imparfaite des propriétés électroniques et de la nature des états de charge et de spin des cobalts. Un point de vue récurrent a été celui d'une proportion d'ions  $\text{Co}^{3+}$  ( $S=0$ ) et  $\text{Co}^{4+}$  ( $S=1/2$ ) fixée par le taux de sodium  $x$ , mais il ne satisfait pas nombre de résultats expérimentaux. Cette question est pourtant cruciale vis-à-vis

d'une éventuelle mise en ordre de charge ou de spin des plans cobalts. De tels ordres seraient à l'origine non-seulement des états magnétiques gelés, mais peut-être également des propriétés de l'état paramagnétique. À cet égard, l'influence de l'ordre structural des plans Na à certains dopages demeure une question ouverte. Enfin, la nature des corrélations magnétiques et leur lien avec le dopage sont très mal compris, alors qu'il s'agit probablement d'un point crucial dans la détermination de l'origine des comportements supraconducteur, thermoélectrique et magnétique. La résolution de ces divers problèmes est entravée expérimentalement par la difficulté d'obtention de phases homogènes et stables dans le temps, notamment du fait de la forte mobilité des ions Na dans certaines de ces structures.

Afin d'apporter des éléments de réponse, nous avons utilisé les techniques de sonde locale que sont la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la rotation de spin de muons ( $\mu$ SR). Ces techniques sont particulièrement appropriées aux problèmes posés puisqu'elles sondent à l'échelle atomique les propriétés statiques et dynamiques des plans Co et des plans Na à travers les divers couplages à l'environnement local des spins nucléaires ou des spins muoniques. Elles permettent de plus de vérifier à cette même échelle l'homogénéité des composés étudiés et ainsi d'éviter les artefacts liés à la variabilité d'organisation des plans Na. Nous montrerons ainsi d'une part comment la RMN permet de remonter aux états du cobalt et à la nature des corrélations, en fonction du dopage et en lien avec la structure des plans Na. Cette étude est menée sur la gamme  $0.44 \leq x \leq 1$ , couvrant l'essentiel des propriétés du diagramme de phase hormis la supraconductivité, avec une attention particulière accordée aux phases  $x=1$  et  $x=0.5$  dont les ordres des plans Na sont simples et bien caractérisés. Nous établirons d'autre part comment l'utilisation conjuguée de ces techniques locales donne accès aux caractéristiques principales du magnétisme gelé, en vue d'en discuter l'origine et l'approche la plus pertinente pour le décrire. La phase  $x=0.5$  est à nouveau un support d'étude privilégié, notamment en vue d'établir le rôle de l'ordre des sodiums dans l'apparition de transitions magnétiques successives. Insistons d'ores et déjà sur le fait que la structure des plans Na présente des complexités en fonction de  $x$ . Nous attacherons donc une grande importance au détail de cette structure, bénéficiant en cela d'importantes avancées des synthèses et caractérisations d'échantillons.

---

Dans le chapitre I de cette thèse, nous commencerons par présenter les propriétés structurales générales, puis le diagramme de phase et les principaux comportements originaux qu'il comporte. Nous exposerons ensuite plusieurs points théoriques et expérimentaux relatifs à la structure électronique.

Dans le chapitre II, nous donnerons les bases essentielles de la RMN et de la  $\mu$ SR en physique des solides. Nous insisterons sur les points les plus pertinents pour notre étude, notamment des aspects expérimentaux spécifiques.

Au chapitre III, l'étude de la phase  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  s'attachera à explorer la limite isolant de bande du diagramme de phase. Sa structure cristallographique étant parfaitement connue et sa structure électronique étant en principe simple, elle constitue un cas de référence utile dans l'étude des autres phases.

---

S'inscrivant dans le problème complexe des corrélations magnétiques de ces matériaux, le chapitre IV regroupera notre étude des états paramagnétiques. Nous nous attacherons à y montrer la nature et l'évolution en  $x$  des états du cobalts dans la zone  $x=0.5-0.61$  du diagramme de phase, du fait des propriétés structurales. Nous établirons également quelle est l'évolution des corrélations magnétiques de  $x=0.44$  à  $x=0.87$  par une combinaison de mesures statiques et dynamiques.

Au chapitre V, nous discuterons les différents états gelés magnétiquement. Nous insisterons plus spécialement sur le cas  $x=0.5$ , pour lequel nous montrerons la nature des cobalts à l'origine du magnétisme ainsi que des points essentiels dans la détermination de la nature et de l'origine de l'ordre gelé.

Enfin, nous conclurons par un rappel de nos résultats et la proposition de quelques perspectives futures d'investigation de ces riches matériaux.





# Chapitre I

## Les cobaltates de sodium

Découvertes dans les années soixante-dix à l'Université de Bordeaux I [1], les cobaltates de sodium ont initialement attiré l'attention grâce à leur potentiel comme matériau de cathode pour batteries, du fait d'une structure permettant l'échange ionique par voie électrochimique<sup>1</sup>. Un important effort de caractérisation a donc eu lieu, qui a été ravivé lors de la découverte de leur excellent pouvoir thermoélectrique [2, 3], avec un facteur de mérite proche de 1. Puis en 2003, la mise en évidence d'une phase supraconductrice [4], combinée à des indications de fortes corrélations [14] a lancé l'exploration systématique du diagramme de phase.

Dans ce chapitre, nous commencerons par donner les principaux éléments de cristallographie de ces matériaux. Nous ferons ensuite l'état des lieux du diagramme de phase et des propriétés physiques, notamment tels que vus par la RMN. Un aperçu général d'importants travaux relatifs à la structure électronique donnera ensuite quelques repères notamment théoriques pour la suite du manuscrit. Enfin nous concluerons par quelques éléments plus concrets relatifs aux échantillons étudiés.

### I.1 Structures

Nous n'avons pas dans cette section l'ambition de décrire exhaustivement la riche information cristallographique disponible sur les cobaltates. En effet, cette dernière ne contribue pas ou peu à éclairer la physique générale de ces systèmes. Nous mentionnerons plutôt lorsque nécessaire certains points plus spécifiques lors de la présentation de nos résultats.

#### I.1.1 Éléments de base

De même que les cuprates supraconducteurs à haute température critique, les cobaltates de sodium sont des oxydes lamellaires d'un métal de transition. De formule générale  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , elles présentent des plans  $\text{CoO}_2$  séparés par des plans Na, dans lesquels le taux de sodium peut varier entre 0 et 1. On peut ainsi accéder à une large gamme de dopage, puisqu'en première approximation chaque Na ajouté contribue un électron aux plans  $\text{CoO}_2$ . Une spécificité est le caractère apparemment discret de ce dopage : la plupart des phases

---

<sup>1</sup>Cette propriété a été mise à profit commercialement dans les batteries au lithium [11–13], qui sont fréquemment à base de cobaltates de lithium.

connues sont définies sur un petit intervalle de composition, typiquement de l'ordre de  $\Delta x=0.02$  et parfois plus étroit. Cette propriété serait reliée à l'existence d'ordres structuraux spécifiques dans les plans Na. Par ailleurs, alors que les cuprates présentent des plans  $\text{CuO}_2$  en arrangement carré, les plans  $\text{CoO}_2$  des cobaltates sont de maille hexagonale. En effet, ces plans sont constitués d'un plan de cobalt inséré entre deux plans d'oxygène, avec un arrangement triangulaire de tous ces plans. Leurs positions relatives correspondent alors à un plan d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  partageant des arêtes (cf Fig. I.1). Ces octaèdres subissent une déformation rhomboédrique selon la direction orthogonale au plan, avec une réduction d'environ 15% de l'épaisseur des couches  $\text{CoO}_2$  par rapport à des octaèdres parfaits [15, 16].

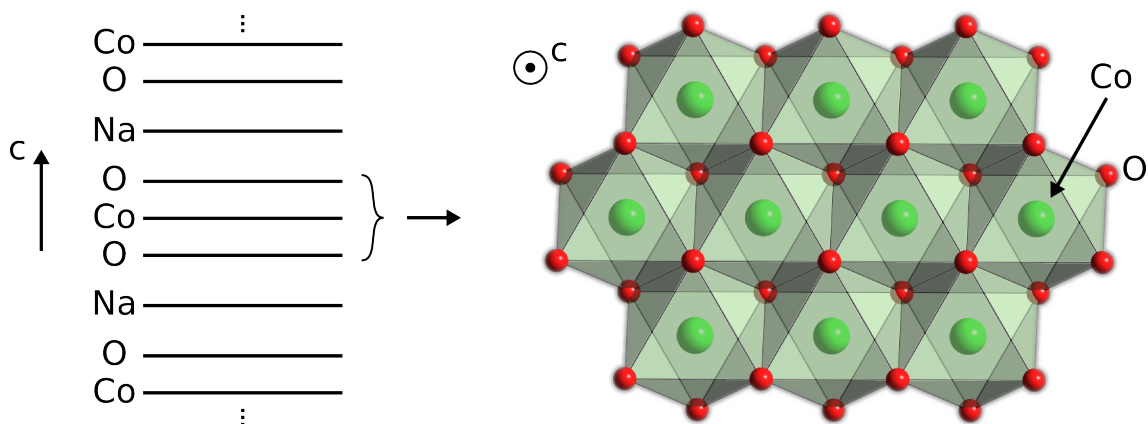


FIG. I.1 – Empilement des plans et disposition des cobalts et oxygènes en plans d'octaèdres  $\text{CoO}_6$ .

Dans les plans Na, le sodium peut adopter deux positions par rapport à chaque plan Co adjacent (cf. Fig. I.2) : il est soit en vis-à-vis d'un cobalt (sodium Na1), soit en vis-à-vis du barycentre d'un triangle de cobalts (sodium Na2). Dans la plupart des structures étudiées, les sodiums sont de même nature (Na1 ou Na2) par rapport aux deux plans adjacents, avec des proportions variables de chacun des deux sites. À  $x$  donné, le site Na1 tendrait à être moins occupé que le site Na2 du fait d'une plus grande répulsion électrostatique Na-Co en tenant compte des cobalts premiers et seconds voisins [17]. Par ailleurs, les deux sites ne peuvent être occupés simultanément dans la même zone car les sodiums seraient alors trop proches. Dans d'autres structures, les sodiums sont tous Na1 par rapport à un plan et Na2 par rapport à l'autre. La coordination du sodium avec les oxygènes voisins peut être soit trigonale prismatique, soit octaédrique. Tandis que la première de ces coordinences est susceptible de laisser le sodium diffuser de façon planaire à travers les faces du prisme, la deuxième le maintient piégé. Delmas *et al.* [18] suggèrent dans ce type de matériau lamellaire trois à quatre ordres de grandeur d'écart entre les conductivités ioniques associées aux deux configurations. Ainsi, de même que les composés  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  utilisés dans les batteries, certaines cobaltates de sodium appartiennent à la famille des conducteurs ioniques.

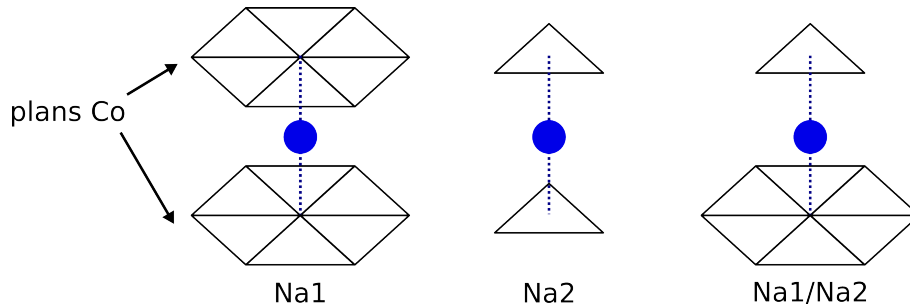


FIG. I.2 – Sites Na1 et Na2 du sodium, et le cas où un sodium est Na1 par rapport à un plan Co et Na2 par rapport à l'autre. Les plans d'oxygènes ont été omis.

## I.1.2 Obtention des structures

La plupart des structures étudiées ont un empilement de leurs plans tel qu'elles sont de réseau moyen hexagonal (par « réseau moyen », on entend la symétrie abstraction faite de l'ordre éventuel des sodiums). Huang *et al.* [15] ont ainsi mis en évidence la présence de trois structures de ce type par diffusion de neutrons sur poudre à l'ambiante, décrites sur la Fig. I.3 :

- La phase H1 existe pour  $x=0.3-0.75$  (sauf  $x=0.5$ ) avec des sodiums en position Na1 et Na2'. Ce dernier site correspond à trois sous-sites dérivés du site Na2.
- La phase H2 existe pour  $x=0.76-0.82$  avec des occupations Na1 et Na2.
- La phase H3 existe pour  $x=1$ , avec occupation des seuls sites Na2.

Insistons ici sur le caractère indicatif de ces taux de sodiums. Le diagramme de phase est découpé en grandes régions comprenant une ou deux de ces structures, comme indiqué sur la Fig. I.4 où figurent également les dépendances en  $x$  de quelques paramètres.  $a$  est croissant avec  $x$ , en accord avec une valence décroissante du cobalt.  $c$  décroît lui presque linéairement en fonction de  $x$ , cette décroissance traduisant l'écrantage qu'exercent les sodiums sur la répulsion électrostatique entre les plans oxygène adjacents. Cette explication est vérifiée par le fait qu'une augmentation de  $x$  s'accompagne d'une rapide diminution de l'épaisseur des couches  $\text{NaO}_2$ , et de presque aucun effet sur les couches  $\text{CoO}_2$ . Notons que l'étude fine des déformations structurales, par rapport à la situation d'octaèdres parfaits, est a priori importante dans l'analyse quantitative des niveaux électroniques du système. Enfin, les taux d'occupation montrent que le site Na2 est favorisé quand  $x$  augmente, comme attendu des considérations électrostatiques évoquées plus haut, et devient le seul site occupé dans la phase H3  $x=1$ .

Il existe d'autres phases dites à trois couches, par opposition aux phases à deux couches présentées ci-dessus<sup>2</sup>, obtenues par un empilement des plans différent à même taux de sodium. La structure de ces phases a été étudiée par diffraction de neutrons sur poudre par Viciu *et al.* [16], à  $x=0.32/0.51/0.60/0.75/0.92$ . Il est montré que la variation de  $x$  y entraîne des modifications structurales plus brutales, avec notamment des changements de coordination du sodium. Les deux phases extrémales en  $x$  sont rhomboédriques avec une

<sup>2</sup>On entend par là le nombre de plans  $\text{CoO}_2$  à prendre en compte pour retrouver la périodicité de l'empilement, abstraction faite des plans Na.

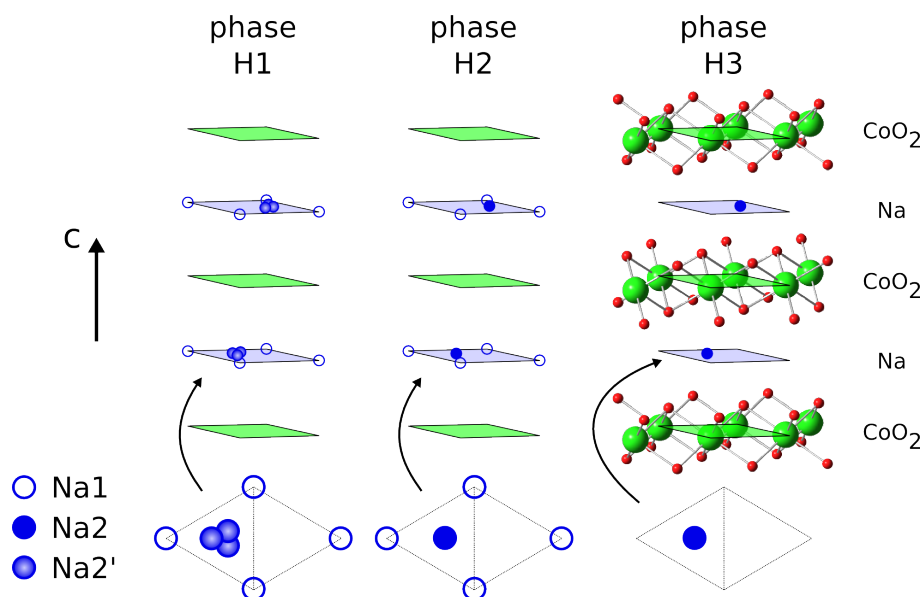


FIG. I.3 – D’après Huang *et al.* [15] : les trois structures hexagonales connues. Les sites Na indiqués sont ceux autorisés, il ne s’agit pas d’un ordre : en particulier des sites Na1 et Na2 premiers voisins ne peuvent être occupés simultanément. Dans le cas de la phase H1, le site Na2’ correspond à trois sous-sites (dont au plus un seul est occupé !).

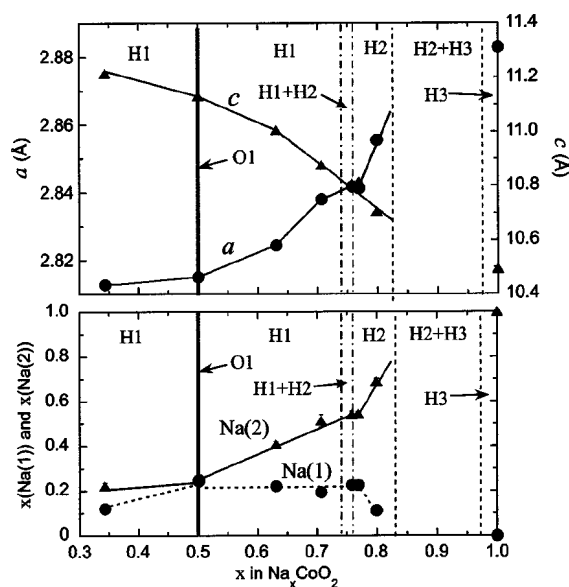


FIG. I.4 – D’après Huang *et al.* [15] : régions de stabilité des phases hexagonales, avec la dépendance en  $x$  des paramètres  $a$  et  $c$  au milieu, et celle des taux d’occupation des sites Na1 et Na2 en bas.

coordination octaédrique des sodiums, tandis que les phases intermédiaires sont monocliniques avec une coordination octaédrique ou prismatique. Une propriété remarquable de la phase  $x=0.75$  à trois couches par rapport à son alter-ego à deux couches est que son réseau  $\text{CoO}_2$  présenterait une modulation structurale incommensurable. La dépendance en  $x$  de la longueur de liaison  $\text{Co-O}$  est similaire dans les phases à deux et trois couches, avec le même accroissement du fait de la valence décroissante du cobalt. La séquence d'empilement n'aurait donc pas d'effet apparent sur le dopage des plans  $\text{CoO}_2$ .

Refined composition	Space group	Sodium coordination	Structure type
Two-layer structures			
$\text{Na}_{0.34}\text{CoO}_2^a$	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2^b$	$Pnmm$	Trigonal prism	$P2$
$\text{Na}_{0.63}\text{CoO}_2^a$	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2^a$	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$\text{Na}_{0.76}\text{CoO}_2^a$	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$\text{Na}_{0.80}\text{CoO}_2^a$	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
$\text{Na}_1\text{CoO}_2^a$	$P6_3/mmc$	Trigonal prism	$P2$
Three-layer derived structures			
$\text{Na}_{0.32}\text{CoO}_2^c$	$R\bar{3}m$	Octahedral	$O3$
$\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2^c$	$C2/m$	Trigonal prism	$P1$
$\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2^c$	$C2/m$	Trigonal prism	$P1$
$\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2^d$	$C2/m$	Trigonal prism	$P1$
$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2^c$	$C2/m$	Octahedral	$O1$
$\text{Na}_{0.92}\text{CoO}_2^c$	$R\bar{3}m$	Octahedral	$O3$

TAB. I.1 – D'après Viciu *et al.* [16] : résumé de la plupart des structures connues. Dans la colonne « Structure type », P/O indique une coordination prismatique/octaédrique du sodium, tandis que le nombre est celui du nombre de plans  $\text{CoO}_2$  par maille. a/b/c/d indiquent des données de [15, 16, 19, 20].

Un bref résumé de la plupart des structures connues est proposé sur le Tab. I.1. Nous pouvons y ajouter la phase à trois couches  $x=1$ , rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , dont la structure a été déterminée sur poudre [1, 21], et sur monocristal [22]. La limite  $x=0$  (phase hexagonale) a également été obtenue par désintercalation électrochimique [23, 24] ou chimique en solution [25].

Notons qu'historiquement les premières phases de cobaltates ont été synthétisées et caractérisées par Fouassier *et al.* [1], avec une nomenclature souvent reprise aujourd'hui. Parmi les phases à trois couches on a ainsi les phases  $\alpha$  pour  $0.9 \leq x \leq 1$ , la phase  $\alpha'$  pour  $x=0.75$ , et les phases  $\beta$  pour  $0.55 \leq x \leq 0.6$ . Les phases  $\gamma$  sont elles à deux couches, avec  $x \approx 0.5-0.7$ . Il est ainsi fréquent de se référer aux phases  $\beta/\gamma$  pour différencier des phases monoclinique/hexagonal à même taux de sodium.

**Cas particulier de la phase supraconductrice** Si on hydrate la phase  $x \approx 0.3$ , on obtient une nouvelle phase qui est supraconductrice. La Fig. I.5 présente ainsi des structures envisagées par Jorgensen *et al.* [26] pour  $\text{Na}_{0.31}\text{CoO}_2 \cdot 1.25\text{D}_2\text{O}$  ( $T_c \approx 4,5 \text{ K}$ )<sup>3</sup>, obtenue par intercalation d'eau entre les plans sodium et oxygène et pour laquelle seuls des sites Na2 sont occupés<sup>4</sup>. Le paramètre de maille  $c$  orthogonal aux plans passe d'environ 11 Å à 19,7 Å, par contre les paramètres de maille dans le plan sont quasiment inchangés à 2,8 Å. Chaque sodium est coordonné avec quatre molécules  $\text{D}_2\text{O}$ , deux en dessous et deux au dessus, avec un maintien approché des distances Na-O du composé parent. Les molécules  $\text{D}_2\text{O}$  forment des liaisons hydrogène entre elles (chaînes zigzag DO-DO-DO-... parallèles aux plans) et avec des oxygènes des plans  $\text{CoO}_2$ . L'ordre structural est corrélé dans le plan sur 1000 Å environ, et selon  $c$  sur 500 Å environ pour le sodium (moins pour  $\text{D}_2\text{O}$ ), avec une super-maille orthorhombique. Par diffusion de neutrons, Lynn *et al.* [27] détectent la présence de modes de vibration similaires à ceux de la glace, en accord avec le modèle de liaisons hydrogène ci-dessus. Notons que cette structure est encore plus bidimensionnelle que les autres, et que le potentiel électrostatique des sodiums est écranté. Ces faits sont invoqués dans certaines explications de la supraconductivité.

### I.1.3 Ordre structural du sodium

La présence de deux sites Na d'occupations variables crée la possibilité d'une variété d'ordres au sein des plans Na. À titre d'exemple, la Fig. I.6(a) montre les structures à  $x=0.5$  et  $x=1$ , les seules qui soient connues avec certitude. La phase  $x=1$  est simple puisque tous les sites Na2 sont occupés, et aucun site Na1. Il y a donc un seul site cristallographique pour le cobalt. La phase  $x=0.5$  présente une occupation égale des sites Na1 et Na2, avec une surstructure orthorhombique par rapport au réseau moyen hexagonal : il est suggéré que les cobalts au voisinage des Na1 soient ceux de plus faible valence [19, 28, 29]. Cet ordre serait conservé dans la phase  $x=0.5$  monoclinique [16].

Plus généralement, par diffraction électronique, Zandbergen *et al.* [28] ont montré la présence de modulations plus ou moins marquées, commensurables ou non aux plans  $\text{CoO}_2$ , pour  $x=0.15-0.75$ . La structure des Na correspondante reposerait sur une alternance de rangées d'ions et de lacunes plutôt que sur la simple maximisation des distances entre sodiums. Les ordres trouvés sont confirmés par un calcul DFT de Zhang *et al.* [30]. Par diffraction de neutrons et calculs d'environnements électrostatiques, Roger *et al.* [31] proposent que le principe d'apparition de l'ordre soit la stabilisation de « gouttelettes » de

<sup>3</sup>L'utilisation d'eau deutérée n'a pour but qu'une bonne section efficace de diffusion des neutrons.

<sup>4</sup>D'autres caractérisations envisagent l'occupation partielle des deux sites Na1 et Na2 [4, 27].

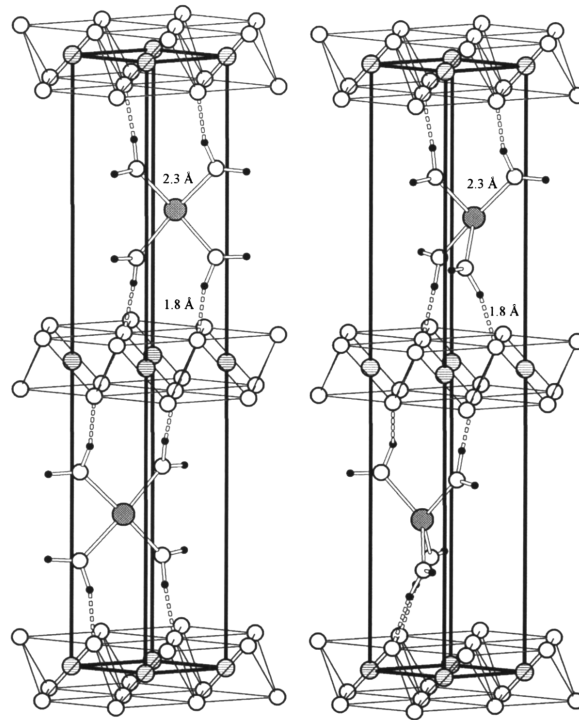


FIG. I.5 – D’après [26] : structures cristallines possibles pour  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 4x\text{D}_2\text{O}$  ( $x \approx 1/3$ ), différant par l’arrangement des molécules  $\text{D}_2\text{O}$ . Il s’agit d’une maille partielle puisqu’il n’est pas tenu compte de la non-occupation d’environ  $2/3$  des sites  $\text{Na}_2$ .

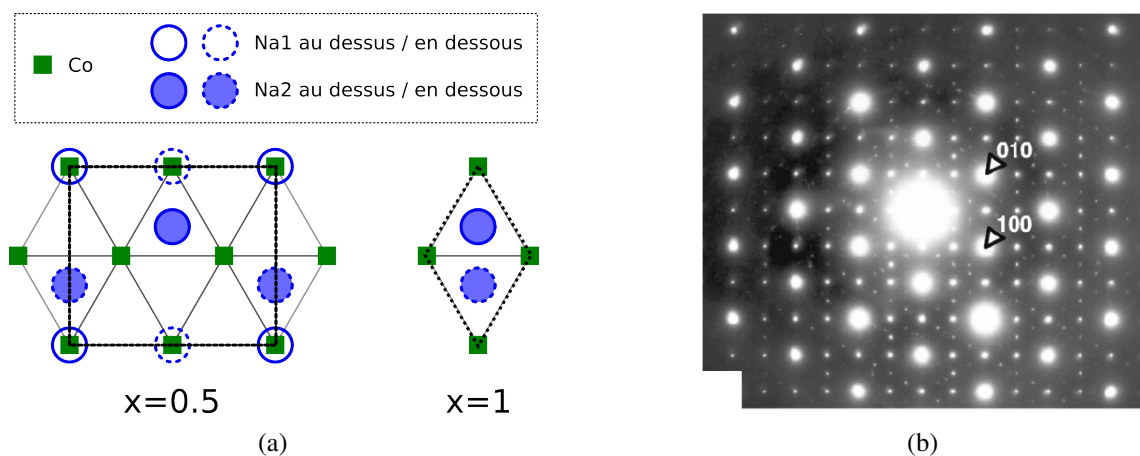


FIG. I.6 – (a) Ordre dans les plans Na à  $x=0.5$  et  $x=1$ . (b) Exemple de figure de diffraction électronique, à  $x=0.5$  dans la direction  $[001]$  [28].



charges, obtenues par condensation de deux à quatre lacunes. À certains taux  $x$  fractionnaires, il y aurait mise en ordre à longue distance de ces gouttelettes. L'ordre trouvé à  $x=0.5$  est identique à celui observé, mais les ordres proposés à  $x\approx 0.7-0.9$  sont différents de ceux ci-dessus [28, 32]. La difficulté qu'il y a à établir ces ordres est apparente dans le fait qu'encore d'autres structures sont proposées à  $x=0.75$ . Les calculs de Meng *et al.* [33] suggèrent ainsi qu'il est nécessaire de prendre en compte la mise en ordre de charge des plans Co pour établir le véritable ordre des sodiums, tandis que Geck *et al.* [34], par diffraction X à haute énergie, trouvent encore un autre ordre. L'ambiguïté pourrait être levée par l'emploi de sondes locales comme la RMN, qui a par exemple clairement établi la mise en ordre du sodium à  $x=0.67$  [35], avec trois sites différenciés magnétiquement et électriquement. Dans l'étude de l'état paramagnétique au chapitre IV, nous reviendrons d'ailleurs sur un modèle de bandes de sodiums et de lacunes suggéré par G. Collin et rappelant celui proposé par Zandbergen *et al.*.

Enfin, certaines phases seraient dépourvues de modulation, comme  $x=0.55$  et  $x=0.35$  [28]. Dans ce dernier cas, la RMN [36] laisse supposer que la situation serait comparable dans la phase hydratée supraconductrice. La vérification de ce point est cruciale dans l'interprétation de l'effet de l'intercalation d'eau : empêche-t-on une mise en ordre de charge du cobalt (si le sodium est en fait ordonné) ou bien écrante-t-on le désordre du sodium ?

## I.2 Diagramme de phase et propriétés physiques

Dans cette section, nous abordons d'abord de façon élémentaire la structure électronique locale des cobalts. Cela nous donnera quelques repères pour la présentation du diagramme de phase et des propriétés principales des phases qu'il comporte.

### I.2.1 Description localisée des états du cobalt

Dans une première approche, nous pouvons décrire les états électroniques possibles du cobalt dans une image purement localisée. Le cobalt étant de coordination octaédrique avec les six oxygènes voisins, ses cinq niveaux électroniques  $d$  subissent une levée partielle de dégénérescence en deux niveaux, tel que montré que sur la Fig. I.7. Le plus bas,  $t_{2g}$ , est triplement dégénéré tandis que le plus haut,  $e_g$ , l'est doublement. La compression rhomboédrique<sup>5</sup> additionnelle s'exerçant sur les octaèdres  $\text{CoO}_6$  entraîne une nouvelle levée de dégénérescence, les niveaux  $t_{2g}$  se séparant en un niveau  $a_{1g}$  et un niveau  $e'_g$  doublement dégénéré. Les nouveaux états propres  $|a_{1g}\rangle$  et  $|e'_g\rangle$  ont alors pour expression en fonction des orbitales  $d$  de départ [37] :

$$|a_{1g}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|xy\rangle + |yz\rangle + |zx\rangle) \quad |e'_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|xy\rangle + e^{\pm i(2\pi/3)}|yz\rangle + e^{\pm i(4\pi/3)}|zx\rangle) \quad (\text{I.1})$$

Ils s'étendent donc respectivement perpendiculairement et parallèlement aux plans cobalt. Par conséquent, dans une description électrostatique, le fait que les oxygènes soient poussés en direction du plan des cobalts indiquerait que le niveau  $a_{1g}$  soit plus bas en énergie. Dans un modèle de charge ponctuelle, la stabilisation est d'environ 25 meV [37]. Ce n'est

<sup>5</sup>Il y a rapprochement des deux faces opposées de l'octaèdre dont l'axe  $c$  traverse les barycentres.



pourtant pas ce que nous avons représenté sur la Fig. I.7, car des calculs de bande plus réalistes [38] montrent une situation inverse, confirmée par des mesures d'absorption X [39, 40].

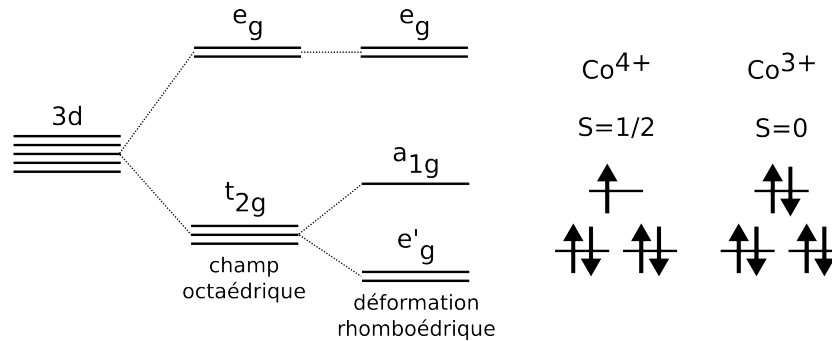
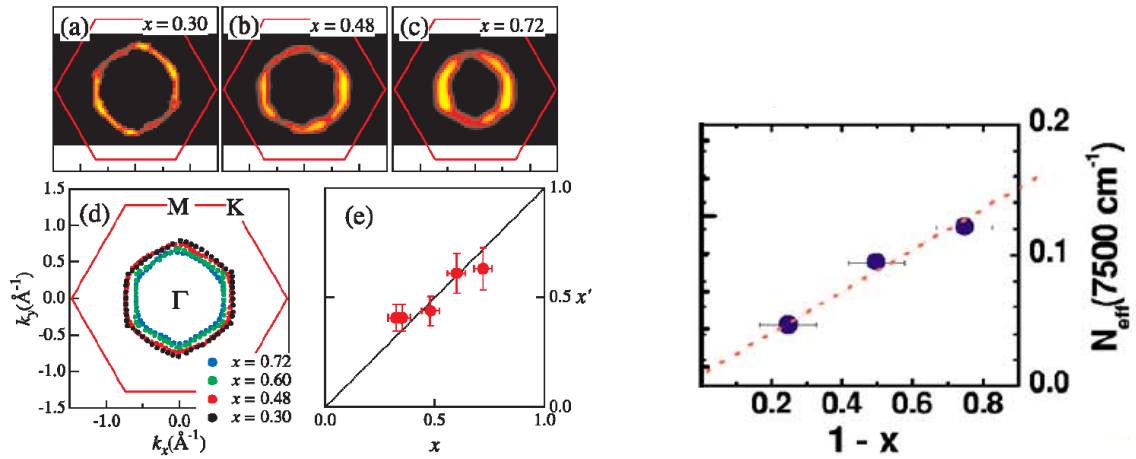


FIG. I.7 – Levée de dégénérescence des niveaux  $3d$  du cobalt sous l'effet du champ cristallin, et remplissage des niveaux.

Avec les charges formelles  $-2$  pour l'oxygène et  $+1$  pour le sodium, il apparaît que la charge formelle du cobalt est  $(4-x)^+$ . Il est donc naturel de considérer une proportion variable, fixée par  $x$ , de  $\text{Co}^{4+}$  et de  $\text{Co}^{3+}$ . Compte tenu de la structure électronique ci-dessus, on aboutit aux états  $S=1/2$  pour  $\text{Co}^{4+}$  ( $3d^5$ ) et  $S=0$  pour  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ). Ces matériaux présenteraient ainsi un degré de liberté orbitalaire dont ne disposent par exemple pas les cuprates où le dopage est homogène, mais que l'on retrouve dans les manganites. Remarquons notamment que l'un des états est magnétique, l'autre non. Il se pose donc la question de l'éventuelle mise en ordre de charge et de spin des cobalts selon les phases, dans l'hypothèse qu'une telle hétérogénéité d'état ait une réalité physique. Ce sera une question centrale de notre étude.

Dans cette image, le composé  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  serait un isolant de bande, avec une bande  $t_{2g}$  remplie. Chaque sodium enlevé correspondrait alors à l'ajout d'un trou, soit la transformation d'un  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{4+}$  magnétique. Dans la limite  $x=0$ , la bande  $t_{2g}$  serait demi-remplie, ce qui laisserait supposer un comportement métallique, ou bien un état isolant de Mott, de façon analogue aux cuprates, si la répulsion coulombienne sur site est suffisamment élevée ( $U/t \geq 10.5-12$  d'après [41, 42]). Chaque site étant alors  $4+$ , cela donnerait un réseau triangulaire de moments magnétiques  $S=1/2$ . À supposer que leur interaction soit antiferromagnétique, il y aurait alors frustration géométrique des interactions ce qui pourrait potentiellement donner naissance à l'état liquide de spin RVB (« Resonating Valence Bond ») prédit par Anderson [43].

Notons que l'évolution du dopage en  $1-x$  semble validée par l'expérience. Ainsi, des mesures de photoémission de Yang *et al.* [44] montrent une croissance régulière de la surface de Fermi quand  $x$  décroît, comme indiqué sur les graphes (a)–(d) de la Fig. I.8(a). Le graphe (e) montre le taux de sodium calculé sur la base de l'aire de la surface de Fermi, par rapport au taux réel. La correspondance est bonne, c'est-à-dire que le théorème de Luttinger est vérifié. De même, des mesures de conductivité optique (cf. Fig. I.8(b)) sont en bon accord.



(a) D'après Yang *et al.* [44] : évolution en  $x$  de la surface de Fermi  $\mathcal{S}_F$ . (a)–(c)  $\mathcal{S}_F$  à  $x=0.3/0.48/0.72$  dans la première zone de Brillouin (en rouge). (d) Superposition à quatre dopages. (e) Taux de sodium dérivé de l'aire de la surface de Fermi par rapport au taux réel. La droite donne la dépendance correspondant au théorème de Luttinger.

(b) D'après Hwang *et al.* [45] : évolution en  $x$  du poids de Drude issu de mesures de conductivité optique.

FIG. I.8 – Exemples expérimentaux d'évolution en  $1 - x$  du dopage.

## I.2.2 Diagramme de phase et propriétés physiques

La Fig. I.9 donne le diagramme de phase de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  (incluant la phase hydratée supraconductrice) tel que proposé par Foo *et al.* [29]. Il est divisé en deux grandes régions métalliques, de part et d'autre de la phase  $x=0.5$ . La Fig. I.10 reprend les principaux résultats de susceptibilité magnétique et de résistivité.

Pour les faibles taux de sodium ( $x \approx 0.3$ ), la susceptibilité magnétique est peu dépendante de la température (type Pauli) mais assez élevée. La résistivité est grossièrement linéaire au-dessus de  $T=50$  K, et quadratique à basse température, soit le comportement attendu pour des plans métalliques bidimensionnels [29, 46]. Le coefficient de Hall est positif, ce qui est cohérent avec un dopage  $(1-x)$  en trous de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ .

Pour les forts taux de sodium ( $0.5 < x < 1$ ), la résistivité est également de type métallique [29, 46–49] avec une anisotropie marquée ( $\rho_c/\rho_{ab} \approx 600$  à  $x=0.75$  [50]). Le coefficient de Hall a une dépendance anormale en  $T$ , avec un comportement assez plat à  $T < 200$  K et l'absence de saturation à haute température [51]. Contrairement à la situation à  $x$  faible, la susceptibilité magnétique à  $x \geq 0.67$  présente un comportement type Curie-Weiss en  $\chi = C/(T + \Theta)$  avec  $\Theta \approx 100$  K, faiblement anisotrope ( $\chi_{ab} \approx 1.2\chi_c$  à  $x=0.75$ ) [29, 50]. Cette apparition de corrélations magnétiques semble se manifester également dans la chaleur spécifique : le coefficient de chaleur spécifique  $\gamma$  ( $C/T = \gamma + AT^2$  avec  $C$  la chaleur spécifique) vaut environ  $28$  mJ/mol.K<sup>2</sup> [49], soit deux fois plus qu'à  $x$  faible alors que l'on attend une moindre densité de porteurs. Une autre propriété remarquable est le pouvoir thermoélectrique  $S$  élevé de l'ordre de  $100$  à  $200$   $\mu\text{V/K}$  [2, 3, 48, 52]. Wang *et al.* [48] montrent à  $x=0.68$  que  $S$  peut être largement réduit à basse température par application d'un champ, d'où la proposition que le pouvoir thermoélectrique vienne en partie d'un

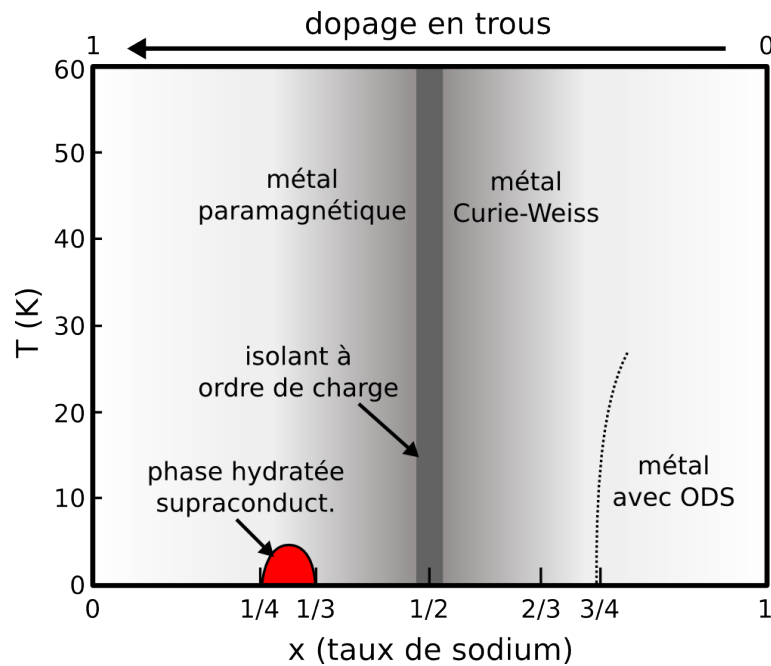


FIG. I.9 – Diagramme de phase de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  en fonction du taux de sodium, plus le domaine supraconducteur de la phase hydratée (d'après [29]).

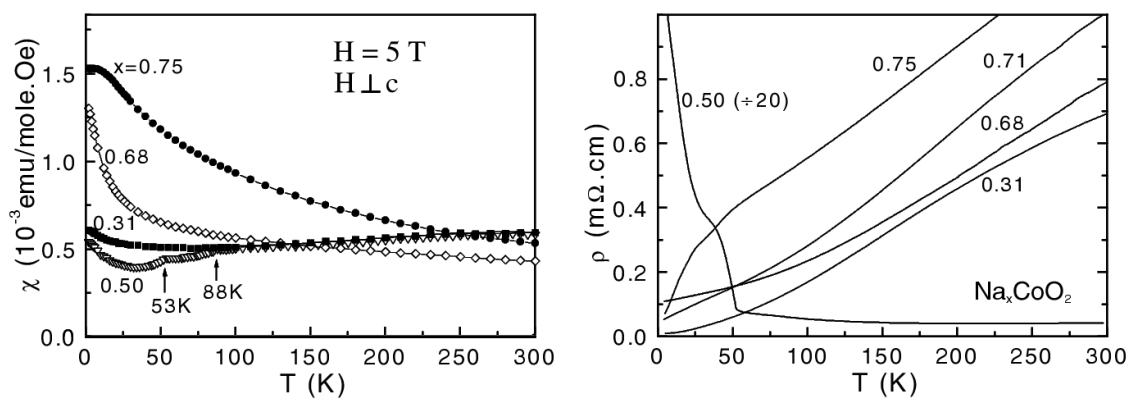


FIG. I.10 – Susceptibilité magnétique et résistivité planaire pour quelques compositions-clés (d'après [29]).

transport d'entropie de spin. À basse température, plusieurs de ces phases Curie-Weiss manifestent une transition vers un état magnétique gelé, vue par mesures de susceptibilité, résistivité et chaleur spécifique [29, 49, 53–55]. La caractérisation par  $\mu$ SR et diffusion de neutrons a montré le caractère ordonné de ces états [53, 54, 56–58], avec au final les phases  $x=0.75/0.83/0.87/0.9^6$  de températures de Néel respectives  $T_N=22/28/20/19$  K. Il est proposé un ordre antiferromagnétique de type A (couplages intraplans ferromagnétiques, couplages interplans antiferromagnétiques) pour  $x=0.75/0.83$ , tandis que la nature des ordres aux autres  $x$  n'est pas encore élucidée. Il a par ailleurs été avancé une description plus générale à partir d'ondes de densité de spin. Au moins à  $x=0.75$ , on observe aussi une transition structurale lié à l'ordre des sodiums vers  $T\approx 330$  K [34, 50, 59].

Entre les deux grands domaines du diagramme de phase, la phase  $x=0.5$  présente des propriétés spécifiques qui font d'elle un cas à part. Ainsi, elle est la seule dont la résistivité à haute température présente un comportement en  $T$  plutôt isolant, même si en valeur absolue elle reste assez proche des autres phases<sup>7</sup>, avec encore une forte anisotropie [3, 29]. Sa susceptibilité magnétique est proche de celle des phases métalliques à  $x$  faible, si ce n'est qu'à basse température on observe deux singularités à  $T_1=87$  K et  $T_2=53$  K, marquant des transitions magnétiques, également vues par des sauts de chaleur spécifique [19, 29]. La  $\mu$ SR montre qu'un état magnétique ordonné à longue distance se développe à  $T < T_1$  [58], nous y reviendrons au chapitre V. La résistivité marquant une cassure suivie d'une nette montée à  $T < T_2$ , la deuxième transition est fréquemment assimilée à une transition métal-isolant, bien que la divergence de  $\rho$  soit peu marquée. Il est proposé qu'un ordre de charge des plans  $\text{CoO}_2$  en soit la cause, comme suggéré par la présence de gaps optiques [45]. Alors qu'à  $T > T_1$  le coefficient de Hall est positif, il change de signe à  $T_1$  et croît fortement en dessous de  $T_2$  pour atteindre 250 fois sa valeur à 200 K [29]. Il y a donc changement de la nature des porteurs de charge et diminution drastique de leur densité, en accord avec le passage à l'état isolant. Le pouvoir thermoélectrique montre une évolution très similaire.

Par hydratation à  $x\approx 0.3$ , on obtient la phase supraconductrice  $\text{Na}_{\approx 1/3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . Dans l'état normal, la susceptibilité est analogue à celle de la phase non-hydratée, avec une anisotropie marquée ( $\chi_{ab}\approx 2\chi_c$ ) [60]. Le coefficient de chaleur spécifique  $\gamma\approx 17$  mJ/mol.K<sup>2</sup> [60, 61] est révélateur de corrélations importantes puisqu'il impose une masse effective sept fois supérieure à celle donnée par calcul de bandes. La résistivité est métallique et très anisotrope (rapport  $10^4$  à basse température), sans surprise vu la structure. L'état normal serait donc un liquide de Fermi fortement corrélé. Aux basses températures, la supraconductivité est observée tel que montré sur la Fig. I.11 pour des mesures de susceptibilité magnétique et de résistivité en champ nul. La température critique est d'au plus 4.7 K, et il a été suggéré l'existence d'une cloche de  $T_c=f(x)$  pour  $x=0.25-0.33$  [62], analogue à celle observée pour les cuprates. Baskaran [63] propose que ce soit un artefact lié à une compétition entre ordre de charge et supraconductivité : il faudrait s'éloigner des phases  $x=1/4$  et  $x=1/3$ , commensurables, pour que la supraconductivité puisse s'exprimer. Par ailleurs, Chen *et al.* [64] ne mesurent qu'une faible variation de  $T_c$  sur  $x=0.26-0.42$ , tandis que Lynn *et al.* [27] suggèrent une dépendance monotone en  $x$ . Enfin, il pourrait exister deux

<sup>6</sup>Nos déterminations de  $x$  (cf. fin de ce chapitre) nous amènent à  $x=0.87$  plutôt que  $x=0.82$ , valeur de la littérature, pour la phase avec  $T_N=20$  K, ainsi qu'à  $x=0.83$  plutôt que  $x=0.85$  pour la phase avec  $T_N=28$  K.

<sup>7</sup>Associé à une faible conductivité thermique à haute température [29], cette phase présente donc un excellent potentiel comme matériau thermoélectrique, de même que les phases Curie-Weiss.

phases supraconductrices [26], l'une à  $x=1/4$  et l'autre à  $x=1/3$ , sans évolution continue du dopage. La situation est donc pour le moins confuse, et la comparaison avec le diagramme de phase des cuprates peu fiable. Un facteur important dans l'apparition de la supraconductivité serait l'accroissement de la séparation entre les plans  $\text{CoO}_2$ , ce que la dépendance négative de  $T_c$  en pression [65] tend à confirmer. La présence d'eau favoriserait de plus l'écrantage du potentiel des sodiums donc une tendance éventuelle à l'ordre de charge [63], bien que le réseau de liaisons hydrogène puisse contrer cet effet [26]. Les mesures d'aimantation [4, 60, 66] indiquent qu'il s'agit d'un supraconducteur de type II avec, d'après Sakurai *et al.*,  $H_{c1}=28$  Oe, et  $H_{c2}=61$  T, et  $\xi=2.32$  nm,  $\lambda=5.68 \cdot 10^2$  nm, soit  $\kappa=244$  et des valeurs proches de celles dans les supraconducteurs à haute température critique. La nature du paramètre d'ordre reste sujette à controverse. Des mesures de chaleur spécifique indiquent la présence de lignes nodales [67], ce que la  $\mu\text{SR}$  corrobore en excluant un gap de type  $s$  sans nœuds [68]. Mesurée par RMN, la relaxation longitudinale ( $T_1^{-1}$ ) ne montre pas de pic de cohérence et varie en puissance de  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  dans l'état supraconducteur, ce qui exclut aussi la symétrie  $s$  [69]. Les résultats sur l'appariement des paires de Cooper sont encore contradictoires, avec un état singulet [70, 71] ou triplet selon  $c$  [72].

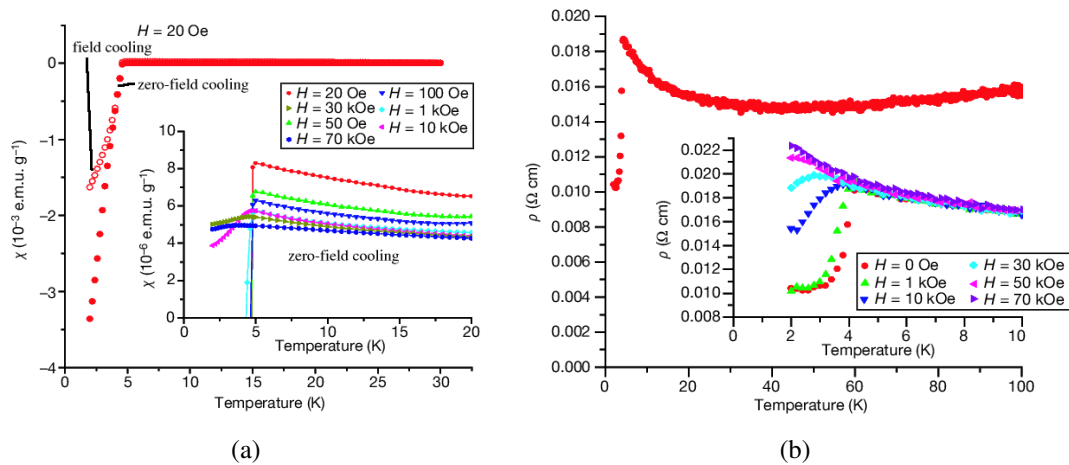


FIG. I.11 – (a) Susceptibilité magnétique et (b) résistivité en champ nul de  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  (d'après [4]). À  $T_c$ , pour un refroidissement sous champ extérieur suffisamment faible, la susceptibilité chute avec l'apparition de l'effet Meissner. De même la résistivité décroît brutalement en dessous de  $T_c$ .

### I.2.3 Problèmes et perspectives

Ce diagramme de phase soulève plusieurs questions. En particulier, la présence de corrélations magnétiques à fort taux de sodium est paradoxale. En effet, c'est dans cette zone que l'on attend le plus grand nombre de  $\text{Co}^{3+}$  non-magnétiques. A contrario, à faible  $x$ , le rôle des corrélations et l'importance du magnétisme seraient intuitivement importants, ce qui n'est pourtant pas observé. De plus, les ordres magnétiques à  $x=0.75-0.9$  présentent des températures de Néel variant de façon non-monotone avec  $x$ , tandis que les phases  $x \approx 0.7$  très similaires par ailleurs ne s'ordonnent pas à basse température. L'évolution des propriétés avec le taux de sodium est donc non triviale. Une phase particulièrement mal

comprise est la phase  $x=0.5$ , dont les propriétés n'en font pas clairement une frontière entre les deux grands domaines. Elle pourrait être une phase atypique, peut-être à cause de son ordre des Na spécifique. Si de façon générale les grandeurs mesurées (chaleur spécifique, pouvoir thermoélectrique...) reflètent très probablement la présence de corrélations fortes dans l'ensemble du diagramme de phase, les processus physiques en jeu sont encore très mal compris. Enfin la « simple » caractérisation de l'état supraconducteur, sa proximité avec la physique des cuprates supraconducteurs et le rôle éventuel joué par les corrélations magnétiques demeurent peu clairs.

## I.2.4 Apports et ouvertures spécifiques à la RMN

Nous avons mentionné ci-dessus quelques apports de la RMN dans l'étude de la phase supraconductrice, qui ne rentre pas dans le cadre de notre étude, ainsi que de la  $\mu$ SR dans l'étude du magnétisme statique à fort  $x$ . Nous reviendrons en détail sur ces dernières mesures dans le Chap. V. Dans cette section, nous reprenons les principaux résultats de RMN connus au début de cette étude (soit fin 2004), qui nous éclaireront sur les questions à aborder. Des travaux plus récents seront discutés en même temps que nos résultats. Dans l'attente du chapitre sur les techniques employées, mentionnons ici simplement que la RMN du sodium permet de sonder la susceptibilité de spin des plans cobalts, grâce à des termes magnétiques hyperfins transférés par les oxygènes. La RMN du cobalt permet elle de sonder directement le magnétisme sur site et l'état de charge du cobalt. Les deux noyaux renseignent sur les environnements locaux de charge, tandis que la mesure de leur relaxation permet l'étude des corrélations magnétiques.

Les premières études sur ces matériaux ont souffert de ce que seules des poudres non-orientées étaient disponibles, avec des phases mal caractérisées et pas toujours homogènes. Ainsi, Ray *et al.* [73] ont travaillé sur une poudre annoncée à  $x=0.5$  mais présentant une susceptibilité macroscopique type Curie-Weiss rappelant plutôt les phases à  $x\approx 0.7$  : ils y détectent deux sites Co dont l'un seulement a une susceptibilité locale type Curie-Weiss. Une séparation en  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  est postulée mais il s'agit probablement d'un mélange de phases. Pour  $x\approx 0.7$ , Gavilano *et al.* [74] mettent en évidence un changement de comportement dans la gamme  $T=230-295$  K, attribué à une mise en ordre de charge des cobalts. À  $T>295$  K, les cobalts seraient tous  $3.4+$ , puis s'ordonneraient en  $3+/4+$  à température plus basse. Les mesures de Gavilano *et al.* indiquent en fait plus probablement des effets de diffusion ionique du sodium, sur lesquels nous reviendrons au chapitre IV. Toujours à  $x\approx 0.7$ , Carretta *et al.* [75] proposent qu'en dessous de  $T^*=220-270$  K ait lieu une séparation de phases en régions métalliques d'une part (vues par RMN), isolantes et corrélées magnétiquement d'autre part (vues par RPE). Il n'est cependant pas clair que ces dernières correspondent bien à une phase de cobaltates. Carretta *et al.* confirment par contre le caractère Curie-Weiss de la susceptibilité locale dans la phase métallique, par RMN du sodium ce qui montre que le sodium est couplé aux plans Co. Il en est de même pour Ihara *et al.* [76] à  $x\approx 0.7$ , qui suggèrent aussi par RMN du sodium la présence de fluctuations ferromagnétiques à  $T<100$  K.

Des résultats plus clairs et plus fiables ont été apportés à partir de poudres orientées ou de monocristaux. Une étude comparative sur poudres a été menée par Mukhamedshin *et al.* [35] à  $x=0.66$  et  $x=0.35$ . La RMN du sodium indique des susceptibilités locales respective-



ment Curie-Weiss (comme déjà mesuré) et Pauli. Il est ainsi vérifié que ces comportements sont bien intrinsèques. À  $x=0.66$ , le spectre du sodium (cf. Fig. I.12(a)) montre la présence de trois sites Na très bien définis en terme d'environnement magnétique et de charge. Il est établi l'absence de distribution aléatoire des cobalts magnétiques (au moins deux sites cobalts sont détectés), avec parallèlement un ordre bien défini des plans Na. La mise en ordre de charge du cobalt s'étendrait de plus à trois dimensions. Un exemple d'un tel ordre est donné sur la Fig. I.12(b). Des mesures ultérieures par RMN du cobalt [36] confirment la présence d'un ordre de charge et montrent plus précisément la présence de trois sites Co, de valences évaluées à  $3+/3.3+/3.7+$  et de magnétisme croissant, si bien que l'ordre véritable est plus complexe. En revanche, à  $x=0.35$ , le spectre du sodium est bien plus distribué, ce qui trahit sans doute un désordre des plans Na. Un seul site Co est détecté que l'échantillon soit hydraté ou non [36], et l'eau aurait pour seul effet d'écranter le désordre électrostatique des plans Na.

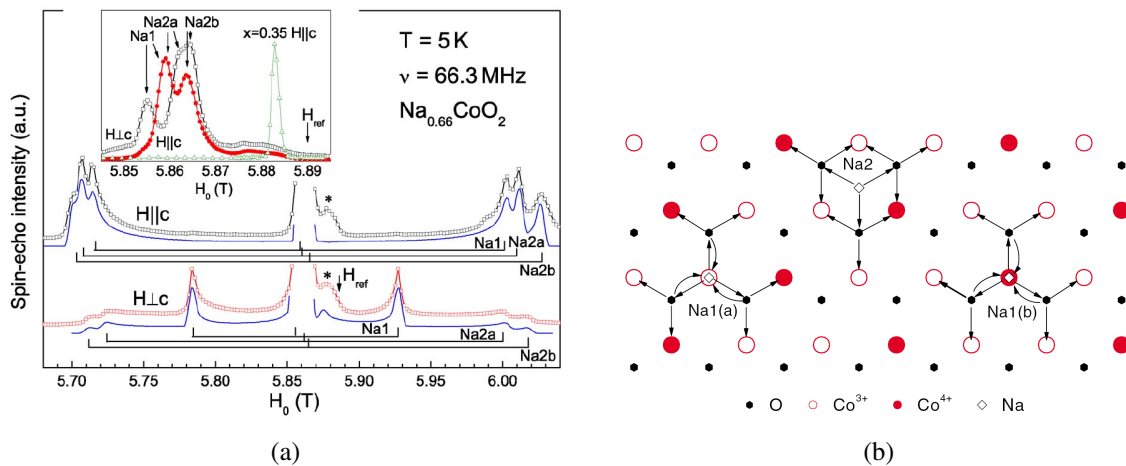


FIG. I.12 – D'après Mukhamedshin *et al.* [35] : (a) Spectre RMN du sodium à  $x=0.66$  avec orientation du champ extérieur selon  $c$  et selon  $ab$ , faisant apparaître les trois sites Na distincts. L'encart montre la raie centrale des spectres, avec également celle à  $x=0.35$ . (b) Sur la base d'un ordre de charge proposé à  $x=2/3$  [77], sites Na à envisager avec leurs couplages magnétiques hyperfins. La RMN indique un seul type de site Na1 donc le site Na1(a) est privilégié sur Na1(b) pour des raisons électrostatiques.

Sur des monocristaux à  $x=0.75/0.72/0.67/0.5$ , Ning *et al.* [78] ont mis en évidence la présence systématique d'au moins deux sites Co. Les dépendances en  $T$  de la susceptibilité locale, vue par RMN du cobalt, sont indiquées sur la Fig. I.13(a) : le comportements de la susceptibilité macroscopique est vérifié non seulement à  $x \approx 0.7$  mais aussi aux autres dopages. Une étude ultérieure par RMN de l'oxygène [79] donne un résultat similaire (cf. Fig. I.13(b)). Par similitude des dépendances en température des déplacements RMN et des taux de relaxation longitudinale, il est établi sans ambiguïté à  $x=0.72$  et  $x=0.75$  que les deux sites Co appartiennent bien à la même phase. L'un de ces sites est peu magnétique, l'autre l'est bien davantage, soit potentiellement des sites  $3+/4+$ <sup>8</sup>. À  $x=0.5$ , les deux sites

<sup>8</sup>La non-détection du site le plus magnétique à  $x=0.67$ , vu par Mukhamedshin *et al.* [36], laisse cependant planer un doute.

sont en proportion égales ce qui est favorable à un ordre de charge simple. Par contre, à  $x=1/3$  (hydraté ou non), un seul site Co bien défini est observé, soit une valence moyenne  $\approx 3.7+$  indépendamment de la présence d'eau, comme vu ultérieurement par Mukhamedshin *et al.* [36].

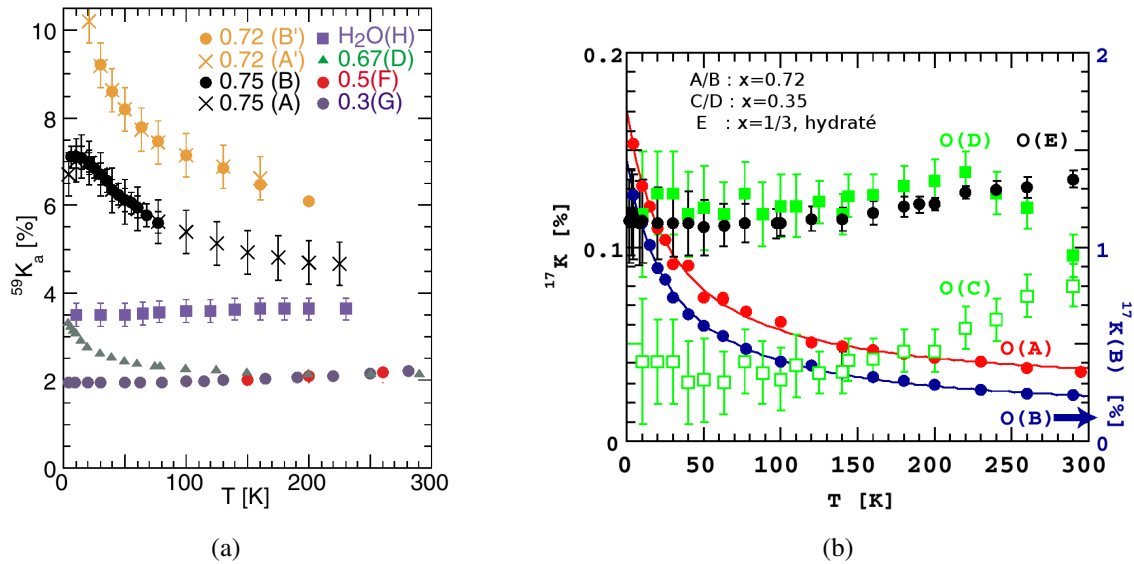


FIG. I.13 – D'après Ning *et al.* [78, 79] : (a) Dépendance en  $T$  de la composante selon  $a$  du déplacement RMN du cobalt, pour certains des sites détectés à divers dopages. Pour les sites A et A', il s'agit de la composante selon  $c$ . (b) Dépendance en  $T$  du déplacement RMN de l'oxygène (composante dans le plan).

Ning *et al.* [78, 79] ont également mesuré la relaxation longitudinale de l'oxygène et du cobalt (cf. Fig.I.14). Aux différents dopages, le comportement pour le cobalt est décroissant de l'ambiante vers  $T \approx 100$  K. Cela pourrait suggérer un effet type pseudogap, que ne verrait pas ou peu l'oxygène, peut-être par un effet de filtrage géométrique des fluctuations. Les deux noyaux indiquent par contre les mêmes tendances à basse température. Curieusement, le taux de relaxation du cobalt à  $x=0.72$  remonte à température suffisamment basse. Dans la phase hydratée supraconductrice, les fluctuations sont renforcées à la température critique, indice possible du rôle des corrélations magnétiques dans l'appariement des paires de Cooper. Ces fluctuations ne seraient pas à  $q=0$ .

Des jalons importants ont donc été posés assez tôt par RMN : la susceptibilité de spin de part et d'autre de  $x=0.5$  a été mesurée, il a été prouvé un ordre de charge des cobalts à  $x \approx 0.7$ , et le  $T_1$  a montré que des corrélations sont à prendre en compte. Par contre, à l'orée de cette étude, l'évolution de la susceptibilité entre  $x=0.5$  (presque Pauli) et  $x \approx 0.7$  (Curie-Weiss) était encore indéterminée, de même que les phases spécifiques  $x=0.5$  et  $x=1$  étaient pas ou peu caractérisées. Plus généralement, la nature précise des ordres de charge détectés était encore inconnue. En particulier, les différents états de charge et de spin du cobalt étaient mal caractérisés, avec des indices de la non-adéquation d'un simple modèle  $3+/4+$ . Le lien avec l'ordre structural des plans Na était également peu clair. L'impact de ces ordres sur le passage éventuel à l'état magnétique ordonné à longue distance était éga-



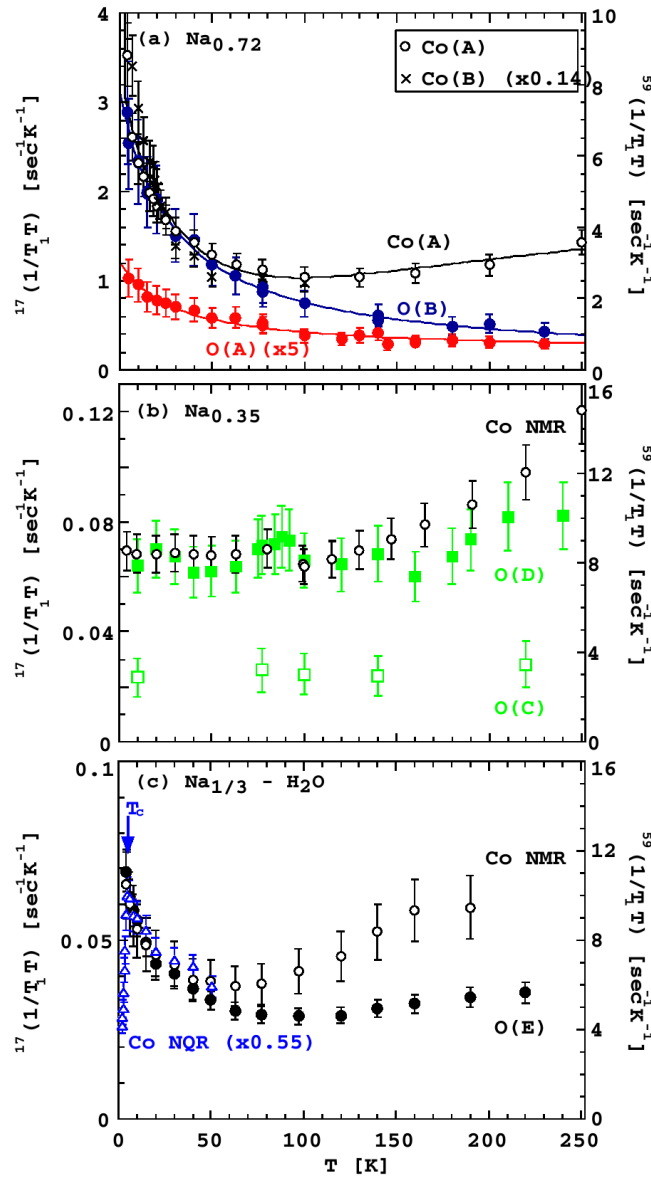


FIG. I.14 – D'après Ning *et al.* [78, 79] : Dépendance en  $T$  du terme de relaxation  $(T_1 T)^{-1}$  de l'oxygène et du cobalt à  $x=0.72$ ,  $x=0.35$  et  $x=1/3$  avec hydratation.

lement inconnu. Du côté de la dynamique de spins, la nature des corrélations était encore obscure alors qu'elle est probablement cruciale à l'explication des remarquables propriétés physiques en fonction de  $x$ . Tous ces points sont donc autant de chemins d'exploration que nous avons abordés dans notre étude.

## I.3 Structure électronique

Afin de répondre aux questions soulevées par le diagramme de phase, en particulier la supraconductivité et la présence paradoxale de magnétisme à fort taux de sodium, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont porté sur la structure électronique réelle de ces composés, au-delà de la simple image localisée d'états  $3+$  et  $4+$ . Nous verrons au cours de notre étude qu'un point mal éclairci des cobaltates est le caractère plus ou moins itinérant de leurs porteurs de charges et de spin, situation autorisée par le fait que l'on a un métal de transition  $3d$  à bande étroite. Par conséquent, il est utile de comprendre quels sont les comportements de la structure électronique auxquels on peut s'attendre. Notamment il se pose la question de savoir quelle est la nature de la surface de Fermi, par exemple si elle est susceptible de reconstruction par emboîtement, et quels sont l'importance et l'effet des corrélations électroniques. En particulier, on va avoir compétition entre énergie cinétique des électrons, telle que reflétée par la largeur de bande  $W$  ou l'amplitude du terme de saut  $t$  dans un hamiltonien type Hubbard, et énergie coulombienne sur site  $U$ . Les conséquences d'une telle compétition sont susceptibles de se manifester par exemple par un état isolant de Mott ou métallique selon le dopage, avec des effets de renormalisation de la structure de bandes. À cet égard, une technique précieuse est la photoémission résolue en angle (ARPES), puisqu'elle permet de suivre en fonction de  $x$  l'évolution de la structure de bandes et plus particulièrement de la surface de Fermi.

### I.3.1 Approche de bandes sans corrélations

Le premier calcul de bandes dans les cobaltates a été effectué par Singh [38] pour la phase  $x=0.5$ , avec des ions sodium désordonnés (ce dont on sait maintenant que ce n'est pas le cas en général), dans une approche LDA (« Local Density Approximation ») donc ne prenant pas en compte les corrélations électroniques. La Fig. I.15(a) indique la densité d'état calculée, qui comporte une nette séparation entre bandes  $2p$  de l'oxygène et bandes  $t_{2g}$  et  $e_g$  du cobalt. En particulier, le cobalt est le contributeur quasi-exclusif à la bande  $t_{2g}$ , a priori la seule des bandes  $3d$  qui nous intéresse dans la mesure où c'est la seule non-vide, avec une séparation interbandes élevée de 2.5 eV. Elle serait donc la seule à jouer un rôle dans les propriétés de basse énergie.

Nous pouvons donc nous concentrer sur la bande  $t_{2g}$ , représentée sur la Fig. I.15(b). Les sous-bandes  $e'_g$  sont pour l'essentiel plus bas que la sous-bande  $a_{1g}$ , qui domine donc au niveau de Fermi. Le mélange de ces sous-bandes demeure limité. Le léger dédoublement constaté vient du fait que la maille élémentaire inclut deux plans cobalts. La surface de Fermi correspondante est donnée sur la Fig. I.16. Elle comporte une grande poche centrale hexagonale de trous de caractère principalement  $a_{1g}$ , qui forme un cylindre selon l'axe  $\Gamma-A$ , reflétant la structure quasi-2D. Sur l'axe  $\Gamma-K$ , on observe des petites poches de trous de caractère essentiellement  $e'_g$ , tandis que sur  $A-H$  ces poches sont d'origine plus mélan-

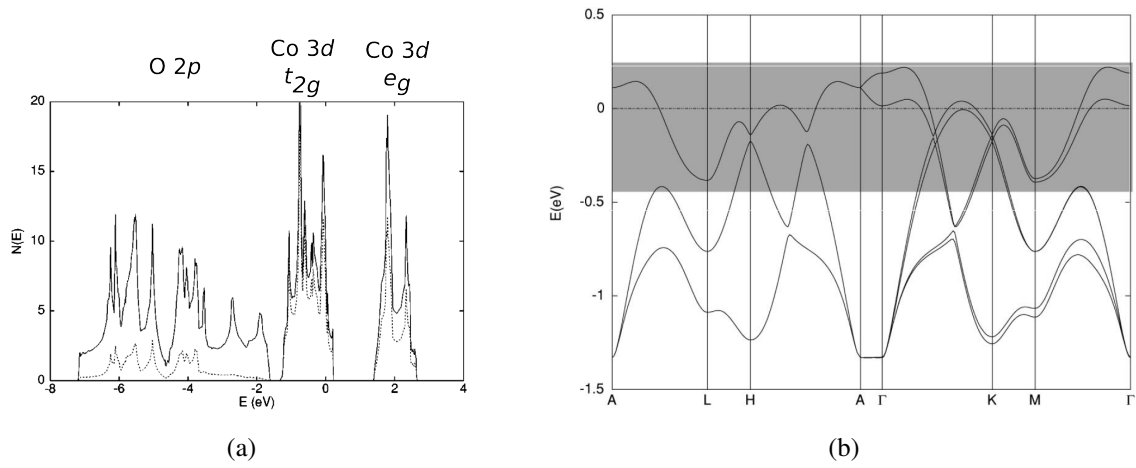


FIG. I.15 – D’après Singh [38] : **(a)** densité d’état calculée par LDA à  $x=0.5$ , avec  $E_F=0$ , sur la base de deux cobalts par maille. La contribution  $d$  du cobalt figure en pointillé, tandis que le caractère principal des bandes est indiqué en haut. **(b)** Structure des bandes  $t_{2g}$  avec en grisé la région de plus fort caractère  $a_{1g}$ .

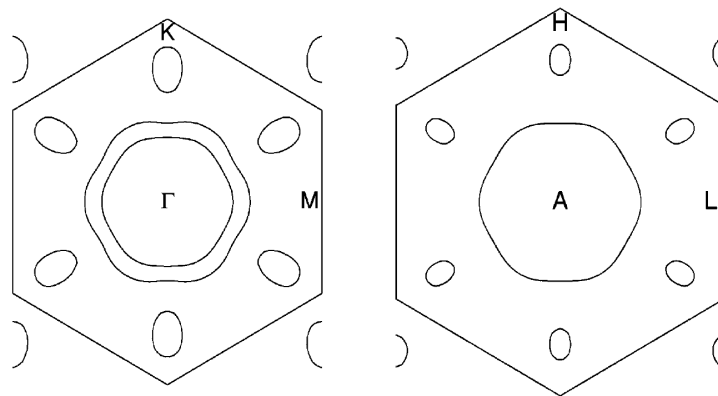


FIG. I.16 – D’après Singh [38] : surfaces de Fermi à  $k_z=0$  (gauche) et  $k_z=1/2$  (droite).

gée. Cette surface de Fermi présente une topologie propice à l’emboîtement, que ce soit selon un vecteur connectant deux faces de l’hexagone centrale ou un vecteur amenant en correspondance des petites poches diamétralement opposées. Or, la largeur de bande étant faible (environ 1.6 eV), la densité d’état au niveau de Fermi est élevée ce qui favorise les instabilités (structure, ordre de charge ou de spin). Il a été proposé à plusieurs reprises que les petites poches jouent un rôle dans l’apparition de la supraconductivité [80–83]. De plus, cette forte densité d’état va dans le sens d’une bonne métallicité, et d’une chaleur spécifique élevée sans avoir besoin d’une forte renormalisation par les interactions.

### I.3.2 Résultats de photoémission

Ces prédictions sur la surface de Fermi ont été testées par des mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) sur des phases  $x=0.6$  et  $0.7$  [84, 85], qui ont montré la seule présence de la poche centrale  $a_{1g}$ . Cela suggère donc que les bandes  $e'_g$  seraient remplies du fait d’un transfert de charge interorbitaire non décrit par l’approche LDA, c’est-à-dire que les corrélations coulombiennes modifieraient la surface de Fermi calculée.

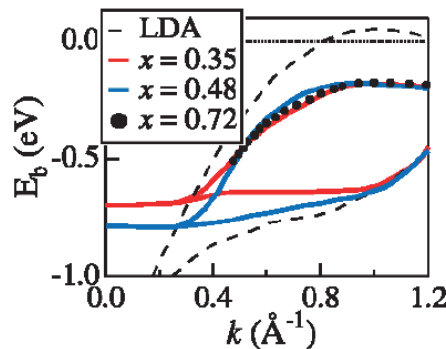


FIG. I.17 – D’après Yang *et al.* [44] : dispersion des bandes  $e'_g$  dans la direction  $\Gamma$ – $K$  à différentes compositions, comparée au résultat LDA.

Une étude systématique a été effectuée par Yang *et al.* [44] sur la gamme  $x=0.3$ – $0.72$ . Il est intéressant de descendre vers les faibles taux de sodium car la plus grande densité de trous pourrait faire réapparaître les poches  $e'_g$ . Les dispersions mesurées indiquent des largeurs de bande occupée de 0.7–0.8 eV soit environ la moitié du résultat calculé par Singh, ce qui est la manifestation de corrélations fortes. La Fig. I.17 montre la dispersion des bandes  $e'_g$  dans la direction  $\Gamma$ – $K$  aux différentes compositions explorées, comparée à celle calculée par LDA et qui franchit le niveau de Fermi. On voit qu’en fait les poches  $e'_g$  demeurent enfouies sous le niveau de Fermi, à une distance en énergie indépendante de  $x$ .

Notons toutefois qu’une étude récente de diffusion X Compton dans des phases hydratées et non-hydratées indiquerait la présence des poches  $e'_g$  au niveau de Fermi [86]. La non-cohérence avec les mesures par ARPES y est mise au compte d’effets structuraux de surface et de la non-préservation de l’ordre Na. Compte tenu de l’importance éventuelle de ces poches pour expliquer la supraconductivité, et de leur contribution à la densité d’état

totale, la confirmation ou non de ce nouveau résultat est clairement une priorité. Nous nous en tiendrons pour la suite au résultat de l'ARPES, vérifié à plusieurs reprises.

### I.3.3 Effet des corrélations

Les mesures de photoémission semblent donc imposer l'introduction de corrélations. Il est cependant possible de détruire les poches  $e'_g$  sans y recourir. Ainsi, Singh et Kasinathan [87] montrent que le désordre des plans sodium peut suffire dans une approche LDA à  $x=2/3$ . Ils établissent de plus que les variations du potentiel dû aux sodiums entraînent la localisation des porteurs  $e'_g$ , au moins à fort  $x$ . Cela signifie que même si les petites poches émergent légèrement au-dessus du niveau de Fermi, les mesures de conductivité seraient dominées par la poche centrale. Dans le cas particulier du supraconducteur, l'écrantage du désordre des sodiums par les plans H<sub>2</sub>O pourrait dans ce cas entraîner la réapparition des petites poches. Mais d'autres éléments suggèrent fortement de prendre en compte les corrélations :

- Les bandes  $t_{2g}$  et  $e_g$  calculées par Singh [38] sont étroites puisque de largeur respectives 1.6 et 1.2 eV. On peut donc s'attendre à une répulsion coulombienne sur site plus élevée que la largeur de bande  $W$ . Chainani *et al.* [88] mesurent ainsi  $U_{dd}=3-5.5$  eV par photoémission dans la phase supraconductrice, ce qui laisse présager d'importantes conséquences des corrélations.
- Dans une étude ultérieure [89] (voir aussi [90]), toujours dans l'approximation LDA, Singh montre que ses résultats à  $x=0.5$  ci-dessus peuvent être étendus à  $x=0.3$  et  $x=0.7$ . Pour  $x=0.3-0.7$ , il trouve un fondamental faiblement ferromagnétique itinérant, en compétition avec un état antiferromagnétique comparable mais moins stable. Pour des phases à  $x=0.35$  et  $x=0.5$  avec une maille étirée comme si hydratée<sup>9</sup>, un fondamental ferromagnétique similaire est trouvé. Or ces états magnétiques ne sont pas vus expérimentalement, du moins à  $x=0.3$  (la situation à  $x=0.5$  et  $x=0.7$  fait intervenir de plus le problème de l'ordre des sodiums). Compte tenu du fait que la LDA ne restitue pas les aspects localisés du magnétisme issus des corrélations, Singh est amené à proposer l'existence d'importantes fluctuations quantiques à caractère ferromagnétique. Ces dernières pourraient indiquer l'état triplet dans la phase supraconductrice.
- Expérimentalement, la suppression du fort pouvoir thermoélectrique  $S$  par application d'un champ est incompatible avec une approche de bande classique si l'origine de  $S$  est le transport d'entropie de spin [48]. Les propriétés présentées lors de la discussion du diagramme de phase (chaleur spécifique notamment) vont même dans le sens net de corrélations fortes (cf. plus bas).

Une première introduction des corrélations peut se faire par une approche LDA+U. Ainsi, à tout dopage, Zhang *et al.* [92] montrent que l'ajout des corrélations à l'approche LSDA (Local Spin Density Approximation) entraîne la disparition des petites poches. Lee *et al.* [90] proposent que les corrélations ne jouent vraiment qu'à  $x>0.5$ , en accord avec le coefficient de chaleur spécifique  $\gamma$  élevé et le magnétisme marqué, supposé d'origine localisé. À  $x<0.5$ , il y aurait passage d'un régime à une bande ( $a_{1g}$ ) vers un régime à

<sup>9</sup>Une étude ultérieure de Johannes et Singh [91] indique l'absence d'effet de l'eau sur la structure électronique.

trois bandes ( $a_{1g}+e'_g$ ), avec un terme coulombien effectif plus faible d'où des corrélations moindres. C'est en opposition avec le calcul LDA [38, 89], qui dans les phases non-hydratées indique que le haut de la bande  $t_{2g}$  est de caractère largement  $a_{1g}$ , privilégiant l'approche à une bande. Expérimentalement, c'est d'ailleurs ce qu'indiquent des mesures d'absorption X pour  $x=0.4-0.75$ , avec des excitations de basse énergie issues d'états essentiellement  $a_{1g}$  [39, 40]. Dans les phases hydratées, le calcul LDA est différent et rejoint les conclusions d'un calcul ab-initio prenant en compte de fortes corrélations : Landron et Lepetit [93] trouvent des termes de saut sur les premiers voisins comparables à l'éclatement de la bande  $t_{2g}$ , d'où la meilleure adéquation d'un modèle à trois bandes.

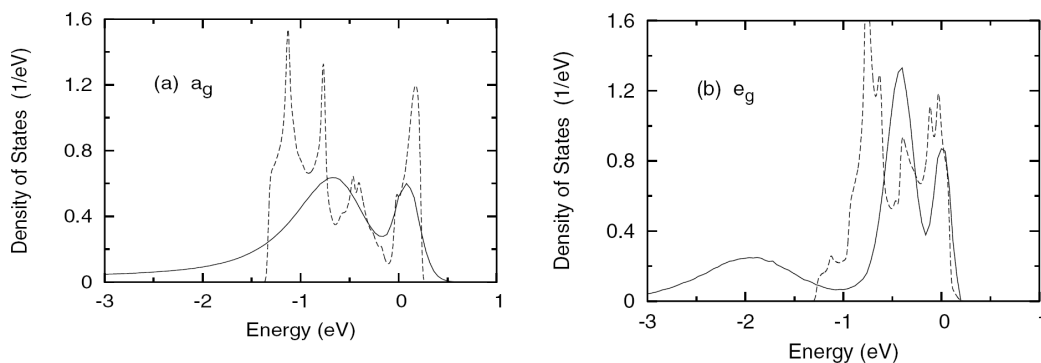


FIG. I.18 – D'après Ishida . *et al.* [94] : spectres de quasiparticules à  $x=0.3$  pour les sous-bandes  $a_{1g}$  et  $e'_g$ .  $E_F$  est fixé à 0. Les lignes hachurées/pleines indiquent le calcul par LDA/DMFT, avec  $U=3$  eV,  $J=0.8$  eV et  $T=770$  K.

Cette question du nombre de bandes à prendre en compte n'est pas anodine. Il a ainsi été montré que les interactions pouvaient jouer en faveur des poches  $e'_g$ . Ishida *et al.* [94] proposent que  $U$  et la largeur de bande à un électron sont susceptibles d'être comparables dans les cobaltates, si bien que les corrélations ont alors une importante composante dynamique que ne restitue pas l'approche LDA+U. Ils intègrent donc ces fluctuations par un calcul de champ moyen dynamique (DMFT), afin de voir leur effet éventuel par transfert de charge interorbitaire. En effet, dans une approche multibande, les corrélations dynamiques entraînent des transferts de poids spectral qui ont une dépendance orbitaire, avec la possibilité de redistribuer les charges entre orbitales de valence, via l'hybridation et des interactions coulombiennes interbandes. Ainsi, vers  $x=0.3$ , il est constaté, par rapport au calcul LDA, un déplacement de charge de  $e'_g$  vers  $a_{1g}$ . Cela correspond aux transferts de poids spectraux de la Fig. I.18, qui montrent la stabilisation des poches  $e'_g$  et la réduction légère de la poche  $a_{1g}$ . Ils obtiennent par contre un resserrement de la bande  $t_{2g}$  assez comparable à celui vu par ARPES. L'approche multibandes est également invoquée par Koshibae *et al.* [37, 95], pour qui ces systèmes exhibent en fait une superposition de réseaux kagomé métalliques (voir aussi [96]). Le degré de liberté orbitaire correspondant est mis en relation avec le fort pouvoir thermoélectrique.

Au-delà de l'approche LDA+U, il est souhaitable de prendre explicitement en compte de fortes corrélations au vu des résultats expérimentaux (chaleur spécifique, pouvoir thermoélectrique, mesures d'optique...). Zhou *et al.* [97], dans un modèle de Hubbard multi-

bande et dans l'approximation de Gutzwiller de couplage fort, montrent que les poches  $e'_g$  sont repoussées sous le niveau de Fermi et que la dispersion des bandes est renormalisée d'un facteur deux à trois, en assez bon accord avec les mesures d'ARPES (cf. Fig. I.19). Afin de tenir compte de la covalence de ces systèmes (cf. section suivante), Bourgeois *et al.* [98] ont évalué un modèle multibande partant d'amas  $\text{CoO}_6$ . Ils obtiennent un résultat comparable à celui de Zhou *et al.*. Dans le cadre de modèles  $t$ - $J$ , l'état RVB supraconducteur a été fréquemment obtenu [77, 99–101]. Kumar et Shastry [99, 100] établissent la compétition éventuelle de cet état avec un ordre ferromagnétique. La supraconductivité apparaîtrait grâce à la frustration simultanée de la cinétique des porteurs et de l'échange. Une explication similaire est avancée par Motrunich et Lee [77]. Par ajout d'un terme  $V$  de répulsion forte avec les premiers voisins, ils établissent l'existence d'un liquide de Fermi renormalisé, avec une tendance à l'ordre de charge. Avec  $J \neq 0$ , l'état supraconducteur peut alors être obtenu à  $x=1/3$  car c'est à ce dopage que la renormalisation est maximale, surtout s'il y a ordre de charge : la frustration de saut des porteurs est maximale. Cela expliquerait la petite zone expérimentale de dopage pour laquelle il y a supraconductivité. Wang *et al.* [101] suggèrent également l'existence d'un domaine de dopage adéquat en-deçà duquel ( $x \rightarrow 0$ ) le système tend vers l'antiferromagnétisme.  $J$  est estimé à 12–24 meV, soit un ordre de grandeur inférieur à celui des cuprates. L'état supraconducteur  $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$  trouvé brisant la symétrie de renversement par le temps, un moment orbital non-nul devrait être détectable. Cependant, par des mesures de  $\mu\text{SR}$ , Higemoto *et al.* [102] ne détectent rien. Par ailleurs, un nombre important d'études basées sur des modèles à une bande [80, 103], plusieurs bandes [81, 104, 105] ou fortement corrélés type  $t$ - $J$  [106], vont plutôt dans le sens d'un état triplet de symétrie  $p$  ou  $f$ . Une meilleure compréhension des expériences est nécessaire afin de conclure.

## I.4 Synthèse et mesure du dopage dans notre étude

Dans cette section, nous donnons un résumé des méthodes de synthèse des échantillons étudiés et abordons le problème de la mesure du taux de sodium. Ce travail de synthèse et la caractérisation structurale correspondante ont été intégralement effectués par G. Collin, N. Blanchard et D. Colson.

### I.4.1 Méthodes de synthèse

Tous les échantillons étudiés sont des poudres obtenues par voie solide. Les conditions expérimentales sont fixées par le principe général selon lequel la température et l'atmosphère fixent le degré d'oxydation du cobalt donc  $x$ . Pour des échantillons de réseau moyen hexagonal (« phases à deux couches »), les voies de synthèse sont les suivantes :

- **Synthèse directe de  $x \approx 0.7$ – $0.78$**  : un mélange de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est porté à  $850^\circ\text{C}$ , typiquement pendant  $2 \times 1$  jour, sous air ou  $\text{O}_2$ . Le produit de la réaction est alors refroidi brutalement sans quoi il y a altération aux températures intermédiaires.
- **Désintercalation en solution** : le sodium peut être largement extrait ( $x \leq 0.5$ ) d'une phase à  $x \approx 0.7$  par action de  $\text{Br}_2$  concentré ( $\approx 40\text{N}$ ) dans l'acétonitrile sur une durée de quelques heures à quelques jours. Avec une solution d'hypochlorite concentré, agissant quelques jours, on obtient de façon fiable  $x=0.5$ . Une désintercalation plus douce est obtenue par action de  $\text{I}_2$ .



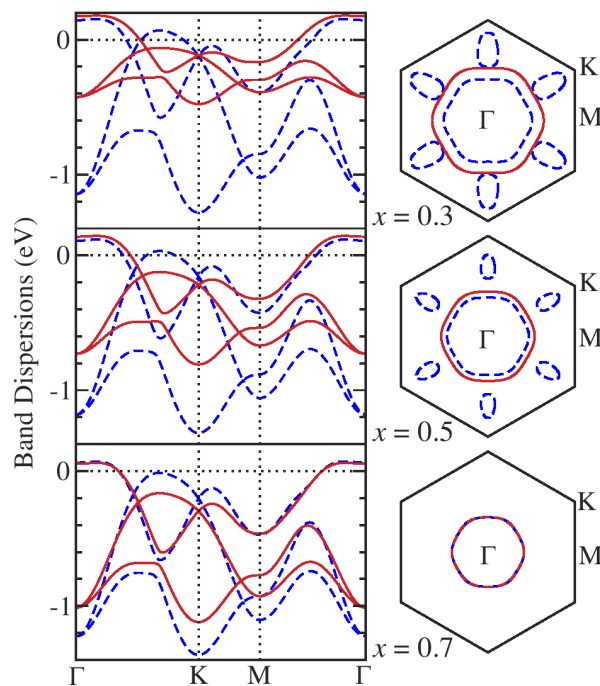


FIG. I.19 – D’après Zhou *et al.* [97] : dispersion de bandes et surfaces de Fermi dans la limite de couplage fort (lignes continues), comparée au cas sans interactions (lignes hachurées).

- **Désintercalation douce métastable** : lors d’un recuit à  $T \approx 300^\circ\text{C}$ , le sodium est extrait des grains. Il reste cependant aux joints de grain ou en surface, sous forme non-cristalline. Un recuit à  $850^\circ\text{C}$  redonne d’ailleurs  $x \approx 0.7$ .
- **Recuit d’un mélange** : on peut faire le recuit d’un mélange des phases  $x=0.5$  et  $x \approx 0.7$ , obtenues ci-dessus, pour obtenir des taux de sodium intermédiaires. Il faut travailler (sous  $\text{O}_2$ ) entre  $180^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  au plus, d’où des réactions lentes étalées sur quelques semaines.

Pour des échantillons de type « trois couches », nous avons de façon similaire :

- **Synthèse directe de  $x=1$**  : un mélange de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ <sup>10</sup> est porté à  $700^\circ\text{C}$  pendant 10 h sous azote (ou argon).
- **Synthèse directe de  $x \approx 0.8$ – $0.9$**  : on travaille à  $550$ – $600^\circ\text{C}$  sous azote.
- **Synthèse directe de  $x \approx 0.6$**  : on travaille à  $550^\circ\text{C}$  sous oxygène.
- **Désintercalation en solution** : par action d’une solution d’hypochlorite sur  $x=1$ , on obtient  $x=0.5$ . Le recuit d’un mélange peut éventuellement être fait ensuite.

Un danger avec les poudres, par rapport aux monocristaux, est que toute diffusion du sodium vers la surface des grains aura un effet drastique. Shu *et al.* [46] mesurent ainsi, sur un monocristal nominale à  $x=0.88$ , un gradient de diffusion s’étendant sur 50 microns de profondeur avec un taux  $x=0.3$  en surface du cristal. Il s’agit cependant d’un échantillon laissé à l’air ambiant sous 55% d’humidité pendant plus de deux ans : l’humidité

<sup>10</sup>On utilise  $\text{Na}_2\text{O}_2$  car  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ne se décompose qu’au dessus de  $800^\circ\text{C}$ .



favorise l'extraction du sodium par formation de NaOH en surface. Nous n'avons jamais rien observé de tel (NaOH est blanc alors que nos poudres sont noires), dans la mesure où nos échantillons sont conservés sous atmosphère déshydratée ou à basse température, et fréquemment piégés dans une résine peu perméable.

Notons que de nombreuses études ont été effectuées sur monocristaux [60, 64, 107], ce qui permet notamment d'étudier facilement l'anisotropie des propriétés. Par contre, le contrôle du taux sodium est plus délicat lors d'opérations de désintercalation, de même que l'hydratation est très difficile. À partir d'un matériau déjà synthétisé, il est possible par électrochimie de contrôler finement l'extraction du sodium, avec un bon équilibre thermodynamique. Delmas *et al.* [108] observent ainsi des cycles électrochimiques réversibles sur de larges domaines de composition. La condition limitante à l'extension en  $x$  de ces domaines est l'existence de seuils nécessitant de briser des liaisons Co–O, ce qui n'est pas possible à température ambiante. Partant d'une phase donnée on a donc accès à une gamme de phases voisines, séparées par des plateaux de potentiel correspondant à des domaines biphasés. À titre d'exhaustivité, mentionnons la synthèse de films minces par épitaxie [109–111], qui ouvre un nouveau champ d'investigation.

## I.4.2 Détermination de $x$

Même en contrôlant bien les conditions de synthèse, rien ne garantit que l'on obtienne bien la phase voulue, un résultat fréquent étant un mélange de phases : cela vient de ce que les phases sont définies sur de petits domaines parfois très voisins, par exemple  $x=0.71$  et  $x=0.72$ . La pureté est généralement bien contrôlée par rayons X, avec dans notre cas une précision accrue lors des mesures expérimentales puisque nous utilisons des techniques de sonde locale,  $\mu$ SR et RMN, différenciant bien les phases d'un mélange (cf. chapitre II et résultats expérimentaux).

Il reste néanmoins à établir de façon fiable le taux de sodium de la phase synthétisée. Pour une mesure directe, on peut utiliser un affinement structural [16], la micro-analyse par électrons [46] ou plus fréquemment l'ICP-AES (« inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy and atomic absorption spectroscopy ») [15, 28, 29, 53, 57] qui donne une précision absolue de l'ordre de  $\pm 0.02$  sur  $x$ . C'est à partir de ces déterminations que peuvent être étudiées les variations des paramètres cristallins en fonction de  $x$ . C'est ainsi qu'a été mise en évidence la relation assez linéaire entre  $c$  et  $x$ , déjà suggérée sur la Fig. I.4. La Fig. I.20, établie par C. de Vaulx [112], rassemble un grand nombre de déterminations au moins partiellement indépendantes. L'accord général entre mesures est bon, si bien qu'à partir de la mesure de  $c$ , nous pouvons déjà nous situer avec fiabilité par rapport aux phases les mieux connues ( $x=0.35$ ,  $x=0.5$ ,  $x=0.67\dots$ ), même s'il s'agit d'une phase inconnue (sauf cas pathologique où  $c$  n'aurait pas la réponse en  $x$  constatée jusqu'ici). Pour les phases de cette étude ( $x=1$  et  $x=0.44$ – $0.87$ ), représentées schématiquement par des zones rectangulaires sur la Fig. I.20, deux cas se sont alors présentés :

- Aucun affinement n'est nécessaire pour  $x=1$ , puisque saturé en sodium. Tout au plus peut-on craindre quelques lacunes.
- Pour  $x=0.44$ – $0.87$ , nous souhaitons affiner la valeur de  $x$ . Or, il existe dans ces phases des modulations structurales dépendantes de  $x$  (nous en donnerons un exemple précis au chapitre IV). Cette dépendance en  $x$  étant élevée devant la précision de la détermi-

nation cristallographique de la modulation, nous avons une excellente précision *relative* sur  $x$ , voire absolue si la modélisation de la modulation est suffisamment fiable<sup>11</sup>. Par exemple, pour  $x=0.5$  et  $x=0.55$ , le rapport des paramètres  $c$  est 11.13/11.07, bien plus faible que le rapport des vecteurs de modulations  $q(b^*)$  qui vaut 0.45/0.5. Cette technique nous amène par ailleurs, par comparaison avec d'autres phases, à réévaluer à  $x=0.87$  le taux de sodium de la phase s'ordonnant magnétiquement à 20 K, contre  $x=0.82$  habituellement [53, 57, 113]. Au-delà de la valeur exacte du dopage des nombreuses phases, il est crucial que l'ordre en  $x$  de ces différentes phases soit correctement établi.

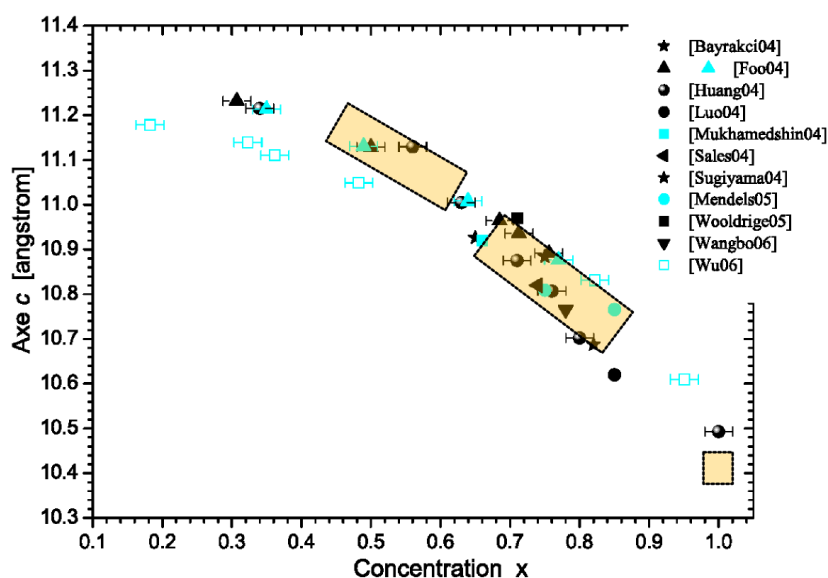


FIG. I.20 – D'après de Vault [112] : relation entre  $c$  et  $x$  à partir de [15, 29, 35, 50, 53, 54, 58, 114–117]. En noir/bleu clair figurent respectivement des études sur monocristaux/poudres. Les échantillons de notre étude sont compris dans les trois zones rectangulaires indiquées.

**Stoéchiométrie** Dans la détermination structurale (affinement de Rietveld), il est fréquent de devoir bloquer certains paramètres tels l'occupation des sites. D'après Fouassier *et al.* [1], les phases  $\gamma$  seraient pourtant susceptibles de présenter un excès formulaire d'oxygène allant jusqu'à environ 0.1 pour  $x \approx 0.7$  synthétisé sous pression d'oxygène de 1 bar, avec résorption sous pression réduite. Cela correspondrait à des lacunes Co, avec une forte variation du paramètre  $c$  :  $c$  passerait de 10.82(3) Å ( $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ ) à 10.88(3) Å ( $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ ), soit la variation parfois constatée entre échantillons de sources différentes à même  $x$ . À l'extrémité  $x=0$  du diagramme de phase, Tarascon *et al.* [24] ainsi que Venkatraman et Manthiram [25] soulignent la présence de lacunes d'oxygènes (jusqu'à 0.1–0.2), structurellement moins étonnantes que celles de cobalt. Des mesures récentes de Williams *et al.* [118] suggèrent par contre qu'à  $x=0.5$  il n'y ait aucune non-stoéchiométrie

<sup>11</sup>Dans le cas contraire, la précision absolue demeure dépendante de la fiabilité de la relation entre  $c$  et  $x$ .

de l'oxygène. Cette question de la stœchiométrie n'est donc pas complètement résolue. Or elle est susceptible d'introduire une erreur sur la détermination de  $x$ , si cette dernière est faite sur la base de la relation entre  $c$  et  $x$ . De plus, même si  $x$  est correctement établi par un autre moyen, le dopage peut être différent de celui attendu si les lacunes sont nombreuses.



# Chapitre II

## Techniques expérimentales

Dans le cadre de cette thèse, nous avons recouru à trois techniques expérimentales, à savoir la magnétométrie par SQUID, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la résonance de spins de muons ( $\mu$ SR). Ces trois sondes du magnétisme sont très sensibles, mais là où le SQUID ne permet qu'une mesure macroscopique, donc potentiellement ambiguë quant à la présence ou non de mélanges de phases ou d'impuretés, la RMN et la  $\mu$ SR présentent le grand atout d'être des sondes locales. Elles permettent donc l'étude à l'échelle atomique des diverses contributions au magnétisme. Elles permettent de plus de sonder la dynamique du système, et, pour la RMN, l'environnement de charge des sites atomiques. Nous nous concentrerons dans ce chapitre sur ces deux techniques, et renvoyons le lecteur à [119] pour un exposé exhaustif sur le SQUID. Nous présenterons la RMN et la  $\mu$ SR sur le principe, ainsi que sur le plan des avantages et inconvénients intrinsèques, notamment dans le cadre de l'étude des cobaltates.

### II.1 Résonance magnétique nucléaire

La principale technique expérimentale utilisée dans cette étude est la résonance magnétique nucléaire (RMN). C'est une technique particulièrement intéressante car elle permet d'obtenir de riches informations à l'échelle atomique. En effet c'est une technique de sonde locale, car elle explore l'environnement immédiat d'un spin nucléaire, sur une échelle allant de l'atome où se situe le noyau observé jusqu'à quelques dizaines de liaisons atomiques, qui plus est en volume. Or la sensibilité de cette sonde est excellente, car sa capacité à mesurer des variations relatives de  $10^{-8}$  en fréquence de résonance du spin est fréquemment suffisante pour sonder une variété de couplages du spin nucléaire avec son environnement. Ces effets restent raisonnablement facile d'analyse et d'interprétation car ils sont en général suffisamment faibles pour être traités en perturbation de l'hamiltonien Zeeman correspondant au fort champ statique appliqué. On obtient ainsi un éventail d'informations statiques (contributions hyperfines magnétiques et éventuellement quadrupolaire électrique) et dynamiques (relaxation par échange d'énergie dans le système de spins nucléaires ou vers l'extérieur). On pourra utilement se reporter à [120] pour une introduction, ainsi qu'à [121–123] pour des détails sur la théorie et les aspects expérimentaux.

Notons enfin que la RMN, découverte en 1946 par Purcell, Torrey et Pound, et indépendamment par Bloch, Hansen et Packard, est une technique qui continue de se développer

grâce à l'amélioration continue des performances des bobines supraconductrices nécessaires à la création d'un champ magnétique suffisant et grâce aux progrès de l'électronique radiofréquence et de l'informatique (traitement lourd de l'information). Elle est ainsi de plus en plus finement utilisée en physique (matière condensée : cristaux, polymères...), chimie et biologie (structure moléculaire, dynamique des réarrangements...), mais aussi dans des applications telles que l'imagerie médicale (l'IRM, non-invasive et non-destructrice), la caractérisation géologique in-situ des sites d'hydrocarbures et le contrôle de processus industriel.

Nous aborderons la RMN selon deux angles différents, l'un quantique l'autre classique. Le premier sera plus naturel pour introduire la physique de base du phénomène et notamment l'effet de l'environnement. Nous nous placerons ensuite dans le second, qui nous permettra d'introduire simplement les phénomènes de relaxation et la manipulation des spins par radiofréquence. Enfin nous concluerons sur les aspects expérimentaux concrets, avec des points plus spécifiques à notre étude.

### II.1.1 Principe de base et effets de l'environnement

Selon la parité de son nombre atomique  $Z$  et de son nombre de masse  $A$ , un noyau atomique est susceptible de présenter un spin  $I$  non-nul, de valeur entière ou demi-entière. Sa composante  $I_z$  selon l'axe de quantification du système peut alors prendre  $2I+1$  valeurs comprises entre  $-I$  et  $+I$ . Considérons le cas d'un noyau de spin  $I$  non-nul, présentant donc au moins deux niveaux nucléaires de spin. Alors ce noyau présente un moment magnétique  $\mathbf{m} = \gamma_n \hbar \mathbf{I}$  où  $\gamma_n$  est le facteur gyromagnétique du noyau considéré. Placé dans un champ magnétique statique  $\mathbf{H}_0$  fixant l'axe de quantification  $z$ , le spin nucléaire sera donc décrit par l'hamiltonien suivant :

$$H_{Zeeman} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma_n \hbar I_z H_0 \quad (\text{II.1})$$

On constate donc qu'un champ magnétique non-nul provoque la levée totale de la dégénérescence des niveaux nucléaires de spin en  $2I+1$  niveaux Zeeman, avec les valeurs propres :

$$E_m = -\gamma_n \hbar m_I H_0 = -m_I \hbar \omega_0 \quad \text{avec } m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (\text{II.2})$$

Des transitions entre ces niveaux, selon la règle de sélection  $\Delta m_I = \pm 1$ , peuvent être induites par irradiation radiofréquence à la résonance  $\omega_0 = \gamma_n H_0$ . Il y a donc basculement de l'aimantation moyenne par rapport à l'axe du champ  $H_0$ , ce qui rend non-nulles les composantes moyennes  $\langle I_x \rangle$  et  $\langle I_y \rangle$ . Celles-ci se mettent alors à précesser autour de  $\mathbf{H}_0$  à la pulsation de Larmor  $\omega_0$ . Nous reviendrons sur ce point dans la prochaine section (« approche classique »).

Nous venons de voir que les niveaux nucléaires de spin sont séparés par une énergie  $\hbar \omega_0 = \hbar \gamma H_0$  parfaitement définie. La mesure de  $\omega_0$  par RMN n'a donc en soi aucun intérêt pratique hormis l'éventuelle mesure du facteur gyromagnétique du noyau étudié. Cependant, si l'on prend en compte les divers environnements de spin et de charge vus par les noyaux, la fréquence de résonance mesurée n'est plus unique et est décrite par une distribution (*le spectre RMN*). Il existe en effet des couplages entre le spin nucléaire  $\mathbf{I}$  et son environnement, qui sont soit de nature magnétique, dans la mesure où ils reflètent le

magnétisme des électrons et noyaux environnants, soit de nature quadrupolaire par sensibilité au gradient de champ électrique. On peut ainsi mesurer localement la susceptibilité électronique de spin ainsi qu'extraire des informations sur l'environnement de charge.

### II.1.1.1 Interactions hyperfines magnétiques

Les interactions avec l'environnement électronique du noyau sont d'origine magnétique, par effet du champ extérieur  $\mathbf{H}_0$  sur les électrons. L'hamiltonien hyperfin magnétique est ainsi somme d'hamiltoniens d'interaction du noyau avec un seul électron de la forme [121] :

$$\mathcal{H} = \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \left[ \frac{\mathbf{L}}{r^3} + \left( 3 \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{S}}{r^3} \right) + \frac{8\pi}{3} \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{II.3})$$

où  $\mathbf{I}$  est le spin du noyau et  $\mathbf{S}/\mathbf{L}/\mathbf{r}$  sont le spin, le moment orbital et la position de l'électron. Explicitons ces termes :

- Le premier terme est l'interaction orbitalaire, qui a pour origine l'apparition d'une boucle de courant (rotation de l'électron) induites par  $H_0$ .
- Le deuxième terme est l'interaction dipolaire, dûe au moment magnétique de spin des électrons  $p$ ,  $d$  et  $f$ .
- Le dernier terme est l'interaction de contact, qui est reliée à une densité de spin électronique non-nulle au noyau, et est donc dûe aux électrons  $s$ .

L'ensemble de ces contributions amène à introduire la notion de champ local effectif perçu par le spin nucléaire, d'où l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{loc}}) = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot (1 + \bar{\mathcal{K}}) \cdot \mathbf{H}_0 \quad (\text{II.4})$$

où le tenseur  $\bar{\mathcal{K}}$ , d'ordre 2, est le déplacement RMN (ou déplacement de Knight dans les métaux). Nous ne faisons pas apparaître de dépendance en temps, car les fluctuations des spins électroniques sont généralement bien trop rapides à l'échelle de la RMN. Par ailleurs, nous ignorons ici un éventuel ordre magnétique qui provoquerait l'apparition d'un important champ interne additionnel, dont nous verrons l'effet dans le chapitre V.

**Déplacement de la fréquence de résonance** Le tenseur  $\bar{\mathcal{K}}$  est diagonal dans une certaine base qui dépend des propriétés intrinsèques de l'échantillon. Pour une orientation arbitraire de ce tenseur par rapport à  $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{z}$ , on a :

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar [I_x \mathcal{K}_{xz} + I_y \mathcal{K}_{yz} + I_z (1 + \mathcal{K}_{zz})] \cdot H_0 \quad (\text{II.5})$$

ce qui au premier ordre en perturbation modifie l'énergie de la résonance par un facteur  $(1 + \mathcal{K}_{zz})$  soit :

$$\nu_{rés} = \nu_0 (1 + \mathcal{K}_{zz}) \quad (\text{II.6})$$

Dans l'étude d'un monocristal, il suffira de faire pivoter le cristal pour que  $\mathcal{K}_{zz}$  « explore » tout l'ellipsoïde correspondant à un tenseur d'ordre 2. Dans notre étude nous avons toujours utilisé des poudres, cas spécifique sur lequel nous reviendrons à la section II.1.4.2.

**Expression physique de  $\bar{\mathcal{K}}$**  Les différentes contributions à ce tenseur dérivent bien entendu de celles introduites dans l'hamiltonien hyperfin magnétique II.3. Avant de les expliciter davantage, il est utile d'exprimer les termes de spin de cet hamiltonien sous la forme générique :

$$\mathcal{H}_{spin} = -g\gamma_n\hbar\bar{\mathbf{I}}\bar{\mathbf{A}}\langle\mathbf{S}\rangle = -\mathbf{m} (g\bar{\mathbf{A}}\langle\mathbf{S}\rangle) = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_{e^-} \quad (\text{II.7})$$

où  $g$  est le facteur de Landé, supposé isotrope pour simplifier, et où  $\bar{\mathbf{A}}$  est la constante hyperfine.  $\mathbf{H}_{e^-}$  est la contribution au champ local résultant au noyau. Or l'aimantation électronique  $\mathbf{m}_{e^-}$  vaut :

$$\mathbf{m}_{e^-} = g\mu_B\langle\mathbf{S}\rangle = \bar{\chi}_{spin}\mathbf{H}_0 \quad (\text{II.8})$$

où  $\bar{\chi}_{spin}$  est la susceptibilité de spin électronique. Il vient donc :

$$\mathbf{H}_{e^-} = \frac{\bar{\mathbf{A}} \bar{\chi}_{spin}}{\mu_B} \mathbf{H}_0 \quad (\text{II.9})$$

soit :

$$\bar{\mathcal{K}} = \frac{\bar{\mathbf{A}} \bar{\chi}_{spin}}{\mu_B} \quad (\text{II.10})$$

Dans ce terme de spin on a les contributions suivantes :

- **Interactions dipolaires** Les spins électroniques non-appariés des orbitales  $p$ ,  $d$  et  $f$  exercent un champ dipolaire sur le noyau. Pour les électrons du site atomique, cet effet est à intégrer sur l'ensemble de la fonction d'onde électronique correspondante. Pour des électrons sur des sites atomiques voisins, une sommation sur des dipôles ponctuels suffit généralement. Cette contribution dépend de l'orientation relative de  $\mathbf{H}_0$  et du cristal, donc est anisotrope. On la note  $K_{dip}^i$  dans la direction  $i$ .
- **Terme de contact** Ce couplage est lié à une densité de spin non-nulle dans les orbitales  $s$ , d'où la valeur non-nulle de :

$$A_{contact} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar |\Psi_s(r=0)|^2 \quad (\text{II.11})$$

Ce terme  $K_{contact}$  est donc nécessairement isotrope. En plus des électrons  $s$  sur site, il est susceptible de faire intervenir une fraction transférée d'un autre site atomique à travers des hybridations d'orbitales atomiques.

- **Polarisation de cœur** En présence de spins non-appariés dans les couches externes, les électrons  $s$  de cœur peuvent être polarisés, d'où un terme isotrope  $K_{cœur}$  agissant physiquement comme celui de contact.

Les contributions restantes sont de nature orbitale, et dûes à l'induction par  $\mathbf{H}_0$  de boucles de courant. L'orientation des orbitales par rapport à  $\mathbf{H}_0$  intervient, donc ce terme est anisotrope. On distingue :

- **Électrons de cœur**, qui contribuent toujours. On note  $K_{orb, chimique}^i$  le terme correspondant.



- **Électrons de valence.** Dans les solides, il est fréquent que le moment orbital des électrons de valence soit bloqué par le champ cristallin [120]. Cependant  $H_0$  est susceptible de restaurer partiellement ce terme par mélange de l'état fondamental avec les états excités de basse énergie. C'est le paramagnétisme de Van Vleck, indépendant de la température. On note  $K_{orb,externe}^i$  le terme correspondant.

Remarquons que les termes de spin dépendent a priori de la température à travers  $\bar{\chi}_{spin}$ . Une autre source de dépendance en température est une modification de l'arrangement orbitalaire (déformation cristalline) qui touche alors tant  $K_{orb,externe}^i$  que la constante hyperfine des termes dipolaire et de polarisation de cœur<sup>1</sup>. On pourra généralement négliger une telle dépendance, a priori bien plus faible que celle de  $\bar{\chi}_{spin}$ .

On a donc finalement dans la direction  $i$  :

$$K_i = K_{dip}^i(T) + K_{contact}(T) + K_{coeur}(T) + K_{orb,chimique}^i + K_{orb,externe}^i \quad (\text{II.12})$$

### II.1.1.2 Interactions magnétiques entre spins nucléaires

Le spin nucléaire considéré interagit également avec d'autres spins nucléaires, soit directement par couplage dipolaire, soit indirectement à travers des orbitales hybridées. Un autre couplage indirect que l'on ne détaillera pas davantage (couplage RKKY) peut avoir lieu dans les métaux via la bande de conduction. Les couplages entre noyaux résultent en une petite distribution de la fréquence de résonance, d'où la largeur intrinsèque de la raie RMN. Dans notre cas, cette distribution est cependant négligeable devant celles liées aux distributions de  $K$  et d'effets quadrupolaires électriques (cf. ci-dessous), donc la largeur des raies mesurées reflète essentiellement des effets électroniques.

Notons que les différents effets magnétiques que nous venons de voir déplacent la résonance de même façon pour toutes les transitions ( $-I \leftrightarrow -I + 1, \dots, I - 1 \leftrightarrow I$ ).

### II.1.1.3 Interaction quadrupolaire électrique

En considérant le noyau comme une distribution de charge  $\rho(\mathbf{r})$ , on a l'énergie d'interaction électrique suivante avec le potentiel  $V(\mathbf{r})$  :

$$\begin{aligned} U &= \int_{\text{noyau}} \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &\approx ZeV_{r=0} + \sum_{i=x,y,z} P_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=x,y,z} Q_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=0} \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

avec  $\mathbf{P}$  et  $\bar{\mathbf{Q}}$  les moments dipolaire et quadrupolaire électriques du noyau. Du fait de la symétrie centrale du noyau,  $\mathbf{P}$  est toujours nul, donc le noyau n'est pas sensible au champ électrique. Par contre, un noyau de spin  $I > 1/2$  ne possède pas la symétrie sphérique mais est ellipsoïdal, si bien que  $\bar{\mathbf{Q}}$  est non nul. Il est donc sensible au gradient de champ électrique  $\bar{\mathbf{V}}$  (tenseur d'ordre 2 contenant  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=0}$  pour  $i, j = x, y, z$ ) créé par le réseau

<sup>1</sup>ainsi que le terme de contact si la fraction transférée par hybridation est significative.

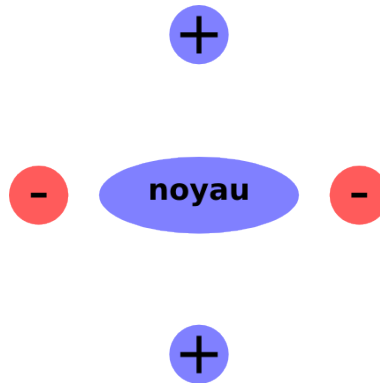


FIG. II.1 – Sensibilité au gradient de champ électrique d’un noyau non-sphérique.

ionique d’un cristal, par la présence éventuelle de porteurs de charge délocalisés ainsi que par la possible anisotropie des couches électroniques de valence autour du noyau sondé. Si ce gradient est non nul (c’est-à-dire si la symétrie est non-cubique), le noyau cherche à minimiser l’interaction électrostatique tel que schématisé sur la figure II.1.

Il est donc nécessaire d’introduire un terme supplémentaire dans l’hamiltonien d’interaction [121] :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{h\nu_Q}{2} \left( I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{6}(I_+^2 + I_-^2) \right) \quad (\text{II.14})$$

avec, en introduisant  $|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$  les valeurs propres de  $\bar{V}$ ,  $\nu_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)h}$  la fréquence quadrupolaire du noyau et  $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$  ( $0 \leq \eta \leq 1$ ) le paramètre d’asymétrie de  $\bar{V}$ .

En présence d’un champ extérieur  $\mathbf{H}_0$  tel que<sup>2</sup>  $\nu_0 \gg \nu_Q$  (avec  $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ ), l’hamiltonien quadrupolaire peut être traité en perturbation et modifie au premier ordre les niveaux Zeeman de telle sorte qu’il n’y a plus dégénérescence des transitions (voir la figure II.2 pour  $I = 3/2$  comme dans le cas du sodium). On observe donc non plus une seule raie mais  $2I$  raies espacées de  $\nu_{quadr}$ . La valeur de cette dernière dépend de l’orientation des axes propres<sup>3</sup> de  $\bar{V}$  par rapport à  $\mathbf{H}_0$ . L’amplitude des  $2I$  raies est fonction du nombre quantique  $m_I$ . Au deuxième ordre en perturbation, les raies subissent un décalage supplémentaire en  $1/\nu_0$  dont l’amplitude dépendra à nouveau de l’orientation de  $\bar{V}$  par rapport à  $\mathbf{H}_0$ . De même que pour le tenseur hyperfin magnétique, nous reviendrons à la section II.1.4.2 sur l’effet dans une poudre de la dépendance angulaire.

En l’absence de champ magnétique imposé, l’interaction entre champ électrique et moment quadrupolaire électrique suffit à lever la dégénérescence des  $2I+1$  états nucléaires de spin avec un espacement  $\nu_Q/2\nu_Q/3\nu_Q\dots$  entre raies, on parle alors de *résonance quadrupolaire nucléaire* (NQR), que nous n’aborderons pas dans cette étude.

<sup>2</sup>Ce sera toujours vrai pour nos mesures sur noyaux de cobalt et de sodium.

<sup>3</sup>A priori différents de ceux du tenseur hyperfin magnétique !

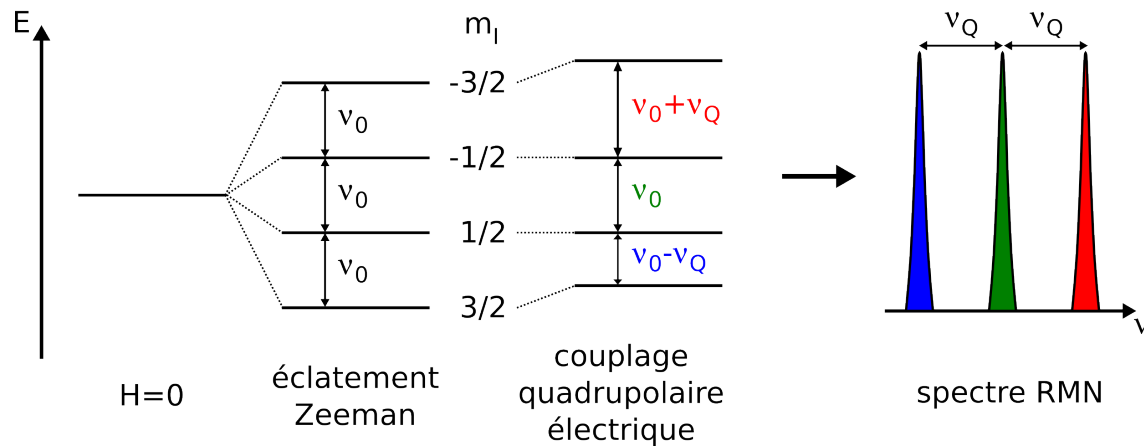


FIG. II.2 – Effet au premier ordre en perturbation du gradient de champ électrique sur un spin  $3/2$  sous champ (échelle non-respectée,  $\nu_Q \ll \nu_0$ ). L'axe principal du tenseur  $\bar{V}$  est pris parallèle à  $c$ , d'où  $\nu_{quadrup} = \nu_Q$ .

## II.1.2 Équations de Bloch et phénomènes de relaxation

Nous revenons maintenant à une représentation plus classique des spins, qui permet une présentation intuitive de l'évolution temporelle de l'aimantation moyenne en fonction de  $H_0$  et de la radiofréquence appliquée. Cela nous permettra d'introduire naturellement la notion de relaxation et sa mesure.

### II.1.2.1 Équations du mouvement des spins nucléaires

Considérons un ensemble de  $N$  noyaux atomiques de spin  $I$  non-nul dans un champ magnétique statique  $H_0$ . Chacun de ces noyaux présente un moment magnétique  $\mu = \gamma \hbar \mathbf{I}$  et l'aimantation totale vaut  $\mathbf{M} = N\mu$ . Sous l'effet du champ extérieur il s'exerce un couple, soit en appliquant le théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \wedge \gamma \mathbf{H}_0 \quad (\text{II.15})$$

Il y a donc précession de l'aimantation autour de  $\mathbf{H}_0$ , si tant est qu'elle ne soit pas déjà colinéaire à  $\mathbf{H}_0$ . Afin d'agir sur ce spin, on applique un champ radiofréquence  $\mathbf{H}_1$  dont l'action est plus commode à visualiser si l'on réécrit (II.15) dans le référentiel  $\mathcal{R}'$  tournant autour de  $\mathbf{H}_0$  à la vitesse angulaire  $\boldsymbol{\Omega} = \Omega \mathbf{k}$  ( $\mathbf{k}$  vecteur unité selon  $Oz$ ) :

$$\left( \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right)_{\mathcal{R}'} = \left( \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} - \boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{M} = \gamma \mathbf{M} \wedge (\mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\Omega}/\gamma) = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{H}_{\text{eff}} \quad (\text{II.16})$$

Pour  $\Omega = -\gamma H_0$  (pulsation de Larmor), on a donc  $\mathbf{M}$  fixe dans  $\mathcal{R}'$ . Afin de manipuler l'aimantation, on applique alors un champ  $H_1$  perpendiculaire à  $H_0$  et d'amplitude très inférieure. Ce champ est pris polarisé circulairement, c'est-à-dire qu'il tourne dans le plan  $(xOy)$  avec une pulsation  $\omega$  par rapport au référentiel du laboratoire. L'aimantation voit alors un champ effectif  $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \omega/\gamma + \mathbf{H}_1$ , autour duquel elle précesse dans le

référentiel  $\mathcal{R}'$  tournant à  $\omega$  :

$$\left( \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right)_{\mathcal{R}'} = \gamma \mathbf{M} \wedge (\mathbf{H}_0 + \omega/\gamma + \mathbf{H}_1) \quad (\text{II.17})$$

L'action de ce champ effectif sur  $\mathbf{M}$  ne sera importante (bascule de l'aimantation) que s'il tend à être perpendiculaire à  $H_0$ . Compte tenu de  $|H_1| \ll |H_0|$ , cela impose que  $\omega \approx \omega_0$ . Alors l'aimantation pourra être intégralement basculée dans le plan.

On utilise en fait un champ  $\mathbf{H}_1$  polarisé linéairement, que l'on peut décomposer en deux champs tournants avec des pulsations respectives  $\omega_0$  et  $-\omega_0$  (dans le référentiel du laboratoire). La première composante vérifie bien la condition de résonance, tandis que la deuxième en est si éloignée ( $-2\omega_0$  dans  $\mathcal{R}'$ ) qu'elle ne joue aucun rôle.

Ayant amené l'aimantation dans le plan, on peut alors la mesurer grâce à la tension induite, lors de sa précession autour de  $\mathbf{H}_0$ , dans une bobine de réception dont l'axe est orthogonal à  $\mathbf{H}_0$ . On a ainsi accès aux deux composantes de la susceptibilité nucléaire locale, celle en phase avec  $H_1$  ( $\chi'(\omega)$ ) qui nous donne la dispersion et celle en quadrature de phase avec  $H_1$  ( $\chi''(\omega)$ ) qui nous donne l'absorption. À la résonance,  $\chi'$  s'annule et  $\chi''$  est maximale (absorption de puissance).

### II.1.2.2 Processus dynamiques

Dans le raisonnement ci-dessus, l'aimantation précesse à l'infini autour du champ. Après avoir appliqué un champ radiofréquence puis l'avoir coupé, on s'attendrait pourtant à ce que l'aimantation retourne à sa valeur  $M_0$  à l'équilibre thermique. Il est donc nécessaire d'introduire des termes de relaxation pour rendre compte de cela.

Le retour à l'équilibre selon  $z$  ( $M_z = M_0$ ) implique une restitution d'énergie au réseau (les degrés de liberté autre que ceux de spin nucléaire, par exemple ceux de vibration), on parle de relaxation spin-réseau ou longitudinale. Sans ce mécanisme, la statistique de Boltzmann des niveaux Zeeman ne pourrait être restaurée. En revanche, le retour à l'équilibre selon  $x$  et  $y$  ( $M_x = M_y = 0$ ) n'implique aucun échange d'énergie entre le système de spins et le reste du système, car  $\mathbf{H}_0$  est selon  $z$ . On parle alors de relaxation spin-spin ou transversale. On s'attend donc à ce que des processus différents interviennent dans ces deux cas. On introduit donc dans l'équation II.15 les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  tels que :

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \wedge \mathbf{B})_z + \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (\text{II.18})$$

et :

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \wedge \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad \frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \wedge \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (\text{II.19})$$

Ce sont les *équations de Bloch*, dont une illustration est donnée sur la figure II.3 : après que l'aimantation a basculé dans le plan ( $xOy$ ) sous l'effet d'une impulsion de quelques microsecondes, telle que  $\gamma H_1 t = \pi/2$ , l'aimantation moyenne du système précesse librement et relaxe (FID : *free induction decay*).

Nous renvoyons à [121, 122] pour une discussion de la résolution de ces équations. Retenons simplement :

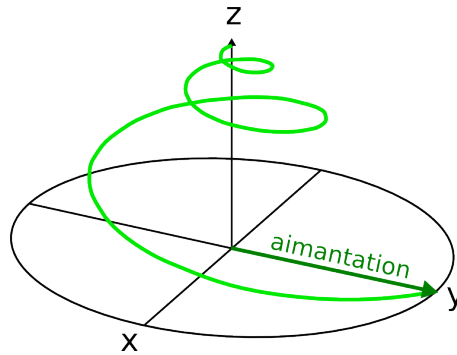


FIG. II.3 – Impulsion  $\pi/2$  : l'aimantation bascule dans le plan et précesse librement. L'effet de  $T_1$  est grandement exagéré par rapport à celui de  $T_2^*$ .

- $T_1$  va limiter le temps entre deux mesures, car il est nécessaire de laisser l'aimantation retrouver une fraction significative de sa valeur à l'équilibre avant de relancer une mesure. Cela peut être limitant dans certains cas, comme les isolants où le  $T_1$  peut facilement atteindre plusieurs heures à basse température.
- $T_2$  peut être trop court (quelques microsecondes) pour que l'acquisition du signal puisse avoir lieu.

Sur le plan de la physique du système, la mesure des temps de relaxation peut apporter de nombreuses informations. Par exemple, un  $T_1$  très faible est susceptible d'indiquer la présence proche de moments électroniques, qui induisent une forte relaxation. On peut également espérer caractériser la dynamique moléculaire dans certains systèmes comme les cristaux moléculaires.

**Origine de la relaxation longitudinale** La RMN étant une technique de basses fréquences, on peut négliger l'émission spontanée comme processus de rétablissement de la statistique de Boltzmann. En effet, le processus de fluorescence varie en puissance cubique de la fréquence, donc est ici très faible. Il faut qu'il y ait émission stimulée, ce qui nécessite des champs fluctuants à la fréquence de Larmor.

On peut montrer que  $T_1$  va sonder les fluctuations magnétiques à  $\omega_0$  perpendiculaires au champ appliqué, en intégrant sur tous les vecteurs d'onde pour lesquels la constante hyperfine magnétique  $A_{\perp}(\mathbf{q})$  est non-nulle<sup>4</sup>. Le théorème de fluctuation-dissipation permet alors de le relier à la susceptibilité de spin du système et on obtient [124] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{\mu_B^2} k_B T \sum_{\mathbf{q}} |A_{\perp}(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (\text{II.20})$$

où  $g$  est le facteur de Landé et  $\chi''_{\perp}$  la susceptibilité électronique transverse. Selon le site atomique observé,  $A_{\perp}(\mathbf{q})$  peut présenter des singularités en  $q$ , qui font par exemple que les oxygènes des plans  $\text{CuO}_2$  dans les cuprates supraconducteurs ne sondent pas les fluctua-

<sup>4</sup>Dans le cas où  $\bar{\mathbf{A}}$  est anisotrope, les termes non-diagonaux peuvent permettre une contribution des fluctuations magnétiques longitudinales à  $T_1$ .

métal	$(T_1 T)^{-1} \propto K^2$
isolant avec impuretés paramagnétiques	$T_1 \approx \text{constante}$
gap de spin	$T_1^{-1} \propto e^{-\Delta/T}$
supraconducteur $s$	$T_1^{-1} \propto e^{-\Delta/T}$ à basse $T$ pic de Hebel-Slichter [126] près de $T_c$
supraconducteur avec nœuds dans le gap	$T_1^{-1} \propto T^3$ à basse $T$

TAB. II.1 – Dépendances typiques du  $T_1$  dans quelques classes de systèmes.

tions antiferromagnétiques [125].

De nombreux processus magnétiques sont susceptibles d'intervenir dans la relaxation (couplage dipolaire entre spins nucléaires, interaction avec les électrons de conduction, magnons...). Pour les noyaux présentant un spin  $I > 1/2$ , un autre mécanisme possible est l'interaction entre moment quadripolaire électrique et un gradient de champ électrique fluctuant. De telles fluctuations peuvent être causées par des vibrations cristallines ayant une symétrie appropriée. Alors que l'interaction magnétique dépend de  $\gamma^2$  (importance du moment magnétique de spin), l'interaction quadripolaire dépend de  $Q^2$  (importance du moment quadripolaire électrique). Le tableau II.1 indique à titre d'illustration quelques lois typiques de  $T_1$  dans différents systèmes.

**Origine de la relaxation transverse** Au contraire de  $T_1$ ,  $T_2$  sonde les fluctuations magnétiques longitudinales à  $\omega_0$ . La relaxation transverse implique des processus spin-flop aléatoires, d'où la décohérence de phase de l'aimantation transverse. De même que pour la relaxation longitudinale, on aura de tels processus par couplage dipolaire ou indirect entre spins nucléaires. On doit de plus tenir compte des fluctuations longitudinales de l'aimantation, d'où un terme supplémentaire dépendant de  $T_1$  (contribution Redfield [127]). Cette description n'est cependant adéquate que pour un environnement statique uniforme. En réalité, les noyaux n'ont pas tous des environnements strictement identiques, en particulier du point de vue du champ dipolaire qui suit une distribution. De plus le champ magnétique appliqué n'est pas parfaitement homogène spatialement, d'où un élargissement de la résonance. On a donc finalement :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2^{dip}} + \frac{1}{T_2^{indirect}} + \frac{1}{T_2^{inhomogénéités}} + \underbrace{\frac{1}{T_2^{Redfield}}}_{\propto 1/T_1} \quad (\text{II.21})$$

Les effets d'inhomogénéité ne sont pas véritablement des processus de relaxation mais agissent concrètement comme tels en dispersant l'aimantation dans le plan  $(xOy)$  perpendiculaire à  $H_0$ , si bien que la temps caractéristique de disparition du signal de précession est  $T_2^*$  qui est souvent bien plus court que  $T_2$ .

### II.1.2.3 Séquences d'impulsions et mesure de la relaxation

Ayant introduit la description classique du système à l'aide des équations de Bloch, nous décrivons dans cette section les techniques radiofréquences, qui permettent de mesu-

rer le spectre RMN et de remonter aux temps de relaxation.

**Impulsions radiofréquences** Nous avons jusqu'ici évoqué l'application *ponctuelle* d'un champ  $H_1$ . Bien qu'il soit possible de travailler en onde continue — c'est la RMN des débuts — en balayant progressivement le spectre, on choisit en effet de manipuler l'aimantation moyenne du système à l'aide d'impulsions radiofréquence (RF). La réponse du système est alors la précession libre de l'aimantation (cf. p. 40). Un avantage de cette technique est que l'on sonde simultanément une bande de fréquences, d'autant plus large que l'impulsion RF est courte. Par transformée de Fourier de ce signal de précession, on obtient ainsi directement une partie du spectre. Par ailleurs, à l'aide de séquences d'impulsions bien choisies, on peut sonder finement la relaxation du système, comme montré ci-dessous.

**Séquence d'écho de spin et mesure de  $T_2$**  Nous commençons par la méthode de mesure de  $T_2$ , car elle est en fait à la base de toutes les séquences d'impulsion radiofréquence. Nous avons deux problèmes simultanés, le premier étant que nous souhaitons mesurer  $T_2$  et non pas  $T_2^*$ , le second étant que la valeur souvent très brève (quelques microsecondes) de  $T_2^*$  dans les solides rend difficile l'obtention d'un signal. En effet, lorsqu'une impulsion vient d'être appliquée, l'électronique de détection est aveuglée pendant plusieurs microsecondes (« temps mort ») comme montré sur la Fig. II.4. On ne peut donc pas travailler à moins de quelques microsecondes d'une impulsion.  $T_2^*$  est donc dans ce cas le temps limitant pour l'obtention d'un signal.

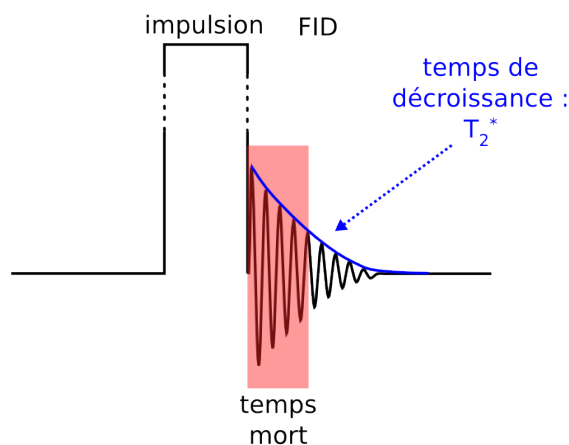


FIG. II.4 – Temps mort : juste après une impulsion  $\pi/2$ , la précession libre est au moins partiellement inaccessible.

On peut contourner ces deux problèmes à l'aide d'une séquence d'impulsions dite « écho de spin », comme expliqué sur la Fig. II.5. La première impulsion fait tourner l'aimantation de  $\pi/2$  selon l'axe  $x$ , puis les inhomogénéités de champ local et de déplacement

RMN (effet de  $T_2^*$ ) dispersent angulairement dans le plan l'aimantation au cours de la précession libre. L'impulsion  $\pi$  selon  $x$  retourne les composantes angulaires de telle sorte que celles en retard se retrouvent en avance et inversement. Il y a donc refocalisation à  $t = 2\tau$ , loin des impulsions. La refocalisation n'est possible que parce que les inhomogénéités sources de dispersion sont statiques, au moins à l'échelle de la mesure. L'écho obtenu a une amplitude maximale qui dépend du temps  $\tau$ , du fait de la seule relaxation spin-spin. On peut donc remonter à  $T_2$  en étudiant cette amplitude en fonction de  $\tau$ .

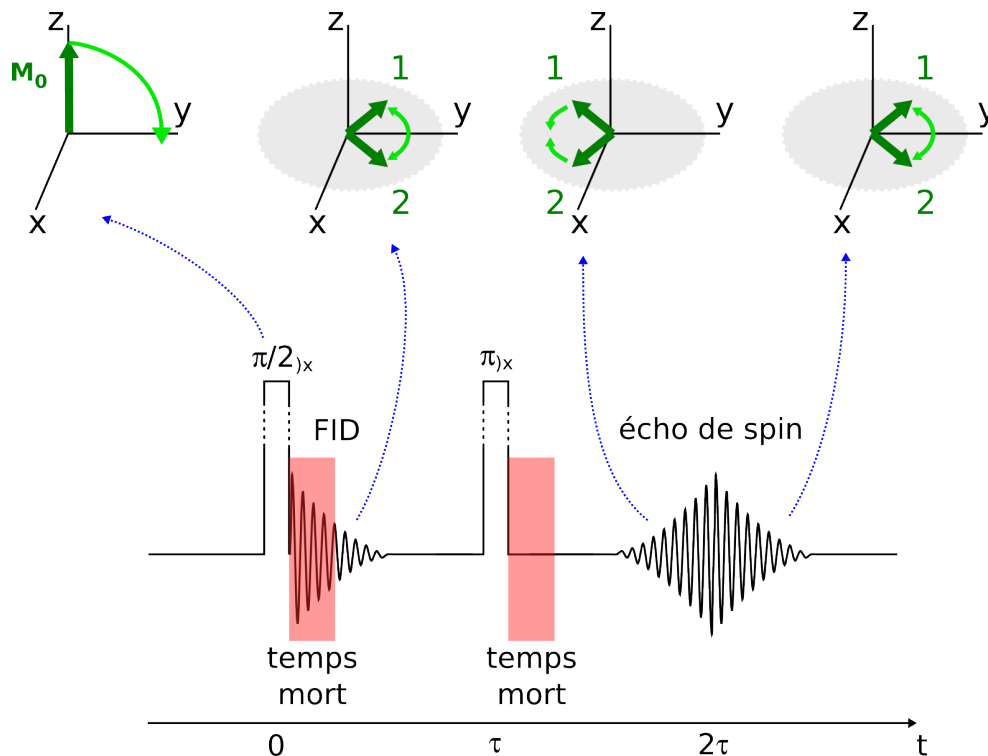


FIG. II.5 – Séquence d'écho de spin. Après l'impulsion  $\frac{\pi}{2}$ , les composantes de l'aimantation se dispersent dans le plan ( $xOy$ ), avec « 1 » plus lent que la pulsation de Larmor, et « 2 » plus rapide. Après la seconde impulsion, « 1 » se retrouve en avance et « 2 » en retard d'où refocalisation et écho, avant nouvelle dispersion.

**Mesure de  $T_1$**  Dans notre étude nous avons utilisé deux techniques de mesure du  $T_1$ , l'une dite de « progressive saturation » et l'autre de « saturation recovery » :

- La méthode de « progressive saturation » repose sur la variation d'amplitude de l'écho de spin lorsque l'on fait varier le temps de répétition de la séquence d'impulsions [128]. On permet ainsi au système d'atteindre différents degrés de rétablissement de l'équilibre thermique entre niveaux Zeeman. Cette technique est optimale en temps d'expérience, mais elle doit être mise en œuvre avec prudence car on travaille alors hors-équilibre.
- La méthode de « saturation recovery » (cf Fig. II.6) repose sur la saturation de la raie irradiée. L'aimantation à l'équilibre est initialement amenée dans le plan par



une impulsion «  $\pi/2$  », où elle se dégrade sous l'effet de  $T_2^*$ , rapidement par rapport à  $T_1$ . Cela suppose donc  $T_2^* \ll T_1$ , ce qui était notre cas. On attend ensuite un temps  $t_{relaxation}$  que la relaxation longitudinale agisse, puis on applique une séquence « écho de spin » pour lire l'aimantation recouvrée. En faisant varier  $t_{relaxation}$ , on obtient la loi de récupération en fonction du temps. Il faut cependant à chaque fois attendre le retour à l'équilibre.

Les équations de Bloch laisseraient penser que la relaxation longitudinale est exponentielle. Ce n'est pourtant généralement pas le cas si  $I > 1/2$ . On doit en effet considérer dans ce cas l'interdépendance des différences de population entre niveaux Zeeman successifs, d'où une relaxation de forme plus complexe [129, 130], dépendant de la transition observée (raie centrale ou satellite quadrupolaire), des conditions initiales de différences de population, ainsi que du mécanisme de relaxation. Pour une irradiation de la seule raie centrale du sodium ( $I = \frac{3}{2}$ ), pour un mécanisme magnétique, on a ainsi pour la « progressive saturation » [128] :

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - \frac{\mathcal{A}R(t, T_1)}{5 \left(1 - e^{-6\frac{t}{T_1}}\right) + \mathcal{A}R(t, T_1)} \quad (\text{II.22})$$

avec  $\mathcal{A} = -\frac{1}{2}(\cos \theta - 1)$  où  $\theta$  est l'angle initial de bascule de l'aimantation ( $\pi/2$  si bien réglé), et  $R(t, T_1) = 10e^{-6\frac{t}{T_1}} + e^{-5\frac{t}{T_1}} + e^{-4\frac{t}{T_1}} + e^{-3\frac{t}{T_1}} + e^{-2\frac{t}{T_1}} + e^{-\frac{t}{T_1}}$ . Pour la « saturation recovery », on a la forme plus simple [131] :

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - 0.1e^{-\frac{t}{T_1}} - 0.9e^{-6\frac{t}{T_1}} \quad (\text{II.23})$$

### II.1.3 Dispositif expérimental

La RMN des systèmes à fortes corrélations électronique est une technique lourde, car elle impose l'emploi de champs magnétiques intenses et le travail aux basses températures. De plus, étant une technique radiofréquence pulsée avec une amplitude de réponse très faible, elle requiert une électronique adaptée, dont dépendra grandement la qualité des mesures.

**Champ magnétique statique** Pour obtenir de forts champs magnétiques, jusqu'à 20 T environ, on utilise généralement des bobines supraconductrices, qui imposent de travailler en-dessous du champ critique supérieur  $H_{c2}$  du matériau constitutif. Toutes nos mesures ont été effectuées avec des bobines supraconductrices standard (d'alliage niobium-titane ou niobium-étain) avec des champs jusqu'à 7.5 T. Pour conserver l'état supraconducteur, ces bobines doivent être à tout instant dans un bain d'hélium, faute de pouvoir disposer à l'heure actuelle de bobines à base de supraconducteur à haute température critique.

**Électronique d'émission/réception** Comme indiqué sur la Fig. II.7, un dispositif RMN comporte du point de vue de l'électronique trois grands segments :

- L'émission assure la synthèse des impulsions RF et leur amplification.
- La tête de mesure transmet les impulsions amplifiées et renvoie la réponse des spins nucléaires.

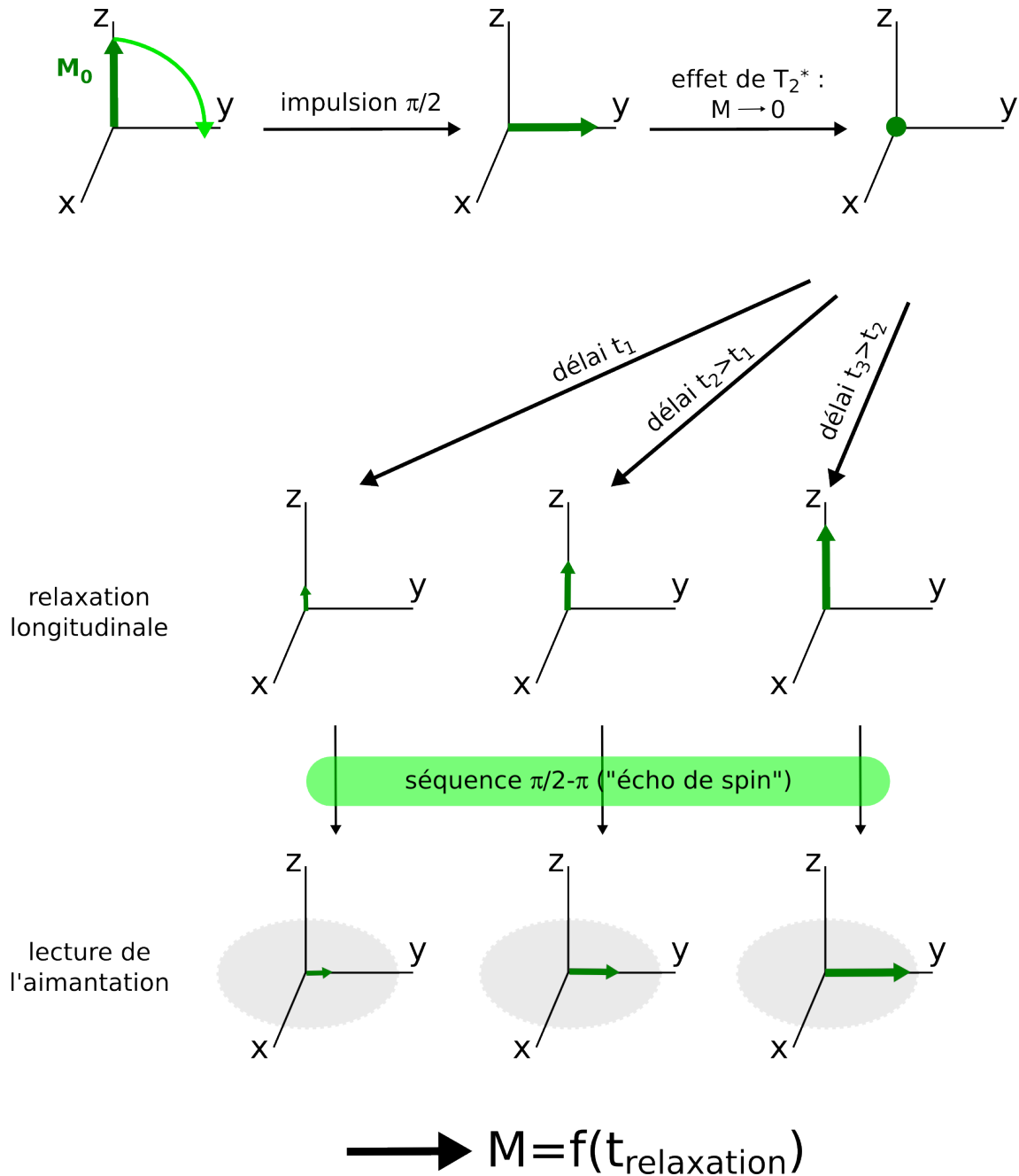


FIG. II.6 – Séquence « saturation recovery » pour la mesure de  $T_1$  (voir texte).

- La réception amplifie cette réponse et la démodule, avant acquisition et numérisation par l'ordinateur.

Les fonctions d'émission (hors amplification) et réception sont en général presque intégralement regroupées dans un spectromètre. Nous avons utilisé plusieurs spectromètres, « faits maison » par Jean-Paul Cromières, superhétérodynes pour la plupart des mesures. Alors qu'un spectromètre homodyne a une fréquence de traitement égale à la fréquence envoyée à l'échantillon, un spectromètre superhétérodyne travaille toujours à la même fréquence, quelle que soit la fréquence d'irradiation. Cela a pour avantage que l'électronique de réception n'a pas besoin, lors d'un changement de fréquence d'irradiation, d'être recalibrée pour que la détection en quadrature demeure correcte.

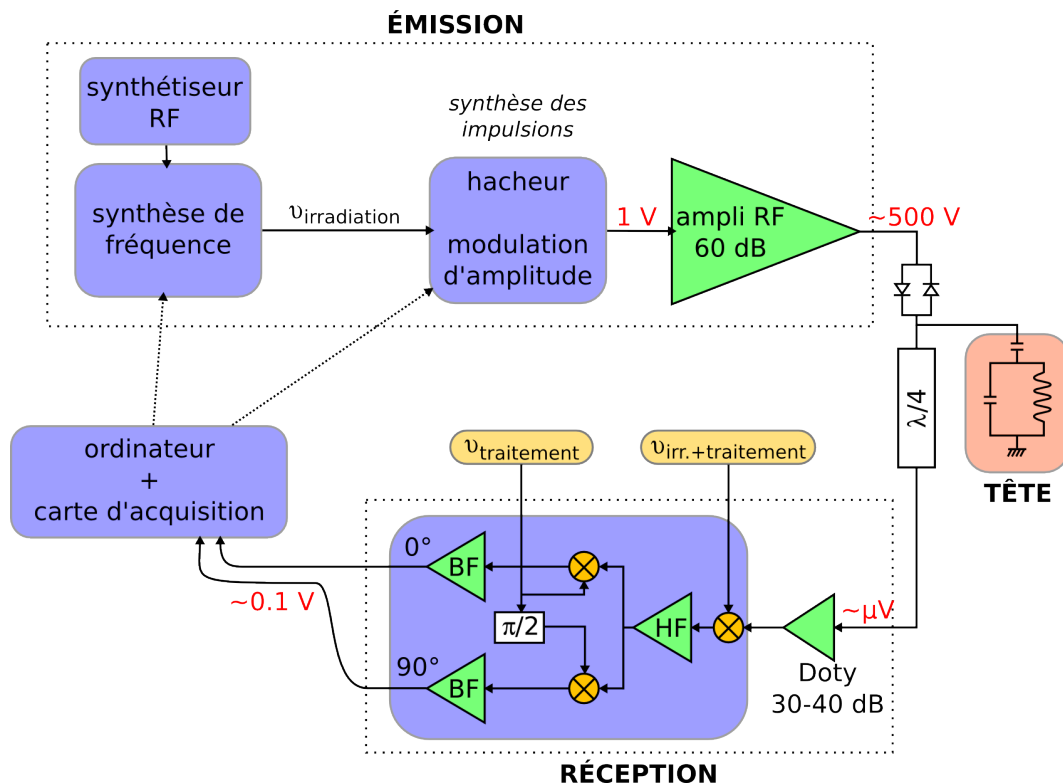


FIG. II.7 – Schéma de la chaîne d'émission/réception.

Dans un spectromètre superhétérodyne, une sinusoïde à  $\nu_{\text{traitement}+\text{irradiation}}$  est initialement fournie par un générateur de signaux. Un étage de synthèse de fréquence renvoie alors  $\nu_{\text{irradiation}}$  vers un hacheur qui fabrique les impulsions demandées par le séquenceur, lui-même contrôlé par l'ordinateur, tandis que  $\nu_{\text{traitement}}$  est retransmise à la réception avec préservation de la phase. Les impulsions RF passent ensuite par un amplificateur RF (Kalmus ou CPC), qui doit préserver autant que possible le profil de la séquence (durée, amplitude, forme et phase des impulsions). Cette tâche est délicate pour un système devant fournir environ 60 dB d'amplification en radiofréquence, si bien que le gain fluctue de quelques dB selon la fréquence utilisée, ce qui est source de distorsion sur des spectres larges obtenus par balayage de fréquence.

Les impulsions amplifiées ( $\approx 1$  kW) sont transmises à la tête de mesure et induisent le champ  $H_1$  dans la bobine contenant l'échantillon. Cette bobine, d'inductance  $L$  et de résistance  $r$ , présente un facteur de qualité  $Q = \frac{\omega L}{r}$ . Elle est reliée à deux capacités ajustables en parallèle (ou parfois en série) avec lesquelles elle constitue un circuit bouchon. En réglant les deux capacités, on réalise simultanément l'adaptation d'impédance ( $50 \Omega$ ) et la résonance du circuit à la fréquence d'irradiation. Peut-être contre-intuitivement, il n'est pas souhaitable d'avoir un très grand facteur de qualité :

- $H_1$  est d'autant plus grand que  $Q$  est grand, ce qui limite l'amplification nécessaire, ou bien permet à amplification constante de raccourcir la durée des impulsions, ce qui élargit l'intervalle de fréquence sondé. Cependant,  $Q$  élevé implique aussi un filtrage étroit du circuit-bouchon, qui va donc restreindre davantage l'intervalle maximal de fréquence pouvant être sondé en une impulsion.
- Cette même bobine servant aussi à la réception, un facteur de qualité élevé améliore le rapport signal sur bruit. Néanmoins, on se heurte alors à un temps mort accru après les impulsions, ce qui est rédhibitoire dans le cas d'échantillons présentant un faible  $T_2$ .

La réponse est ensuite amplifiée de 30 à 40 dB par un préamplificateur bas-bruit Doty, qui est l'élément aveuglé après une impulsion et contribue donc au temps mort. Le signal est alors ramené à la fréquence de travail du spectromètre (210 ou 280 MHz), à nouveau amplifié, puis démodulé en quadrature. Le signal basse-fréquence obtenu est amplifié une dernière fois et numérisé par la carte d'acquisition de l'ordinateur (carte GAGE1450/14100, avec un taux d'échantillonnage de 1 à 10 MHz). Dans l'étude des cobaltates, l'aptitude de ces spectromètres à travailler sur une large gamme de fréquence était un atout, ainsi que leur capacité à ajuster la phase lors des séquences RF, comme nous le verrons à la section II.1.4.

**Cryogénie** Certaines propriétés des cobaltates ne se manifestant qu'à basse température, notamment la mise en ordre magnétique, il est nécessaire de refroidir l'échantillon à l'aide d'hélium liquide. Pour nos mesures en balayage de champ entre 4.2 K et 100 K, nous faisons circuler des vapeurs d'hélium dans un insert à température variable plongé dans le bain d'hélium de la bobine supraconductrice. Le flux de liquide est régulé à l'aide d'une vanne pointeau, et une légère sous-pression est maintenue dans l'espace d'échantillon. Pour descendre à 1.3 K, sans points intermédiaires en température, l'espace échantillon est partiellement rempli d'hélium liquide puis fortement pompé. La température est mesurée par un jeu de sondes type « Cernox » et régulée par un système « Conductus » à l'aide de fils chauffants. Pour nos mesures en champ fixe entre 10 K et 80 K, les vapeurs d'hélium circulent dans le cryostat sous l'action d'une pompe, avec régulation par un ITC4 d'Oxford Instruments.

L'étude de l'état paramagnétique des cobaltates étant autant révélateur de leur physique que l'éventuel état magnétique ordonné, nous avons également effectué des mesures en champ fixe entre 80 K et 400 K environ, en faisant cette fois circuler des vapeurs d'azote liquide dans le cryostat.

## II.1.4 Spécificités de l'étude

Nous présentons dans cette section des points plus spécifiques de notre étude des cobaltates, liés au fait que nous avons sondé des noyaux de cobalt et de sodium, dans des échantillons sous forme de poudres. Cela a des conséquences importantes en terme de niveau de signal, d'allure générale des spectres et de relaxation, comme nous le verrons à travers un exemple concret.

### II.1.4.1 Sensibilité et niveau de signal

Un prérequis à l'utilisation de la RMN est bien évidemment la présence dans le système étudié de noyaux atomiques de spin non-nul. Plus généralement, la présence de différents noyaux susceptibles d'être sondés, comme  $^1H$  et  $^{13}C$  dans de nombreuses molécules organiques, permet d'obtenir un plus grand éventail d'informations du fait de  $\gamma_n$ , de structures électroniques et de positions cristallographiques différents. On pourra ainsi observer les mêmes phénomènes avec différents couplages, par exemple l'effet sur site et à distance de moments magnétiques électroniques. Cette situation favorable est présente dans les cobaltates puisque l'on peut sonder aussi bien le cobalt 59 que le sodium 23 ou l'oxygène 17. Les deux premiers sont particulièrement faciles d'utilisation car naturellement présents à hauteur de 100%. A contrario, l'oxygène 17 est un isotope minoritaire, présent naturellement seulement à hauteur de 0.04%. Comme pour l'étude des cuprates supraconducteurs, cette difficulté peut être palliée par enrichissement isotopique sous atmosphère d'oxygène 17, comme par dans exemple dans [132]. Nous n'avons cependant pas recouru à ce procédé et nous sommes restreints aux deux autres noyaux. Comme ils présentent un facteur gyromagnétique  $\gamma$  assez élevé, l'éclatement Zeeman est important d'où une meilleure sensibilité (plus grande différence de population). Au final, ils sont plus faciles à détecter que bien d'autres noyaux, c'est-à-dire que leur sensibilité absolue est bonne (cf. Tab. II.2).

Noyau	$I$	$Q$ (barn)	$\gamma$ ( $10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	proportion isotopique (%)	sensibilité absolue
$^1H$	1/2	0	26.75	99.99	1
$^{23}Na$	3/2	0.10	7.0761	100	9.25e-2
$^{59}Co$	7/2	0.38	6.3169	100	0.28
$^{17}O$	5/2	-0.026	-3.63	0.037	1.08e-5
$^{63}Cu$	3/2	-0.211	7.10	69.09	6.43e-2
$^{65}Cu$	3/2	-0.195	7.60	30.91	3.52e-2

TAB. II.2 – Principales caractéristiques des noyaux RMN d'intérêt dans les cobaltates, par rapport au proton et au cuivre (voir par exemple [133]). Le rapport gyromagnétique tabulé dépend de la référence employée : pour Na nous avons utilisé NaCl en solution, tandis que pour Co nous avons repris une détermination de la littérature, sachant que selon les études ce n'est pas toujours la même qui est retenue.

Cependant, dans les cobaltates, le spectre du cobalt est souvent large et étalé sous l'effet des interactions et de leur dispersion en amplitude : une même intensité intégrée est répartie

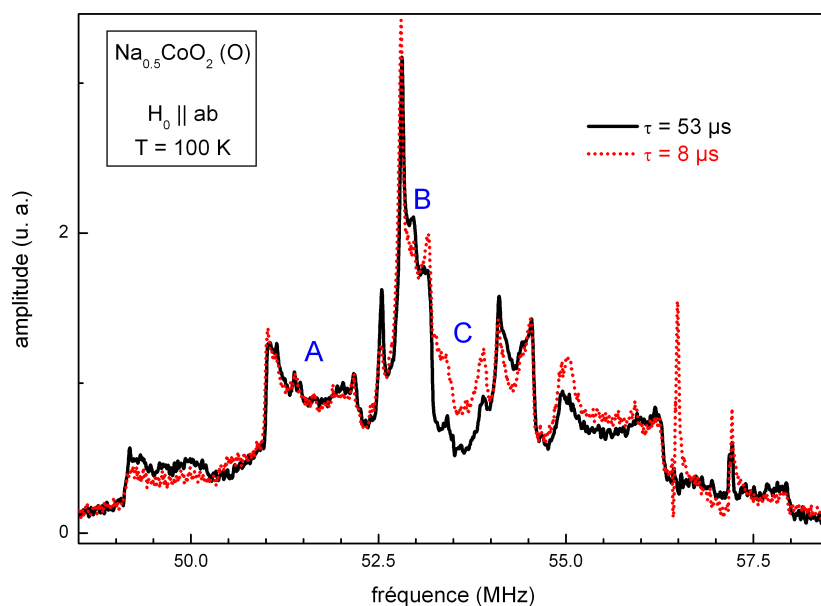


FIG. II.8 – Exemple de spectre du cobalt :  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  orthorhombique, avec  $H_0 \parallel ab$  (poudre 2D).

sur une plus grande plage de fréquences de résonance avec d'éventuelles surstructures. Mais le principal problème vient de la relaxation, avec un  $T_2$  souvent très court pour le cobalt, et un  $T_1$  long pour le sodium. Le rapport signal sur bruit est donc fréquemment faible et impose de répéter un grand nombre de fois (parfois  $10^4$  à  $10^5$  fois) la séquence d'impulsions, ou bien les impulsions doivent être fortement espacées (cas du sodium, avec un intervalle de 50 ms à 1 s, contre 5 ms pour le cobalt). Le prix à payer pour un bon signal peut donc se compter en heures, d'où des temps de mesures longs (un à quelques jours) pour des spectres larges. La figure II.8 présente un cas particulièrement difficile et symptomatique de spectre du cobalt qui va nous permettre d'illustrer certaines de ces difficultés techniques.

#### II.1.4.2 Distributions de poudre

Tous les échantillons que nous avons étudiés étaient sous forme de poudres, soit complètement désordonnées (« poudre 3D »), soit alignées selon l'axe  $c$  avec orientation aléatoire dans le plan  $ab$  (« poudre 2D », cas de la Fig. II.8). Dans ce cas, chaque tenseur hyperfin présente une orientation au moins en partie aléatoire par rapport au champ extérieur. Si  $H_0$  appartient à un plan dans lequel l'orientation du tenseur est aléatoire, alors on sonde simultanément toutes les orientations possibles du tenseur dans ce plan. Pour peu que le tenseur soit anisotrope dans ce plan, la distribution angulaire introduit une distribution de la résonance.

Dans le cas général on a l'effet conjugué des tenseurs magnétique et quadrupolaire électrique, dont l'analyse est rendue complexe si ces tenseurs ne partagent pas les mêmes axes propres. Nous renvoyons à l'annexe A pour quelques éléments analytiques. Mention-

nous seulement que d'un point de vue pratique, ces distributions introduisent un étalement important de la résonance qui peut gommer certaines structures du spectre, ainsi que l'apparition de singularités reliées aux valeurs propres du tenseur, plus ou moins bien résolues expérimentalement. Il est donc souvent ardu, à partir d'un spectre de poudre, de remonter aux paramètres magnétiques et quadropolaires, à moins de faire certaines hypothèses simplificatrices sur les paramètres d'ajustement.

### II.1.4.3 Reconstruction de spectres larges

Lorsque l'on applique une impulsion RF, celle-ci contient une bande de fréquences d'autant plus large que l'impulsion est courte. Dans le cas d'un spectre large (plusieurs MHz), on pourrait imaginer utiliser une impulsion très brève pour exciter la totalité des fréquences. Ce n'est pas possible pour les raisons suivantes :

- Le circuit LC incluant la bobine d'émission/réception a une bande passante limitée autour de sa fréquence de travail (cf II.1.3), en général pas plus de quelques MHz (sinon le facteur de qualité est très mauvais), grossièrement gaussien.
- Pour maintenir le basculement de l'aimantation ( $\gamma_n H_1 t_{RF} = \frac{\pi}{2}$  ou  $\pi$ ),  $H_1$  doit alors être très grand. C'est technologiquement difficile en RF, et cela induirait des arcs électriques intempestifs (« flashing ») parfois déjà présents en conditions ordinaires.
- Pour un spectre large, la précession libre suivant l'impulsion serait extrêmement brève donc difficile à acquérir.

On se limite donc à des impulsions de quelques microsecondes, d'où un « filtre d'impulsion » de quelques centaines de kHz au plus à mi-hauteur<sup>5</sup>. Le spectre complet est alors obtenu [134] par *recombinaison* (collage) des transformées de Fourier individuelles avec les effets de filtre (impulsion et circuit LC) indiqués sur la Fig. II.9 :

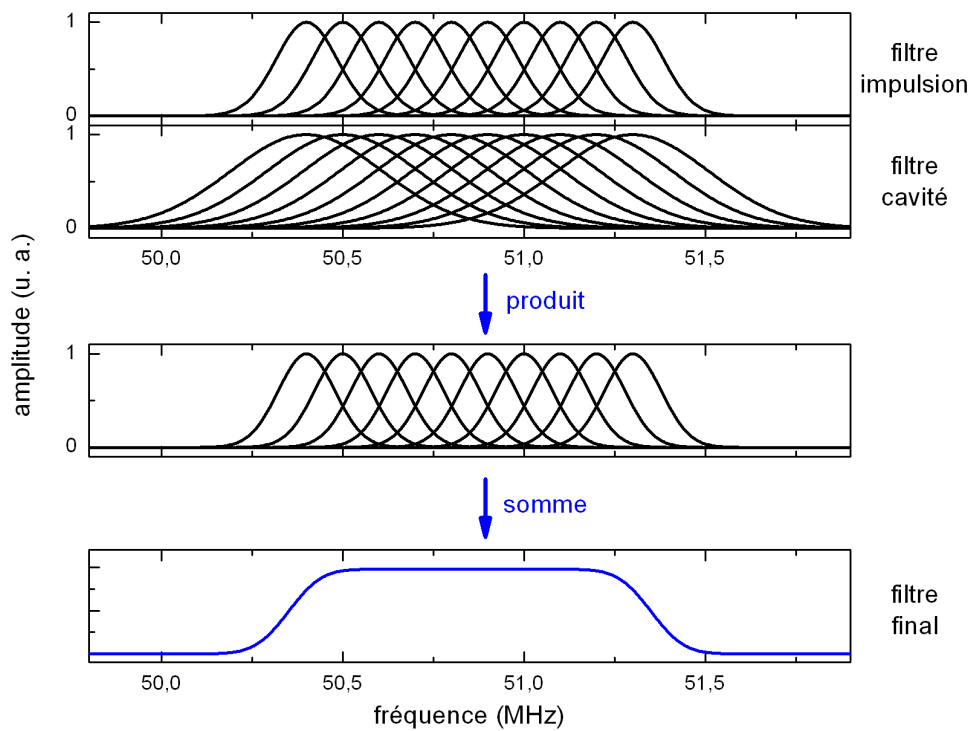
- **Balayage en  $H_0$  à fréquence constante** On travaille toujours au centre du filtre LC, il faut juste assurer un pas  $\delta H$  suffisamment faible.
- **Balayage en  $\omega$  à champ  $H_0$  fixé** On irradie en plusieurs points du filtre LC, qui doit être réaccordé pour changer la zone de travail.

### II.1.4.4 Acquisition à temps très court

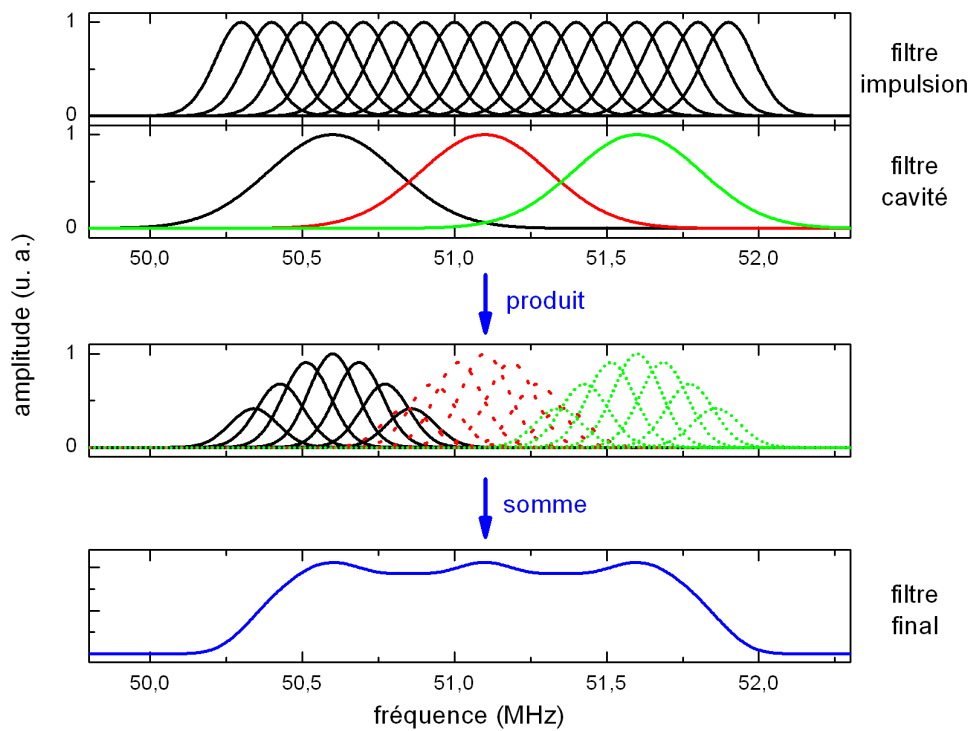
Certains sites sondés sont susceptibles de présenter un  $T_2$  très bref, par exemple si un moment électronique est présent sur site. Dans ce cas, même avec une séquence « écho de spin » (cf. p. 43), le temps  $\tau$  séparant les impulsions doit être si bref pour l'obtention d'un signal que le temps mort redevient un problème. Afin de pallier cela, on peut effectuer des recombinaisons de signaux obtenus avec des variations de phase des impulsions à l'émission, qui permettent d'éliminer par addition/soustraction les composantes de bruit présentant des propriétés d'invariance à ces phases différentes de celles de la réponse des spins nucléaires. C'est notamment le cas du bruit issu des vibrations acoustiques (« ringing » de la bobine). Cela permet de plus de s'affranchir d'une différence d'amplification et d'un défaut de quadrature entre les voies  $0^\circ$  et  $90^\circ$  de la réception du spectromètre.

Ces mesures à temps très court présentent un autre avantage, celui de différencier fortement les sites à  $T_2$  court de ceux à  $T_2$  long. C'est ce que nous voyons apparaître sur la

<sup>5</sup>La forme étant la transformée de Fourier de celle de l'impulsion.



(a)



(b)

FIG. II.9 – Effets de filtre lors de la recombinaison de transformées de Fourier individuelles (a) en champ, avec conversion en fréquences de l'axe des abscisses pour faciliter la lecture (b) en fréquence, avec un exemple de réglage peu optimal d'où un filtre final modérément plat.



Fig II.8 : en jouant sur le temps  $\tau$  séparant les impulsions d'une séquence « écho de spin », on constate une différence négligeable (cf. figure : A,B) ou importante (C) de  $T_2$  qui permet d'associer ensemble certaines singularités et de différencier les sites de cobalt. Dans le cas de spectres complexes, il est donc possible de simplifier l'analyse en faisant apparaître un *contraste de relaxation*, sans avoir à faire la moindre hypothèse sur la physique du système. Très utile dans notre étude, cette utilisation est au cœur de l'imagerie par résonance magnétique, où l'on a par exemple jusqu'à 35% de variation du  $T_2$  entre neurones (matière grise) et cellules gliales (matière blanche) [135].

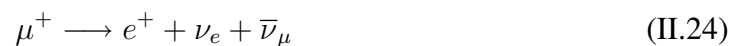
## II.2 Rotation de spin de muon

Pour l'étude de certains échantillons, nous avons eu recours à la  $\mu$ SR (muon spin rotation/resonance/relaxation). Comme la RMN, c'est une technique de sonde locale consistant à sonder le couplage de spins avec leur environnement. Elle consiste en l'*implantation* de particules polarisées à 100% en spin, dont on peut suivre la dépolarisation sous l'effet de la distribution interne de champ de l'échantillon. Elle peut nous apporter des informations complémentaires à celles de la RMN sur le magnétisme, avec une excellente sensibilité (champ locaux jusqu'à  $\approx 0.1$  G) et dans une certaine mesure la détection d'inhomogénéités spatiales du magnétisme. Par opposition à la RMN, elle n'impose pas nécessairement de travailler sous champ, et a le grand avantage que l'on peut implanter la sonde (le muon) dans n'importe quel matériau. Par contre, on ne connaît généralement pas bien les sites d'implantation des muons. Une présentation extensive pourra être trouvée dans [136] et [137].

### II.2.1 Propriétés essentielles du muon

Il est peu courant, hors physique des particules, de se référer à des particules du modèle standard autres qu'électron et photon. C'est pourtant une telle particule, le muon, que l'on utilise en  $\mu$ SR. Le muon  $\mu^-$  et son antiparticule  $\mu^+$  sont des équivalents « lourds » de l'électron et du positron, avec une masse  $m = 207m_e$ , la même charge  $\pm e$  et le même spin  $1/2$ .

Le muon est instable avec une demi-vie  $\tau_\mu \approx 2.2 \mu\text{s}$  selon la réaction<sup>6</sup> [138] :



Une propriété remarquable de cette désintégration est que le positron est émis préférentiellement selon la direction du spin à l'instant de la désintégration. Cela est dû à la « violation de parité » de ce processus gouverné par l'interaction faible [139]. La détection du positron nous renseigne donc sur l'évolution qu'a pu subir le spin du muon, à supposer que l'on connaisse la polarisation initiale du spin. Cette propriété est donc sans intérêt si l'on a une polarisation initiale aléatoire.

Or, le processus de création des muons a la caractéristique remarquable d'assurer une polarisation à 100% des muons produits. En effet, cette création passe par le bombardement d'une cible de graphite à l'aide de protons accélérés (800 MeV pour la source ISIS),

<sup>6</sup>Nous considérons le muon  $\mu^+$  qui est presque tout le temps utilisé en  $\mu$ SR.

qui donne notamment naissance à des pions  $\pi^+$  à l'arrêt sur la cible. Ces particules se désintègrent selon  $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$  ( $\tau_\pi \approx 26$  ns) avec à nouveau « violation de parité », qui impose que spin et quantité de mouvement de  $\nu_\mu$  soient antiparallèles, si bien qu'il en est de même pour  $\mu^+$  par conservation du spin et de la quantité de mouvement initiaux. Par conséquent tous les muons recueillis dans une direction donnée sont 100% polarisés en spin. Notons que c'est une différence considérable avec la RMN, où la polarisation est extrêmement faible et dépendante de la température. Le signal  $\mu$ SR sera lui, à physique inchangée, indépendant de la température.

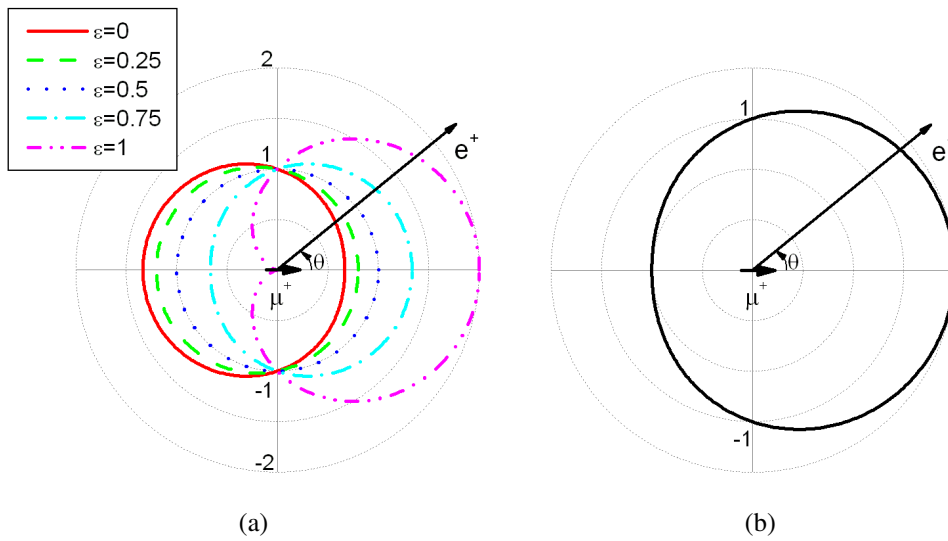


FIG. II.10 – Densité de probabilité d'émission du positron à un angle  $\theta$  par rapport au spin du muon (a) en fonction de l'énergie du positron (b) moyennée sur la distribution en énergie des positrons.

Néanmoins, la situation n'est pas idéale car le positron émis à la désintégration du muon n'est que préférentiellement émis selon la direction du spin du muon, avec la densité de probabilité :

$$W(\theta, \epsilon) = 1 + a(E) \cdot \cos \theta \quad (\text{II.25})$$

où  $\theta \in [0, \pi]$  est l'angle d'émission et  $a(E)$  est l'asymétrie de désintégration, qui dépend de l'énergie du positron. Cette dernière varie entre 0 et l'énergie de repos du muon ( $E_{repos} \approx 53$  MeV), et en notant  $\epsilon = \frac{E}{E_{repos}}$  :

$$a(\epsilon) = (2\epsilon - 1)/(3 - 2\epsilon) \quad (\text{II.26})$$

La figure II.10(a) présente les profils d'asymétrie correspondants. L'asymétrie moyenne de désintégration est obtenue en intégrant en énergie, en tenant compte de la distribution en énergie  $\rho(\epsilon) = 2(3 - 2\epsilon)\epsilon^2$  des positrons :

$$a_{moyen} = \int_0^1 a(\epsilon)\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{1}{3} \quad (\text{II.27})$$

soit :

$$W(\theta) = 1 + \frac{1}{3} \cos(\theta) \quad (\text{II.28})$$

Le profil d'asymétrie correspondant figure sur la figure II.10(b). En terme de limitation expérimentale, cela signifie que l'information angulaire portée par un positron n'est pas aussi utile que si l'on avait  $a=1$  ou mieux encore une émission strictement selon le spin du muon. On peut encore déterminer la direction moyenne des spins des muons, mais à signal sur bruit égal il faut une statistique plus grande que dans le cas d'une anisotropie idéale.

## II.2.2 Principe de base des expériences

Dans une expérience de  $\mu$ SR, on commence par implanter des muons, polarisés en spin, dans l'échantillon. Cela implique de dissiper quelques dizaines de MeV avant d'obtenir l'arrêt [138, 140], si bien que le muon parcourt encore de l'ordre de 200  $\mu$ m (pour une densité surfacique de 150 mg/cm<sup>2</sup>, cas du cuivre). C'est donc bien une sonde de volume. Les processus impliqués (ionisations, capture/perte d'électrons, collisions) sont non-magnétiques donc ne modifient pas la polarisation initiale de spin. De plus le tout a lieu en une nanoseconde environ, si bien que l'éventuel champ interne à l'échantillon n'a pas le temps d'agir significativement<sup>7</sup>. Une fois ramené à une faible énergie, chaque muon se positionne finalement en un site cristallographique permettant de minimiser l'énergie d'interaction électrostatique. Ce site n'est que faiblement prédictible, et son emplacement exact n'a été étudié que dans très peu d'oxydes, comme YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> [141, 142] et RFeO<sub>3</sub> (R=Sm/Y/Er) [143] où le muon se place à 1 Å d'un oxygène en formant un muoxyl (O- $\mu$ )<sup>-</sup>. On postule généralement un emplacement comparable dans les oxydes, et ce que nous ferons dans le cas des cobaltates. La situation de départ est donc très différente de celle de la RMN, où l'on connaît parfaitement bien l'emplacement des sites sondés. Nous n'avons considéré ici que des muons positifs, car les muons négatifs  $\mu^-$  se prêtent mal à la  $\mu$ SR du fait de leur propension à « chuter » vers les couches électroniques de cœur d'un atome, où ils ne constituent plus une bonne sonde de l'environnement. On citera simplement leur utilisation très particulière en fusion nucléaire catalysée par muon ( $\mu$ CF) [144].

Sous l'effet des champs internes à l'échantillon ou d'un champ externe, les spins des muons vont précesser ( $\gamma_\mu = 13.554 \times 2\pi$  kHz/G) et éventuellement se dépolariiser si le champ est distribué. À un instant  $t$  variable ( $t = 0$  étant l'instant de l'implantation), chaque muon se désintègre et le positron émis est détecté par un scintillateur suivi d'un photomultiplicateur. Chaque photomultiplicateur permet de comptabiliser les événements intervenus aux différents instants  $t$  pour un angle solide donné autour de l'échantillon. En accumulant les événements, on construit l'histogramme temporel de chaque détecteur avec un pas temporel au mieux de l'ordre de la nanoseconde. Aux temps longs la limitation physique vient de la demi-vie du muon, à laquelle s'ajoute d'autres contraintes expérimentales, si bien que même avec de longues accumulations on ne va généralement pas au-delà de la dizaine de microsecondes (5 demi-vies) d'acquisition. Cette fenêtre de temps signifie que l'on peut donc accéder à des évolutions de la polarisation dans la gamme 10<sup>5</sup>-10<sup>9</sup> Hz, ce qui complète bien la gamme de la RMN qui démarre par valeurs supérieures vers 10<sup>5</sup> Hz et s'étend aux fréquences inférieures au Hertz. Au final, on dispose des histogrammes pour les différents détecteurs, ce qui permet de remonter à la polarisation en fonction du temps

<sup>7</sup>Compte-tenu du rapport gyromagnétique du muon, un déphasage de 5° entre deux muons nécessiterait une différence de champ de 1000 G environ, *non-moyennée spatialement par le déplacement des muons*. Dans la pratique le problème ne se pose pas et la polarisation à 100% est maintenue.

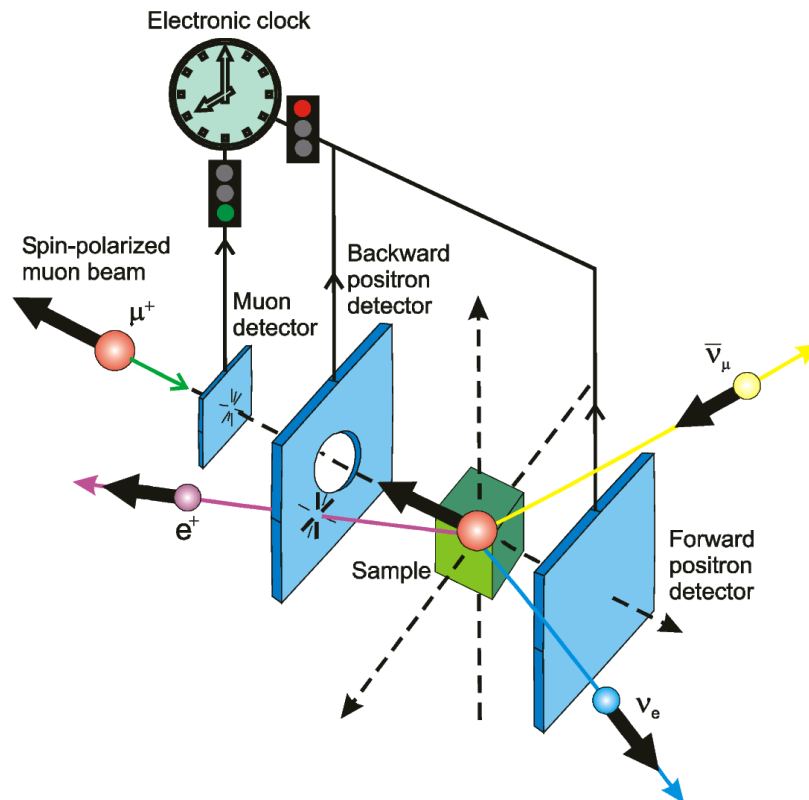


FIG. II.11 – Schéma général d'une expérience de  $\mu$ SR [145].

comme expliqué ci-dessous.

**Asymétrie expérimentale** Il existe une grande variété d'expériences de  $\mu$ SR, selon les champs appliqués, la façon d'exploiter les histogrammes, la présence de dispositifs tels qu'une irradiation radiofréquence (RF- $\mu$ SR)... Nous nous limiterons dans la section suivante à la présentation des deux types classiques d'expériences utilisées, dits en « champ transverse » et en « champ nul ou longitudinal ». Dans les deux cas, on divise l'angle solide autour de l'échantillon en deux (B : Backward, F : Forward), éventuellement en regroupant les réponses de plusieurs détecteurs si la division angulaire de départ est plus fine. La figure II.11 montre un tel dispositif. Notons  $N_{B/F}(t)$  le nombre d'événements détectés à l'instant  $t$  par chacun des deux détecteurs. Alors :

$$N_i(t) = N_i^0(t) [1 \pm A_i P_z(t)] + \underbrace{B_i}_{\text{bruit de fond}} \quad (\text{II.29})$$

où  $N_i^0(t)$  est le nombre de positrons qui seraient détectés si l'émission était isotrope,  $P_z(t)$  est la polarisation selon l'axe initial de polarisation ( $-1 \leq P_z(t) \leq 1$ ), et  $A_i$  est l'asymétrie<sup>8</sup> du détecteur, principalement fonction de son ouverture angulaire (cône de demi-angle

<sup>8</sup>Le signe devant  $A_i$  tient compte de la configuration géométrique de la Fig. II.11.

$\theta_i$ ) :

$$A_i = \frac{\int_{-\theta_i}^{\theta_i} W(\theta) d\theta - \int_{\pi-\theta_i}^{\pi+\theta_i} W(\theta) d\theta}{\int_{-\theta_i}^{\theta_i} W(\theta) d\theta + \int_{\pi-\theta_i}^{\pi+\theta_i} W(\theta) d\theta} \quad (\text{II.30})$$

On a bien  $\lim_{\theta_i \rightarrow 0} a = \frac{1}{3}$ , dans la pratique on veut  $\theta_i$  élevé pour récupérer davantage de positrons et  $A_i$  est alors plus proche de 0.25. Le calcul exact requiert de prendre en compte les variations de la réponse en énergie des détecteurs (scintillateurs, photomultiplicateurs), ainsi que le filtrage en énergie des positrons (arrêt des positrons de basse énergie par l'échantillon avant qu'ils n'atteignent le détecteur  $F$ ).  $N_i^0(t)$  est spécifique du détecteur, principalement fonction de son angle solide  $\Omega_i$ , mais aussi de son efficacité moyenne de détection  $\epsilon_i$ . En faisant apparaître le processus de désintégration on a finalement :

$$N_i(t) = N_0 \Omega_i \epsilon_i e^{-\frac{t}{\tau_\mu}} [1 \pm A_i P_z(t)] + B_i \quad (\text{II.31})$$

avec  $N_0$  un facteur de normalisation. On remonte alors à  $P_z(t)$  par combinaison des deux histogrammes. Construisons d'abord l'asymétrie brute entre détecteurs :

$$a_0(t) = \frac{[N_B(t) - B_B] - [N_F(t) - B_F]}{[N_B(t) - B_B] + [N_F(t) - B_F]} \quad (\text{II.32})$$

En reprenant II.31 et en introduisant  $\alpha = (\Omega_F \epsilon_F) / (\Omega_B \epsilon_B)$  et  $\beta = A_F / A_B$ , il vient :

$$A_B P_z(t) = \frac{(\alpha - 1) + (1 + \alpha) a_0(t)}{(\alpha \beta + 1) + (\alpha \beta - 1) a_0(t)} \quad (\text{II.33})$$

Réexprimons cela en fonction des quantités  $N'_i(t)$  égales aux histogrammes auxquels on a soustrait<sup>9</sup> le bruit de fond, qui sont les grandeurs accessibles expérimentalement, et dans l'hypothèse expérimentalement raisonnable de  $\beta \approx 1$  :

$$A_B P_z(t) = \frac{\alpha N'_B - N'_F}{\alpha N'_B + N'_F} \quad (\text{II.34})$$

Illustrons cela pour une expérience en champ transverse, et supposons que l'échantillon ne présente aucun champ interne. On applique un champ magnétique ( $\approx 50$  G) selon ( $Ox$ ) perpendiculaire à l'axe ( $Oz$ ) des détecteurs. Alors  $\mathbf{P}(t)$  va précesser dans le plan ( $yOz$ ) et l'on mesurera  $N_{B/F}$  et une asymétrie  $\mathcal{A} = A_B P_z(t)$  tels que sur la figure II.12. Le facteur expérimental  $\alpha$  sera obtenu par centrage du signal de part et d'autre de l'axe des abscisses et pourra être réutilisé pour une série de mesures consécutives sur le même échantillon.

### II.2.3 Fonctions de relaxation

Bien qu'en principe le spin du muon soit susceptible de couplages avec l'environnement similaires à ceux d'un spin nucléaire tel qu'observé par RMN, dans la pratique la situation est très différente du fait que le muon n'est pas sur un site atomique, et que de plus il ne possède pas d'orbitales électroniques avec lesquelles réaliser des hybridations avec les atomes voisins et se coupler à la structure électronique du matériau. Enfin, il est de spin 1/2 donc insensible au gradient de champ électrique. Il est donc seulement sensible

<sup>9</sup>Selon les sources de muons,  $B_i$  est négligeable ou peut être estimé.

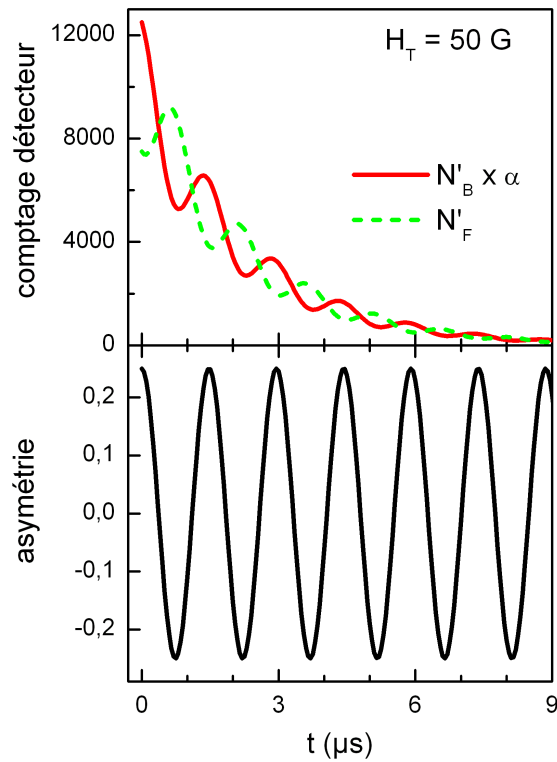


FIG. II.12 – Simulation des histogrammes des compteurs et de l'asymétrie correspondante pour un système fictif ne présentant aucune relaxation, dans un champ transverse de 50 G. (simulation avec  $A_F = A_B = 0.25$ )

au champ dipolaire magnétique, sauf exception<sup>10</sup>. Notons aussi qu'à un instant donné, les muons sont extrêmement dilués dans la matrice (au plus quelques centaines de muons dans tout l'échantillon) donc ils n'ont aucune influence mutuelle. La distribution de champ interne aux sites des muons va influencer l'évolution temporelle de la polarisation moyenne de ces derniers, d'où des profils de relaxation spécifiques que nous pouvons mesurer.

Dans notre étude, nous avons utilisé la  $\mu$ SR pour établir la présence ou non de magnétisme statique dans les cobaltates. Quelque soit l'état du matériau, il existe toujours un champ interne dû aux dipôles magnétiques nucléaires du cobalt et du sodium. Ces derniers ont des orientations aléatoires et sont répartis, densément, tout autour du site du muon. Il en résulte une distribution gaussienne de probabilité du champ au site du muon :

$$W^G(H_i) = \frac{\gamma_\mu}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 H_i^2}{2\Delta^2}\right) \quad (i = x, y, z) \quad (\text{II.35})$$

avec  $\gamma_\mu$  le rapport gyromagnétique du muon et  $\Delta/\gamma_\mu$  de l'ordre de quelques gauss. Cette expression est vraie pour toute assemblée dense de spins orientés aléatoirement. Lorsque le matériau est encore paramagnétique, il n'y a pas de contribution additionnelle due aux éventuels moments électroniques, car ceux-ci fluctuent alors trop vite à l'échelle de temps de la  $\mu$ SR. Par contre, si les moments électroniques se gèlent, une distribution de champ magnétique statique, ordonnée ou non spatialement, s'ajoute à la contribution nucléaire.

Pour mettre en évidence ce magnétisme et caractériser les états des matériaux, nous avons réalisé des mesures en champ transverse et en champ nul (ou longitudinal) dont nous allons préciser les fonctions de relaxation attendues.

### II.2.3.1 Magnétisme gelé vu en champ transverse

Une expérience de *champ transverse*, avec un champ appliqué  $H_0$  selon ( $Ox$ ), permet de mettre en évidence le magnétisme gelé.  $H_0$  est de quelques dizaines de gauss, donc nettement supérieur au champ dipolaire nucléaire, mais suffisamment faible pour que la physique de l'échantillon (mise en ordre magnétique, gel de spins) n'en soit pas affectée<sup>11</sup>. Si l'échantillon est paramagnétique, les spins des muons précessent alors autour de  $H_0$  et la polarisation moyenne vérifie :

$$P_z(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} W^G(H_x) \cos(\gamma_\mu(H_0 + H_x)t) dH_x \quad (\text{II.36})$$

où  $W^G(H_x)$  est la distribution de champ dipolaire nucléaire de l'Éq. II.35. D'où en intégrant :

$$P_z(t) = \exp\left(-\frac{\Delta^2 t^2}{2}\right) \cos(\gamma_\mu H_0 t) \quad (\text{II.37})$$

On observe donc une oscillation dont l'enveloppe est déterminée par la largeur de la distribution dipolaire nucléaire.

<sup>10</sup>Un cas fréquent de densité de spin électronique non-nulle au site du muon est le cas où le muon capture un électron (formation d'un *muonium*) par l'intermédiaire duquel il sonde l'environnement.

<sup>11</sup>Cela évite de plus de trop dévier le faisceau de muons avant qu'il n'atteigne l'échantillon.

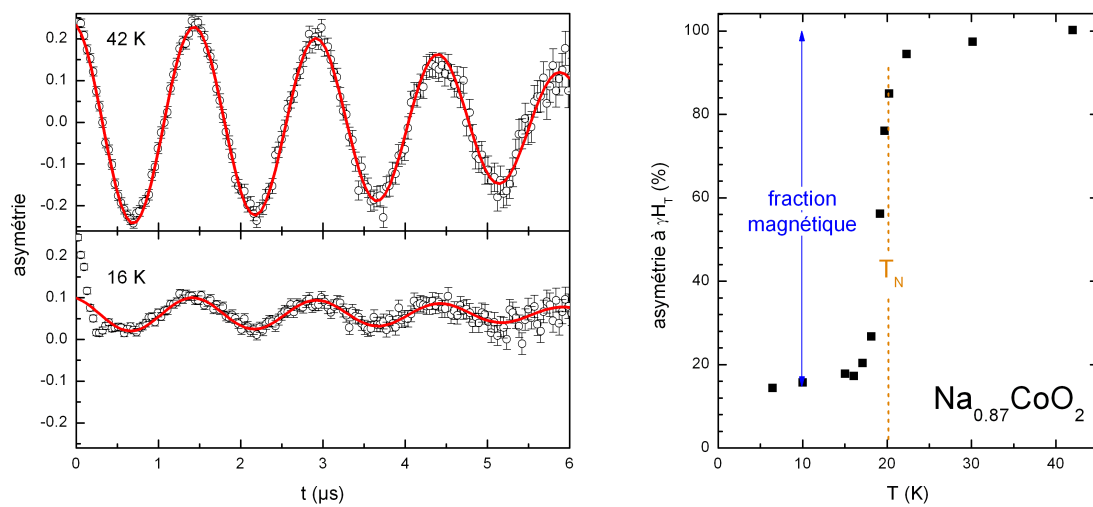
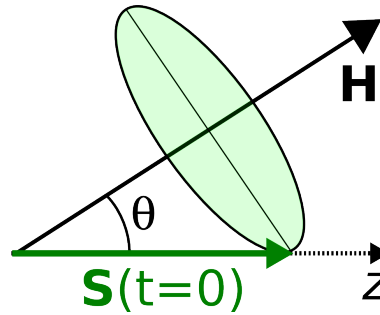


FIG. II.13 – **(gauche)** Asymétrie en champ transverse  $H_T = 50$  G de la cobaltate  $\text{Na}_{0.87}\text{CoO}_2$  au-dessous et en dessous de  $T_N$ . En trait épais, ajustement par un cosinus à la fréquence  $\gamma_\mu H_T$  avec enveloppe gaussienne. En-dessous de  $T_N$ , les oscillations non-ajustées à temps court reflètent la fraction ordonnée magnétiquement de l'échantillon. **(droite)** Dépendance en température de l'amplitude de l'ajustement, permettant de suivre la fraction paramagnétique. Environ 85% de l'échantillon transite à  $T_N = 20$  K (non-publié, voir [53]).



FIG. II.14 – Muon dans un champ local  $H$ .

Supposons maintenant qu'il y ait gel des spins électroniques à basse température. Alors le champ résultant, fort devant  $H_0$ , figurera l'orientation des spins des muons, qui précesseront autour de ce champ local et non pas autour de  $H_0$ . L'amplitude (à  $t = 0$ ) de l'oscillation à la pulsation  $\gamma_\mu H_0$  de l'Éq. II.37 sera donc d'autant plus faible qu'une grande fraction de l'échantillon sera magnétiquement gelée, ce qui permet de vérifier qu'une transition est bien « bulk ». Notons que les muons sont implantés aléatoirement dans le volume de l'échantillon, on a donc ainsi accès à la *fraction magnétique volumique*, que l'on peut suivre en fonction de la température. La Fig. II.13 donne l'exemple de l'apparition du magnétisme ordonné dans  $\text{Na}_{0.87}\text{CoO}_2$  à  $T_N = 20$  K, avec une fraction magnétique de  $\approx 85\%$  et le reste de l'échantillon ne transitant pas donc de nature différente (autre taux de sodium ou phases d'impuretés).

### II.2.3.2 Caractérisation de l'état gelé en champ nul

**Expression générale de la polarisation** En champ appliqué nul (« zero-field  $\mu\text{SR}$  »), le champ interne est seul responsable de l'évolution de la polarisation des muons. Considérons d'abord l'effet d'un champ local  $H$  sur l'évolution du spin d'un muon, à l'aide des conventions de la Fig. II.14 :

$$S_z(t, \mathbf{H}) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H t) \quad (\text{II.38})$$

Le muon précesse *toujours* à  $\omega = \gamma_\mu H$ , l'orientation du champ n'agissant que sur les poids respectifs des fractions constante et oscillante. Pour revenir à la polarisation moyenne, on intègre sur la distribution de champ interne  $W(\mathbf{H})$  aux sites des muons :

$$P_z(t) = \int W(\mathbf{H}) S_z(t, \mathbf{H}) d\mathbf{H} \quad (\text{II.39})$$

Cette expression ne fait aucune hypothèse sur l'origine de la distribution de champ. Notamment, cette distribution peut être en partie d'origine angulaire dans le cas d'une poudre avec orientation aléatoire des cristallites, ce qui était notre cas. Dans le cas d'une poudre parfaitement désordonnée, le terme indépendant du temps en  $\cos^2 \theta$  est moyenné angulairement à  $1/3$ . Cette composante constante est caractéristique d'une distribution de champ statique distribuée en angle. Elle correspond à la composante moyenne de la distribution selon l'axe ( $Oz$ ) de polarisation.

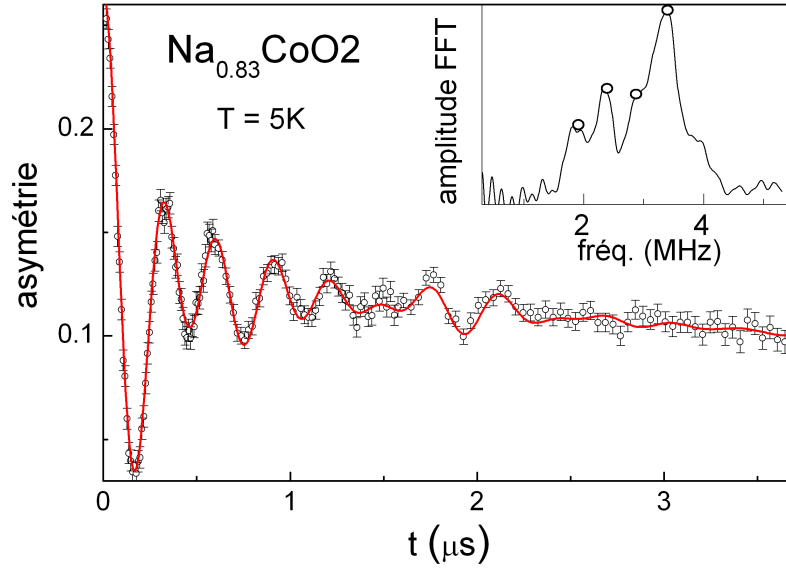


FIG. II.15 – Dépolarisation en champ appliqué nul dans  $\text{Na}_{0.83}\text{CoO}_2$  [58]. L'ajustement (trait épais) a été effectué en utilisant les fréquences caractéristiques données par la transformée de Fourier (encart).

**État magnétiquement ordonné** Dans le cas d'un champ ordonné, la distribution de champ interne sera la somme d'autant de distributions continues  $W_i(\mathbf{H})$  qu'il y a de sites de muons magnétiquement non-équivalents vis-à-vis de l'ordre des spins électroniques, pondérée par la proportion de chacun de ces sites. Pour une poudre désordonnée, et avec par exemple des distributions  $W_i$  gaussiennes centrées en  $H_i$ , on observe alors un jeu d'oscillations relaxées de pulsations  $\gamma_\mu H_i$ , de part et d'autre de la ligne de base à  $1/3$  caractéristique du magnétisme statique. Dans le cas d'un ordre incommensurable, on observera dans le domaine temporel la fonction de Bessel du premier type  $J_0(t)$  (voir par ex. [146]).

La Fig. II.15 montre l'asymétrie mesurée dans  $\text{Na}_{0.83}\text{CoO}_2$  [58], où l'on observe, pour la quasi-totalité de l'échantillon, des battements caractéristiques d'un ordre commensurable. La transformée de Fourier correspondante donne la distribution de champ statique interne, dont on peut suivre les fréquences caractéristiques en fonction de la température.

### II.2.3.3 Fluctuations de champ interne

Dans le cas d'un champ *statique* désordonné obéissant à une loi gaussienne ou lorentzienne, il est possible de calculer analytiquement la fonction de relaxation [147] :

$$P_z^G = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{\Delta^2 t^2}{2}\right) \quad (\text{II.40})$$

$$P_z^L = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - at) \exp(-at) \quad (\text{II.41})$$

La fonction II.40 (cf Fig. II.16) est la fonction de Kubo-Toyabe en champ nul, très fréquemment rencontrée [148]. Cependant certains matériaux, notamment les systèmes ma-

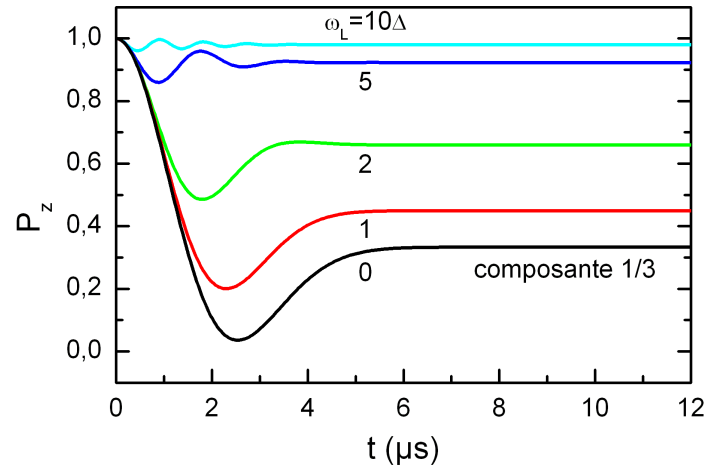


FIG. II.16 – Fonction de Kubo-Toyabe statique en champ nul et découplage par application d'un champ longitudinal (*simulation avec  $\frac{\Delta}{2\pi\gamma_\mu} = 8 \text{ G}$* ).

gnétiquement frustrés, sont susceptibles de présenter un champ fluctuant temporellement. Par ailleurs, dans certains systèmes comme le cuivre [149], le muon est susceptible de diffuser d'un site interstitiel à un autre par saut incohérent ou effet tunnel [150], ce qui est du point de vue de la  $\mu\text{SR}$  est strictement équivalent à une fluctuation temporelle du champ. Afin de tester la présence de telles fluctuations, on peut mesurer la relaxation en présence d'un champ appliqué longitudinal, c'est-à-dire selon l'axe de polarisation initial.

**Champ longitudinal en l'absence de fluctuations** En nous limitant au cas d'un champ statique désordonné décrit par une distribution gaussienne II.35 tel le champ dipolaire nucléaire, la fonction II.40 devient en présence de  $H_L$  [147] :

$$P_z^{GL}(t, H_L) = 1 - \left( \frac{2\Delta^2}{\omega_L^2} \right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta^2 t^2}{2}\right) \cos(\omega_L t) \right] + \left( \frac{2\Delta^4}{\omega_L^3} \right) \int_0^t \exp\left(-\frac{\Delta^2 \tau^2}{2}\right) \sin(\omega_L \tau) d\tau \quad (\text{II.42})$$

avec  $\omega_L = \gamma_\mu H_L$ . Sous l'effet d'un champ longitudinal suffisamment intense ( $H_L > 10\Delta/\gamma_\mu$ , soit une centaine de gauss pour le champ dipolaire nucléaire), la polarisation est *découplée* du champ interne comme montré sur la Fig II.16.

**Champ longitudinal en présence de fluctuations** Pour traiter le cas d'un champ dynamique, on utilise souvent l'approximation de collisions fortes (« Strong Collision Approximation »), qui suppose que le champ local est instantanément modifié à un temps  $t$  avec une loi de probabilité  $\exp(-\nu/t)$  où  $\nu$  est la fréquence caractéristique de fluctuation. Dans cette approche, un certain ensemble de muons subira la loi de relaxation statique entre  $t = 0$  et

$t_1$  et l'instant de la première collision, puis la loi de relaxation statique redémarrera avec les nouvelles conditions initiales à  $t_1$ , et ainsi de suite de collision en collision. À un instant  $t$ , on a donc la moyenne statistique des dépolarisations subies par les ensembles de muons ayant subi jusque là 1,2,3... collisions à différents instants intérieurs [151], ce qui se résout mathématiquement en :

$$P_z^D(t, \nu) = e^{-\nu t} \left[ P_z^S(t) + \nu \int_0^t P_z^S(t_1) P_z^S(t - t_1) dt_1 + \nu^2 \int_0^t \int_0^{t_1} P_z^S(t_1) P_z^S(t_2 - t_1) P_z^S(t - t_2) dt_1 dt_2 + \dots \right] \quad (\text{II.43})$$

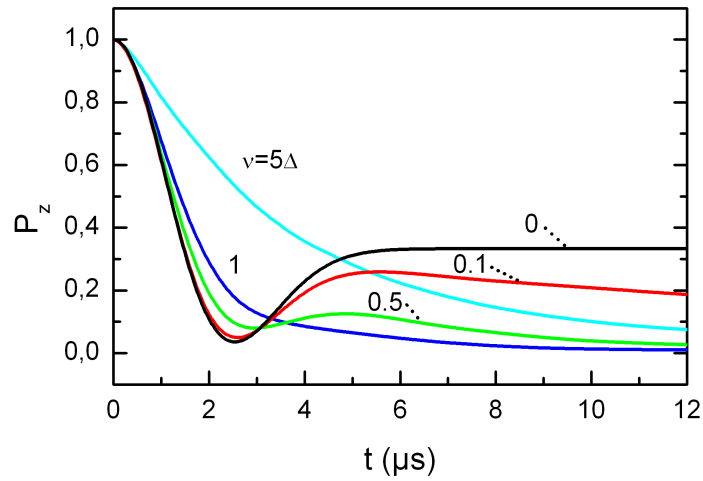
où  $P_z^{D/S}(t, \nu)$  désigne respectivement les fonctions de relaxation dynamique et statique. Dans le cas du champ dipolaire nucléaire, on obtient ainsi la fonction de Kubo-Toyabe dynamique, dont le comportement *en champ appliqué nul* et en fonction du rapport  $\nu/\Delta$  est donné sur la Fig. II.17(a). Dès les faibles fluctuations ( $\nu/\Delta \approx 0.1$ ) la composante 1/3 est dégradée, mais cela peut être difficile à observer si  $\Delta$  est faible car il faut alors avoir accès aux temps longs. Le passage à de fortes fluctuations ( $\nu/\Delta > 5$ ) fait tendre vers un comportement exponentiel  $\exp(-2\Delta^2 t/\nu)$  qui permet l'obtention fiable de  $\nu$ . Que se passe-t-il si l'on applique maintenant un champ longitudinal ? Du fait des fluctuations de champ, les spins des muons vont moins bien répondre au champ appliqué. Il sera donc bien plus difficile de découpler la polarisation, comme indiqué sur la Fig. II.17(b).

## II.2.4 Dispositifs expérimentaux

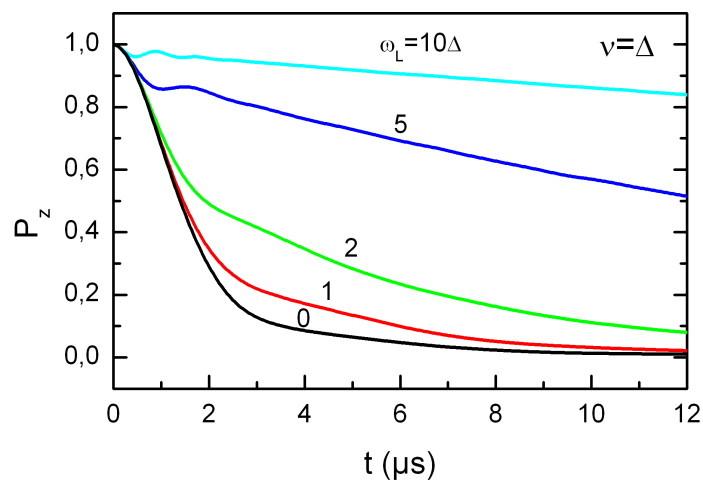
Bien que la  $\mu\text{SR}$  soit une technique de grand instrument bien moins répandue que la diffraction de neutrons ou la diffraction X sur synchrotron, elle reste une technique bien développée. Une raison fondamentale à cela est que là où un flux de protons est disponible, l'ajout de lignes de muons ne nécessite d'utiliser que quelques pourcents de ce flux. On distingue deux grands types de sources, selon que le flux de muons est continu (PSI : Paul Scherrer Institut, Suisse ; TRIUMF : Tri-University Meson Facility, Canada) ou pulsé (ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Royaume-Uni ; BOOM : Booster Muon Facility, KEK, Japon).

Les sources continues produisent des muons à partir d'un flux continu de protons, c'est-à-dire que les muons arrivent pratiquement un par un dans l'échantillon. Lorsqu'un muon sort de la ligne de faisceau, il est détecté juste avant implantation et une horloge est initialisée à 0. Lorsqu'un positron est détecté au temps  $t$ , et si aucun autre muon n'est arrivé entre temps, on peut associer ce positron au muon incident et incrémenter la case correspondant à  $t$  de l'histogramme temporel.

- Ce mode de fonctionnement assure une excellente résolution temporelle, de l'ordre de la nanoseconde, et sans aveuglement de l'électronique de détection aux temps courts comme c'est le cas en RMN. Il est donc possible d'accéder à des phénomènes transitoires et à des champs de fréquence allant jusqu'à environ la centaine de MHz. Par contre, il y a un compromis difficile à réaliser entre flux et temps maximal de détection. En effet, si le flux est très élevé, il est davantage probable qu'un nouveau muon arrive avant que le précédent se soit désintégré. Dans la pratique le flux est



(a)



(b)

FIG. II.17 – Fonction de Kubo-Toyabe dynamique **(a)** en champ nul **(b)** en champ longitudinal pour découplage (*simulation avec  $\frac{\Delta}{2\pi\gamma_\mu} = 8 \text{ G}$* ).

limité de telle sorte que l'on puisse compter sans difficultés les événements jusqu'à environ  $10 \mu\text{s}$  ce qui est contraignant pour les matériaux à relaxation lente.

- Le bruit de fond associé à cette technique, issu de muons se désintégrant à des temps longs et dont les positrons sont faussement associés à des muons ultérieurs, est indépendant du temps. Il est donc aisé de le soustraire par comptage des événements aux temps négatifs (avant implantation de chaque muon).

Les sources pulsées utilisent des paquets de protons, d'où des paquets de quelques centaines de muons de largeur temporelle non-nulle ( $\approx 80 \text{ ns}$  à ISIS). L'horloge de comptage est initialisée sur le centre de gravité de chaque paquet juste avant implantation. Chaque paquet donne alors naissance à un flot de positrons tous associés au temps initial du paquet.

- Il est donc possible d'utiliser des flux de muons très grands avec des temps de mesure allant jusqu'à la vingtaine de microsecondes (10 demi-vies), car tant que les paquets sont suffisamment distants en temps les uns des autres, ils n'interfèrent absolument pas. La difficulté vient alors de la saturation du système de détection, ce qui impose de recourir à un grand nombre de photomultiplicateurs couvrant chacun un faible angle solide (jusqu'à 192 détecteurs sur l'instrument ARGUS à ISIS). Cependant les temps courts ( $< 0.2 \mu\text{s}$ ) sont peu accessibles car l'électronique de détection est aveuglée par le grand nombre d'évènements, de même que les phénomènes transitoires rapides ( $< 1 \mu\text{s}$ ) car la largeur temporelle du paquet restreint l'étude aux fréquences inférieures à 10 MHz.
- Le bruit de fond de cette technique est intrinsèquement faible, cependant il faut tenir compte d'une ligne de base significative (10–20% de l'asymétrie totale) due à l'emploi d'un faisceau large (pour un flux élevé), dont une fraction des muons aboutit en dehors de l'échantillon. Des calibrations permettent de s'en affranchir lors de l'analyse.

Les cobaltates de sodium présentent, dans l'état paramagnétique, une relaxation compatible avec les deux types de sources. Il en est de même pour les différents états ordonnés magnétiquement, dont les fréquences sont de quelques MHz. Nous avons donc pu travailler indifféremment à ISIS et PSI, avec toutefois un avantage à la source pulsée dans l'étude des ordres magnétiques, du fait d'une statistique de comptage nettement plus favorable (facteur 3 à 4) au calcul de transformées de Fourier de la relaxation.



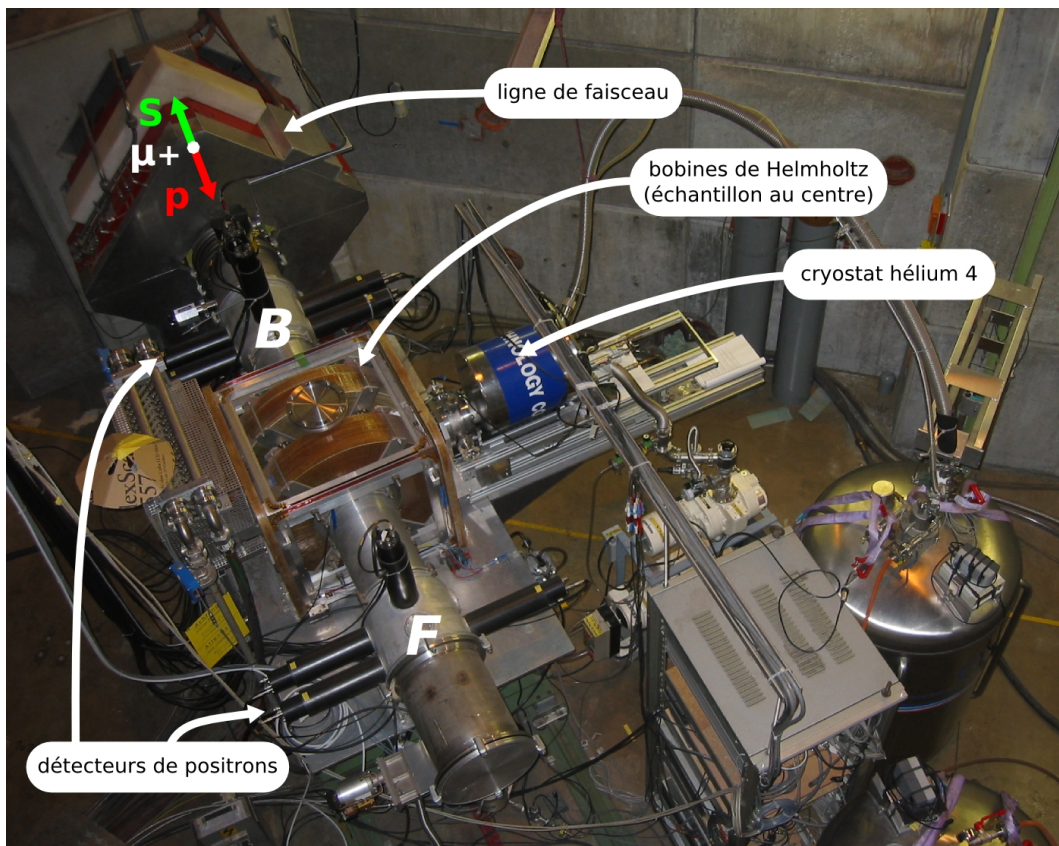


FIG. II.18 – L'instrument GPS à PSI.

La RMN et la  $\mu$ SR sont deux techniques particulièrement puissantes de caractérisation du magnétisme, grâce à leur grande sensibilité, et à leur caractère de sonde locale, en volume.

En reposant sur le suivi de la polarisation d'un système de spins couplé au matériau, elles donnent accès à certaines propriétés statiques et dynamiques de l'échantillon. Dans le cas de la RMN, l'existence de couplages variés avec l'environnement et la connaissance de l'emplacement cristallographique des sites sondés permettent d'accéder finement à la susceptibilité locale de spin électronique, ainsi qu'à l'environnement de charge pour les noyaux de spin  $I > \frac{1}{2}$ . Elle permet ainsi de distinguer les sites s'ils présentent une valence ou un magnétisme spécifique, et de caractériser la dynamique. En revanche, la fréquente complexité des spectres et la très faible polarisation rendent les mesures longues et l'interprétation lourde. En  $\mu$ SR, cette polarisation est à 100% donc très facile à suivre, et la détection/caractérisation du magnétisme gelé aisée. De plus il n'est pas nécessaire d'imposer un fort champ qui pourrait altérer le comportement du matériau. Cependant, le flou sur l'emplacement précis des sondes implantées ainsi que leur couplage souvent uniquement dipolaire avec l'environnement ne facilitent pas l'analyse fine de l'éventuel ordre magnétique. Les deux techniques sont donc susceptibles d'être complémentaires dans la caractérisation d'un matériau, et ce d'autant plus que leurs fenêtres de temps ne se recouvrent pas ou peu.

En sondant microscopiquement la matière, RMN et  $\mu$ SR permettent non seulement d'accéder à une information riche car dépendante des différents sites microscopiques explorés, mais aussi de s'affranchir des problèmes de mélanges de phases et d'impuretés. On déterminera ainsi le caractère intrinsèque ou non d'une transition magnétique, et, dans le cas de la RMN, la présence de défauts magnétiques. C'est une propriété particulièrement précieuse dans l'exploration d'un diagramme de phase tel que celui des cobaltates, encore mal caractérisé.



## Chapitre III

# L'isolant de bande non-magnétique $\text{Na}_1\text{CoO}_2$

Dans le diagramme de phase des cobaltates présentés au chapitre I, nous avons mis en avant un paradoxe apparent : l'émergence de corrélations magnétiques et d'ordres magnétiques à longue distance a lieu lorsque le taux de sodium est élevé ( $x \geq 0.5$ ), c'est-à-dire quand le nombre de cobalts magnétiques ( $\text{Co}^{4+}$ ,  $S=1/2$ ) tend à diminuer au profit d'un plus grand nombre de cobalts non-magnétiques ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $S=0$ ). Bien entendu, cette description présuppose le schéma commode mais simpliste d'une dichotomie  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  avec des moments magnétiques localisés. Expliquer ce paradoxe, en montrant par exemple la présence d'états de valence intermédiaires et de textures locales spécifiques, n'est a priori pas chose aisée compte tenu de la complexité des spectres RMN (cf. [36, 112] pour  $x=0.67$  et  $x=0.75$ ), et plus particulièrement à cause de la méconnaissance de l'ordre structural des plans sodium dans ces phases et donc de son impact sur les plans cobalt.

Un préalable nécessaire est donc l'étude de la phase  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ , afin d'y vérifier l'état  $3+$  bas-spin ( $S=0$ ) de tous les cobalts, correspondant à une bande  $t_{2g}$  pleine et une bande  $e_g$  vide. Cette étude est facilitée par la parfaite connaissance de la structure cristalline. Nous avons ainsi mené des mesures par SQUID,  $\mu\text{SR}$  et RMN, qui nous ont amené à montrer l'absence de tout magnétisme dans cette phase et l'existence d'un unique état  $\text{Co}^{3+}$  bas-spin<sup>1</sup>. Cet état a pu être bien caractérisé, et peut donc servir de point de référence dans l'étude des phases à taux de sodium inférieurs, dont les multiples sites de cobalt sont d'identification difficile.

Une étude de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  par RMN à l'angle magique a été menée par Siegel *et al.* [153]. Les paramètres RMN du sodium et du cobalt à température ambiante ont été déterminés avec précision, cependant l'absence de mesure des dépendances en température ne permet pas de répondre quant aux propriétés magnétiques et aux états de charge des plans cobalt du système. Par ailleurs, une étude en température parallèle à la nôtre a été menée par de Vaulx *et al.* [154] et rejoint notre étude sur un certain nombre de points.

---

<sup>1</sup>Cette étude a fait l'objet d'une publication [152].

### III.1 Échantillons et structure cristallographique

Nous avons travaillé sur une poudre obtenue par voie solide, tel que décrit à la section I.4.1. Le produit de la réaction a été caractérisé par diffraction de rayons X sur poudre, dans l'intervalle  $2\theta=10^\circ-130^\circ$  et en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre, comme indiqué sur la Fig. III.1. 51 réflexions indépendantes ont été mesurées. La structure trouvée est rhombo-

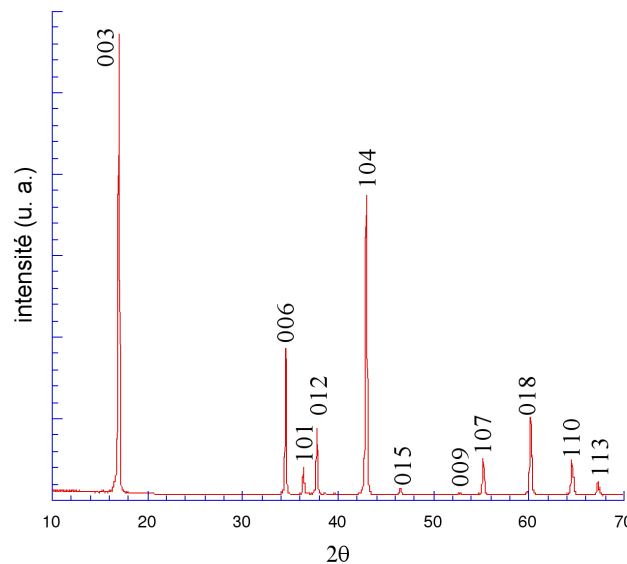


FIG. III.1 – Spectre de diffraction X sur poudre à  $T=300$  K

édrique et s'indexe dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (#166), en accord avec les précédentes déterminations [1, 22]. La maille élémentaire comporte trois unités formulaires. L'affinement Rietveld donne les positions atomiques de la table III.1, et les paramètres de réseau  $a=2.888\ 26(5)$  Å et  $c=15.5989(2)$  Å (avec  $R=4.19$  et  $wR=6.93$ , ce qui confirme l'hypothèse de calcul). Aucune réflexion satellite additionnelle n'a été observée. L'absence de toute modulation ou distorsion indique un ordre parfait à longue distance au moment de la synthèse.

Atome	Site	Taux d'occupation	$x$	$y$	$z$	$B$
Na	$3a$	1.019(9)	0	0	0	0.85(8)
Co	$3b$	1	0	0	0.5	0.28(3)
O	$6c$	1	0	0	0.7697(2)	0.58(8)

TAB. III.1 – Positions atomiques de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  à  $T=300$  K.

Ainsi qu'il est montré sur la Fig. III.2, les couches atomiques s'empilent de façon compacte avec une séquence ...-A-B-C-... selon l'axe  $c$ . Une particularité de cette structure est qu'il y a un unique site cristallographique pour les sodiums, qui sont tous en vis-à-vis des

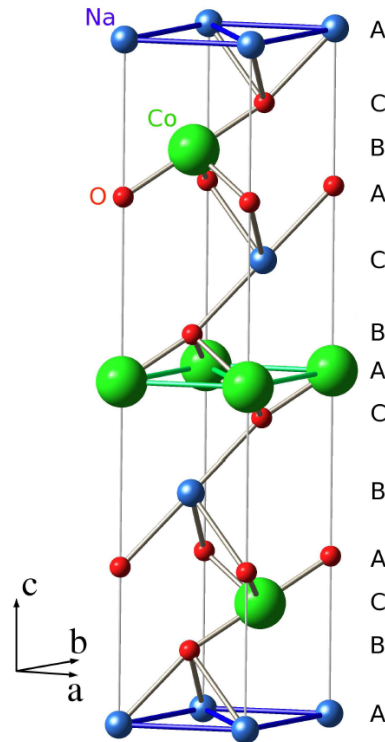


FIG. III.2 – Maille élémentaire de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ . Certaines liaisons inter-atomes sont dessinées pour faciliter la visualisation, sans considération d'à-propos physique.

barycentres des triangles de cobalts inférieur et supérieur (site Na2). La séquence d'empilement fait donc qu'ils sont piégés dans un octaèdre  $\text{NaO}_6$  ( $d(\text{Na-O})=2.316(2)$  Å) qui ne permettra pas leur diffusion, au contraire d'une cage trigonale prismatique. Aucun sodium n'occupe de sites Na1, en vis-à-vis direct de cobalts, ce qui contraste avec les autres phases [15] qui présentent toutes une occupation non-nulle des deux types de site. Par conséquent, il n'y a aussi qu'un seul site cristallographique pour le cobalt, de coordination octaédrique ( $d(\text{Co-O})=1.941(1)$  Å). Dans l'hypothèse d'un unique état  $\text{Co}^{3+}$  de tous les cobalts, on attend alors un unique environnement pour tous les noyaux de sodium, de même que pour les noyaux de cobalt.

## III.2 Susceptibilité magnétique macroscopique

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  avec un SQUID (Quantum Design MPMS Magnetometer). Afin de vérifier la présence ou non d'une contribution ferromagnétique, nous avons mesuré la dépendance en champ de l'aimantation pour plusieurs valeurs de  $T$  entre 2 K et 280 K. Aucune hystérèse n'a été constatée, d'où l'absence d'une telle contribution.  $\chi_m$  a alors été mesurée dans un champ appliqué de 1000 G et dans la gamme  $T=2-300$  K comme représenté sur la Fig. III.3.  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  présente une susceptibilité faible et très peu dépendante de la température, à l'exception d'une importante remontée à basse température. Une telle remontée est observée pour tous les taux de sodium, comme par exemple ici pour  $x=0.83$ , et est habituellement attribuée à des moments locaux d'impuretés

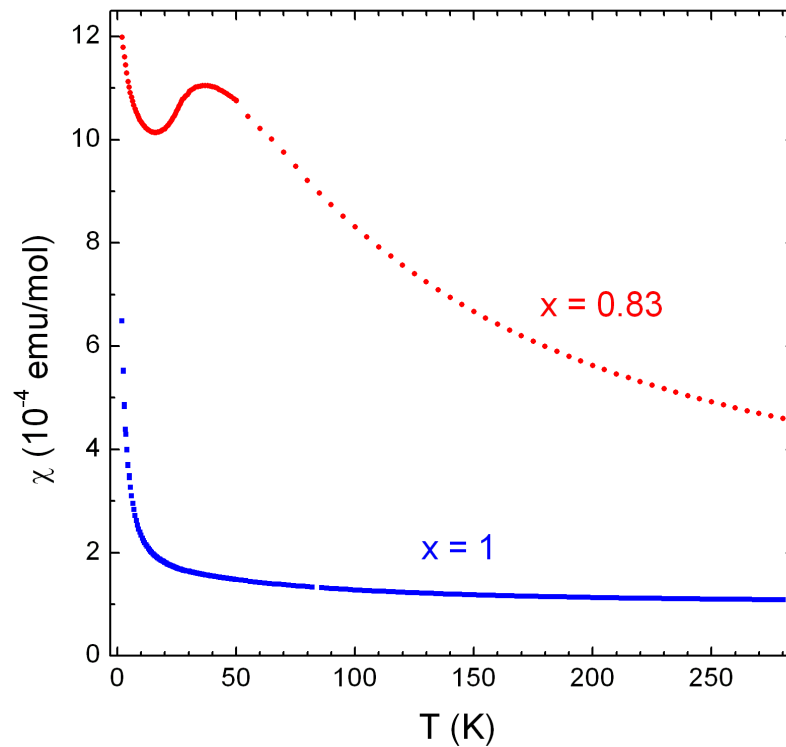


FIG. III.3 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique macroscopique de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ , comparée à celle de la phase  $x=0.83$  (avec respectivement  $H=1$  et  $10$  kG). Dans le signal de cette dernière, le décrochement vers  $T \approx 30$  K révèle la présence d'un ordre magnétique à longue-distance vu par  $\mu\text{SR}$  [58] (même échantillon  $x=0.83$  dans ces mesures SQUID et  $\mu\text{SR}$ ).

paramagnétiques. Nous l'avons ajustée par une loi de Curie qui nous permet de remonter au nombre  $N_0$  d'impuretés paramagnétiques (supposées de spin  $S=1/2$ ) correspondant :

$$\chi_m = \frac{N_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \approx \frac{10 \cdot 10^{-6}}{T} \text{ emu/g} \quad (\text{III.1})$$

avec  $g$  le facteur de Landé. Le calcul indique alors que cette constante de Curie équivaut à 0.3% d'impureté paramagnétique  $S=1/2$  par site cobalt. Cette mesure étant macroscopique, il est impossible de dire si cette contribution est extrinsèque à la phase étudiée ou pas. Ce sera en sondant localement par RMN que l'on pourra conclure. Le comportement plat à température plus élevée est par contre très différent de celui de la phase  $x=0.83$ . Contrairement à la gamme  $x=0.7-0.9$ , on n'observe pas une susceptibilité de type Curie-Weiss, tandis que les valeurs de susceptibilité sont au moins quatre fois plus faibles. Ces observations vont donc dans le sens d'une absence de paramagnétisme des plans cobalt, à vérifier par des mesures locales. Dans ce cas, la susceptibilité mesurée n'est plus que la somme d'une contribution diamagnétique  $\chi_{dia}$  et d'une contribution orbitale  $\chi_{orb}$ .  $\chi_{dia}$  a été estimée [36] dans la phase  $x=0.67$  à  $-0.35 \times 10^{-4}$  emu/mol, ce qui demeure une évaluation correcte pour  $x=1$  compte tenu de la faible différence de composition. On obtient alors  $\chi_{orb} \approx 1.5 \times 10^{-4}$  emu/mol, que l'on pourra comparer à la mesure de la contribution orbitale au déplacement RMN du cobalt.

### III.3 Recherche de magnétisme statique par $\mu$ SR

Afin de vérifier l'absence d'ordre magnétique intrinsèque, une sonde locale est nécessaire. Utilisée avec succès dans la détection et la caractérisation des ordres magnétiques des phases avec  $x=0.5-0.9$  [53, 54, 58, 155], la  $\mu$ SR est un outil approprié car très sensible à tout magnétisme gelé, ordonné ou non. Nous avons réalisé nos mesures sur le dispositif « MuSR » de l'installation ISIS du Rutherford Appleton Laboratory (Royaume-Uni).

La Fig. III.4(a) montre une mesure typique en champ appliqué nul à  $T=1.3$  K, ce qui est sensiblement inférieur à la plus basse ( $\approx 19$  K) des transitions observées dans la région  $x=0.75-0.9$ . Nous observons deux contributions au signal, d'allures nettement différentes :

- La majeure partie ( $\approx 70\%$ ) de l'asymétrie relaxe aux temps longs en un temps caractéristique de 5-6  $\mu$ s, avec un profil approximativement gaussien.
- Le reste de l'asymétrie ( $\approx 30\%$ ) disparaît aux temps courts, où se produit une rapide dépolarisation.

La contribution majoritaire ne voit donc aucun magnétisme statique d'origine électronique. Sa dépolarisation lente est a priori dûe au seul champ dipolaire nucléaire. Afin de vérifier le caractère essentiellement statique et la faible valeur de ce champ, nous avons procédé à des mesures en champ appliqué longitudinal, tel qu'indiqué sur la Fig. III.4(c) toujours pour  $T=1.3$  K. Un champ de 40 G est suffisant pour maintenir la polarisation des muons selon sa direction initiale à  $t=0$ , pour les muons implantés dans cette fraction non-magnétique de l'échantillon. Cette contribution au signal reflète donc bien l'effet d'un champ dipolaire nucléaire quasi-statique, d'amplitude  $\approx 5-10$  G, ce qui est similaire à la situation observée dans l'état paramagnétique des phases à  $x < 1$ . Il est donc pertinent de

décrire la relaxation en champ nul par une fonction de relaxation de Kubo-Toyabe, décrivant l'effet d'une distribution gaussienne de champ statique avec orientation aléatoire, en introduisant éventuellement des fluctuations modérées du champ dipolaire nucléaire que nous ne sommes pas à même de pouvoir totalement rejeter par une expérience en champ longitudinal.

La contribution minoritaire, qui relaxe durant la première microseconde, ne peut subir une telle dépolarisation que sous l'effet d'un magnétisme d'origine électronique, au contraire de la contribution majoritaire, et probablement désordonné (bande large de fréquences de précession). À l'aide de mesures en champ longitudinal plus élevé (voir la Fig. III.4(c)), on obtient le découplage seulement partiel de la polarisation vis-à-vis du fort magnétisme intrinsèque, car les valeurs de champ employées sont faibles en comparaison. On ne peut donc pas totalement exclure la présence de fluctuations à  $T=1.3$  K pour cette contribution, mais elles sont a priori faibles. Cependant, à température plus élevée, cette contribution semble présenter des fluctuations de champ marquées. Le découplage en champ longitudinal devient en effet bien plus difficile comme montré sur la Fig. III.4(d) à  $T=40$  K. La contribution majoritaire montre aussi des signes de fluctuations, mais bien moindres ce qui indique peut-être un petit effet de couplage entre les champs des deux contributions (si présence de micro-domaines magnétiques).

**Ajustement et proportions précises des phases** Afin de caractériser plus finement la relaxation à  $T=1.3$  K, nous avons donc ajusté le signal en champ nul par la somme d'une fonction Kubo-Toyabe dynamique  $\Phi_{DKT}$  correspondant à la fraction non-magnétique de l'asymétrie, d'une exponentielle étirée correspondant à la fraction magnétique gelée, et d'un fond continu  $A_b$  :

$$\mathcal{A}_{fit}(t) = A_{DKT}\Phi_{DKT}(\Delta H, \nu, t) + A_e e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha} + A_b \quad (\text{III.2})$$

L'ajustement obtenu est indiqué en trait plein sur la figure III.4(a). La fonction Kubo-Toyabe dynamique a une asymétrie  $A_{DKT}=0.154(6)$ , avec une largeur  $\Delta H=3.50(15)$  G de la distribution gaussienne d'amplitude du champ dipolaire nucléaire, et une faible fréquence de fluctuation  $\nu=0.09(2)$  MHz de ce même champ. Ce  $\Delta H$  correspond à une largeur gaussienne  $\sigma \approx 0.30 \mu\text{s}^{-1}$  dans le domaine fréquentiel, ce qui est un peu supérieur à  $\sigma \approx 0.2-0.25 \mu\text{s}^{-1}$  mesuré à taux de sodium inférieur. Le plus grand nombre de moments nucléaires présents pour  $x=1$  explique au moins en partie cette différence. Nous avons vérifié par simulation que ces valeurs de  $\Delta H$  et  $\nu$  étaient en bon accord avec les mesures en champ longitudinal. L'exponentielle étirée a une asymétrie  $A_e=0.08(1)$ , une constante de temps  $\tau=0.095(20) \mu\text{s}$ , et un exposant  $\alpha=0.50(5)$ , tandis que  $A_b=0.025(3)$ . Nous trouvons donc bien 2/3 de phase non magnétique et 1/3 de phase gelée désordonnée.

Puisque l'une de ces contributions est gelée et l'autre non, il est possible de suivre leurs proportions en fonction de la température par des mesures en champ transverse : la contribution gelée ignorera le champ, l'autre oscillera à  $\nu=\gamma_\mu H_{TF}$ . Avec  $H_{TF}=20$  G, nous trouvons des fractions comparables à celle obtenues en champ nul, sans variation significative dans l'intervalle  $T=1.3-90$  K (cf. Fig III.4(b))<sup>2</sup>. La contribution magnétique

<sup>2</sup>La redescente apparente à  $T=90$  K n'est pas significative puisqu'elle correspondrait à un gel supplémentaire en montant en température, ce qui est très improbable.

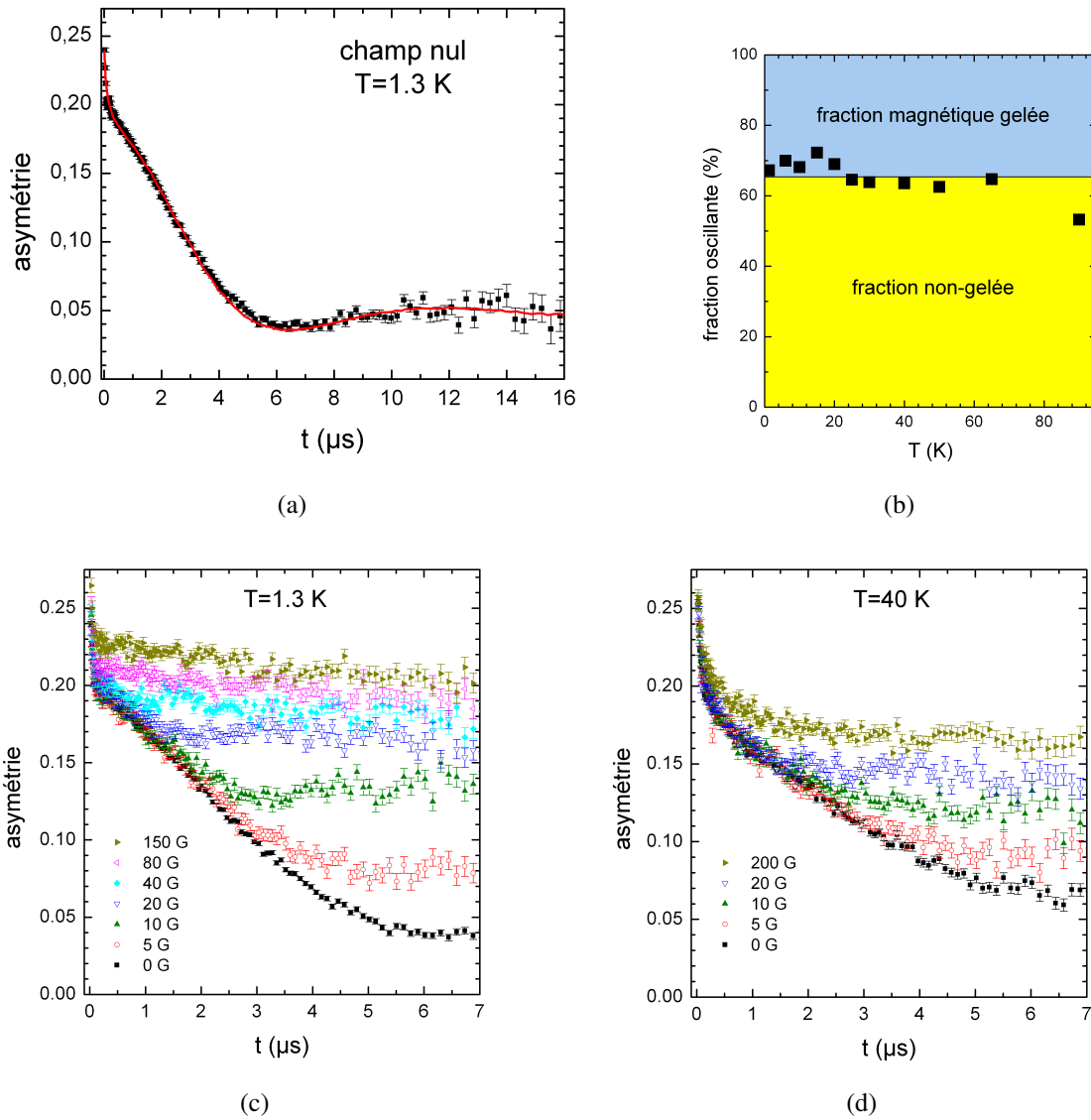


FIG. III.4 – (a) Signal de  $\mu$ SR en champ nul à  $T=1.3$  K, avec un ajustement à trois composantes (Kubo-Toyabe dynamique, exponentielle étirée et fond continu) en trait plein. (b) Dépendance en  $T$  des fractions gelée et non-gelée magnétiquement. (c) Signal en champ longitudinal à  $T=1.3$  K et (d)  $T=40$  K.

étant préservée jusqu'à 90 K, elle est clairement sans rapport avec les phases à  $x=0.75-0.9$ , dont la mise en ordre magnétique subsiste au plus jusqu'à  $T \approx 28$  K. Notons que les deux contributions correspondent nécessairement à des phases ségréguées, au moins à l'échelle de domaines, pour que l'on puisse observer ces deux comportements. Au final, on peut donc sans ambiguïté affirmer que la contribution majoritaire (a priori Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>, ce que l'on va vérifier néanmoins par RMN) correspond à une phase non-magnétique, tandis que la contribution minoritaire correspond à une phase d'impuretés, probablement due à une phase parasite type oxyde de cobalt (cf. Sec. III.6).

### III.4 Susceptibilité de spin vue par RMN du sodium

Rappelons ici l'avantage de la RMN sur la  $\mu$ SR, à savoir qu'en RMN les sites sondés sont connus. Il est donc bien plus aisé de distinguer clairement entre différentes phases de cobalt, par exemple en croisant les informations obtenues par RMN du sodium et RMN du cobalt.

Or, comme nous venons de le voir, les échantillons de Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub> sont favorables au développement d'au moins une phase d'impuretés, qui bien que ségréguée de la phase de cobaltate proprement dite, laisse planer un doute quant à la pureté de cette dernière. On peut notamment se demander si la queue de Curie observée par SQUID à basse température est intrinsèque à la phase  $x=1$  ou bien si elle correspond à une phase d'impuretés. Afin de répondre à cette question, nous pouvons utiliser la RMN du sodium qui va sonder l'éventuel effet local de ces impuretés paramagnétiques.

Par ailleurs, ayant établi le caractère non-magnétique de la phase majoritaire vue en  $\mu$ SR, il nous faut vérifier par RMN que cette phase correspond bien à ce que l'on attendrait de Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub> non-magnétique, en sondant l'état de charge et de spin des plans cobalts. Nous pourrions pour cela effectuer immédiatement la RMN du cobalt. Si la susceptibilité de spin des plans cobalts est bien nulle, alors la contribution de spin au déplacement RMN du cobalt sera nulle. Il reste cependant la contribution orbitale, d'amplitude a priori importante du fait du terme de Van Vleck, et dont nous ne pouvons être complètement certains, en particulier quant à son évolution en température. Or, il a été clairement établi que le sodium présente un couplage hyperfin non nul avec la susceptibilité intrinsèque des plans cobalts [35, 36]. Cette susceptibilité peut donc aussi être sondée par RMN du sodium, avec l'avantage d'un terme orbitale (déplacement chimique) cette fois très faible. L'analyse sera donc moins ambiguë.

#### III.4.1 Spectre du sodium

La Fig. III.5 montre le spectre<sup>3</sup> de <sup>23</sup>Na mesuré à  $T=4.2$  K, par balayage du champ  $H_0$ . Nous observons une transition centrale bien résolue, au-dessus d'une distribution large avec quatre singularités régulièrement espacées, symétriques par rapport à la raie centrale. Cela correspond bien à une distribution de poudre non-orientée à trois dimensions, en ac-

<sup>3</sup>Pour le sodium, nous avons typiquement choisi un temps  $\tau$  de 150  $\mu$ s pour la séquence écho de spin, et un temps entre séquences de 250 ms.



cord avec le fait que l'échantillon n'ait pas été aligné en champ dans une résine<sup>4</sup>. Cela va également de pair avec un unique site de sodium, comme permis par la structure cristallographique, et indique donc un unique environnement de charge des ions sodium. L'espace-temps égal des singularités et de la raie centrale impose que le gradient de champ électrique soit de symétrie axiale ( $\eta=0$ ). Il y a donc cohérence avec un même état de charge de tous les cobalts, qui induirait l'apparition d'un axe de symétrie d'ordre 3, selon l'axe  $c$ , du gradient de champ électrique aux sites sodium. Dans ce cas, la fréquence quadrupolaire est égal à deux fois l'espacement entre singularités, ce qui donne  $\nu_Q \approx 1.96$  MHz. Enfin, la symétrie des singularités par rapport à la raie centrale indique qu'il n'y a pas d'anisotropie significative du déplacement magnétique, ce qui est confirmé par le fait que la raie centrale peut être bien ajustée par une distribution de fréquences d'origine purement quadrupolaire.

Ces quelques observations guident l'ajustement du spectre entier, et on obtient finalement  $\eta=0.00(2)$ ,  $\nu_Q=1.96(2)$  MHz, et un déplacement magnétique essentiellement isotrope  $^{23}K_{iso}=44$  ppm. Cet ajustement figure en trait plein sur la Fig. III.5. Pour des température allant jusqu'à  $T=300$  K, nous n'observons aucune variation physiquement significative, avec une augmentation de moins de 3% de la fréquence quadrupolaire  $\nu_Q$ , pourtant très sensible à la dilatation/déformation éventuelle du réseau.

### III.4.2 Susceptibilité intrinsèque

Connaissant de façon fiable les paramètres quadrupolaires et leur très légère évolution en température, nous pouvons extraire le déplacement isotrope  $^{23}K_{iso}$  à une température donnée en mesurant seulement la raie centrale. Nous obtenons ainsi la dépendance en température représentée sur la Fig. III.6, avec  $x=0.35$  et  $x=0.67$  pour points de comparaison. La valeur de  $^{23}K_{iso}$  est extrêmement faible<sup>5</sup> pour  $x=1$ , avec aucune dépendance mesurable en température. Notons que les barres d'erreur plus grandes en-dessous de  $T=85$  K sont simplement dues au fait que l'on a travaillé en balayage de champ dans cette gamme de température, dispositif expérimental pour lequel l'incertitude sur la valeur du champ est de plusieurs gauss contre moins d'un gauss en champ fixe. Dans  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , les noyaux de sodium présentent d'importants couplages hyperfins avec les cobalts voisins à travers les orbitales des oxygènes [75]. Ces couplages hyperfins font des noyaux de sodium d'excellentes sondes de la susceptibilité électronique de spin  $^{59}\chi_{spin}$  des plans cobalt voisins. Le déplacement RMN du sodium se décompose ainsi en :

$$^{23}K = \frac{^{23}A_{hf}^{spin} \ ^{59}\chi_{spin}}{\mathcal{N}_A \mu_B} + ^{23}K_{chimique} \quad (\text{III.3})$$

où  $^{23}A_{hf}^{spin}$  est la constante de couplage hyperfin entre un sodium et les deux plans cobalt adjacents, sans hypothèse particulière sur la multiplicité et l'importance des différents chemins d'hybridation orbitalaire.  $^{23}K_{chimique}$  est le déplacement chimique du sodium, indépendant de la température et qui pour un état d'ionisation donné dépend très peu de l'environnement. Le couplage avec les plans cobalt a été bien mis en évidence dans la phase

<sup>4</sup>Nous avons essayé un tel alignement. La RMN du sodium a montré que l'échantillon était alors altéré, probablement sous l'effet de la résine.

<sup>5</sup>Il n'est pourtant pas nécessaire de prendre en compte des corrections de champ démagnétisant, car nous avons travaillé sur des poudres fines : au contraire des monocristaux, les cristallites sont très petites donc d'aimantation très faible.

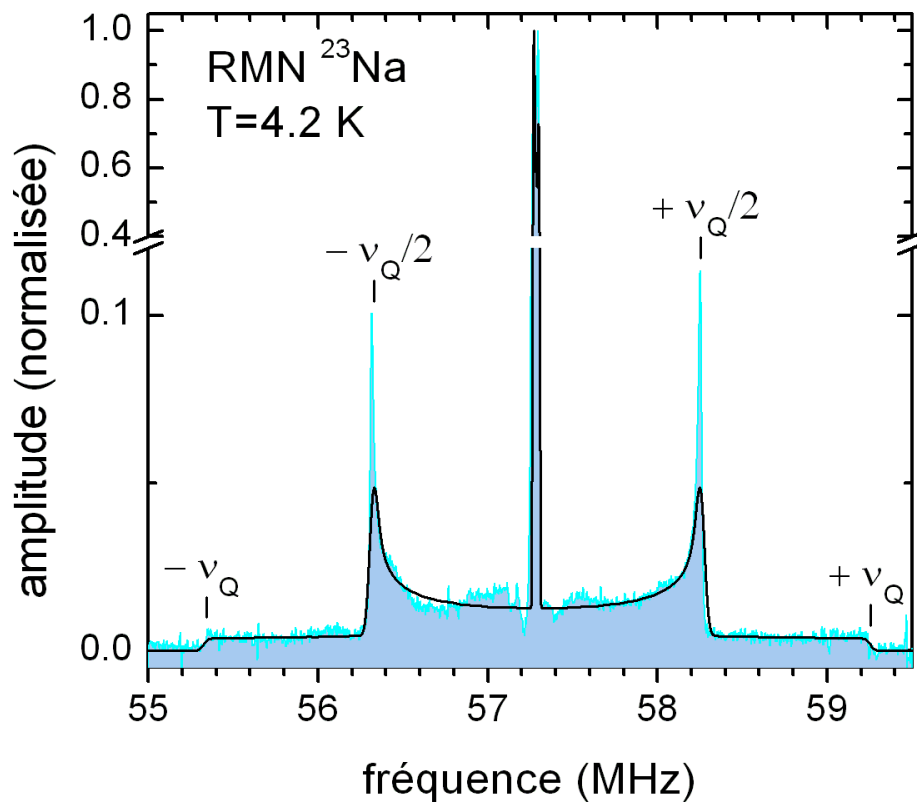


FIG. III.5 – Spectre RMN de  $^{23}\text{Na}$  à  $T=4.2$  K, avec en trait plein l'ajustement de la distribution de poudre. Ce spectre a été obtenu par balayage du champ, à la fréquence d'irradiation  $\nu_0=57.3$  MHz (référence : NaCl). Des tirets indiquent les quatre singularités quadripolaires.

$x=0.67$ , dans laquelle a été observée la même dépendance en température de  $\chi_m$  et de  $^{23}\text{K}$  [35]. À un tel taux de sodium,  $^{23}\text{K}_{\text{chimique}}$  est non-significatif devant  $^{23}\text{K}_{\text{spin}}$ , le premier terme de l'Éq. III.3. Pour  $x=1$ , nos données montrent que  $^{23}\text{K}$  est inhabituellement bas, de l'ordre de grandeur attendu<sup>6</sup> pour  $^{23}\text{K}_{\text{chimique}}$ . Cela indique donc que  $^{23}\text{K}_{\text{spin}}$  lui-même est très faible voire nul. Par conséquent, la susceptibilité de spin des cobalts  $^{59}\chi_{\text{spin}}(T)$  est très proche de zéro jusqu'à  $T=4.2$  K. C'est là un argument fort en faveur d'un état 3+ bas-spin de tous les cobalts, pour lequel aucun moment magnétique électronique n'est attendu.

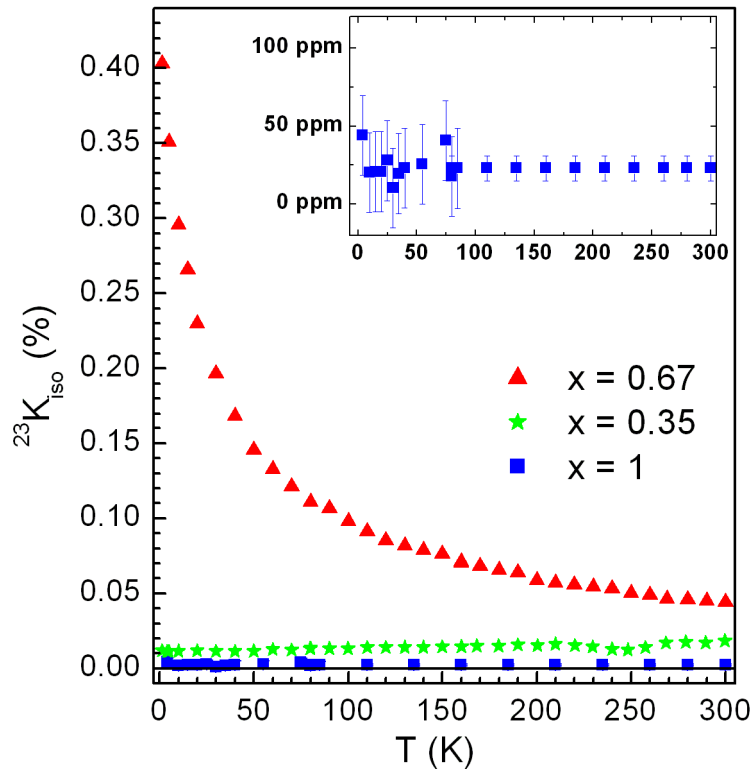


FIG. III.6 – Dépendance en température du déplacement magnétique isotrope du sodium dans la phase  $x=1$ , comparée à celles des phases  $x=0.35$  et  $x=0.67$  (données issues de [35]). L'encart détaille les très faibles valeurs pour  $x=1$ .

### III.4.3 Impuretés paramagnétiques

Il reste néanmoins la question du caractère intrinsèque à  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  de la remontée à basse température de la susceptibilité vue par SQUID. Nous pouvons tout de suite écarter l'hypothèse d'un très faible moment porté par un grand nombre de cobalts, en suivant le même raisonnement qu'au paragraphe précédent. En effet, si tel était le cas, les noyaux de sodium verraient ces moments, du fait des nombreux cobalts avec lesquels ils sont couplés (six dans chacun des plans cobalts adjacents). Par conséquent, le déplacement RMN du sodium refléterait cette variation à basse température, ce qu'il ne fait pas comme nous venons

<sup>6</sup>Le déplacement chimique du sodium vaut typiquement de -30 à +20 ppm [156].

de le voir.

Par contre, on pourrait envisager la présence de moments locaux dilués dans la phase  $x=1$ , provenant soit d'impuretés soit d'un petit nombre de cobalts magnétiques. Les noyaux de sodium sonderaient alors plus ou moins bien les impuretés selon leurs distances à celles-ci, par couplage dipolaire. On attendrait alors aucun déplacement de la raie RMN, mais un élargissement de celle-ci. En utilisant l'hypothèse de moments locaux  $S=1/2$ , avec 0.3% d'impureté paramagnétique par site de cobalt comme calculé à la Sec. III.2, cet élargissement peut être calculé à l'aide de la formule suivante [157] :

$$\pi\Delta\nu = \frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}}\rho c|B|\langle S_z \rangle \quad (\text{III.4})$$

avec  $\Delta\nu$  l'élargissement à mi-hauteur,  $\rho$  le nombre de sites possibles d'impuretés par unité de volume,  $c$  la concentration d'impuretés en ces sites ( $0 \leq c \leq 1$ ), et  $|B| = 2\mu_B\gamma_{\text{Na}}$  le couplage dipolaire.  $\langle S_z \rangle$  est donné par :

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{\gamma_e - \hbar} \frac{p_{eff}^2 \mu_B^2 H_0}{3k_B T} \quad (\text{III.5})$$

Nous avons ici  $\rho c$  égal à 0.3% fois le nombre de sites cobalts par unité de volume,  $p_{eff}=1.73$  et  $H_0=5.6$  T. On obtient donc  $\Delta\nu = \frac{32}{T}$  kHz (avec  $T$  la température) si tous les spins concernés sont dans la phase  $x=1$ . Cela signifie un élargissement de 7.5 kHz entre 85 K et 4.2 K, or on mesure tout au plus 18% de cette valeur lorsque l'on balaye la température<sup>7</sup>. Par conséquent, ces moments locaux sont essentiellement extrinsèques à la phase  $x=1$ , c'est-à-dire présents dans des phases d'impuretés. Notre conclusion sur l'état non-magnétique de tous les cobalts est donc maintenue.

## III.5 Caractérisation des $\text{Co}^{3+}$ par RMN du cobalt

Ayant établi l'état de charge et de spin des cobalts, il est souhaitable de le caractériser afin d'en faciliter l'identification dans d'autres phases. Nous utilisons donc la RMN de  $^{59}\text{Co}$ , qui nous permet de sonder directement cet état.

### III.5.1 Spectre du cobalt

Le temps typique  $\tau$  que nous avons choisi entre les impulsions de la séquence écho de spin est de 50  $\mu\text{s}$ , car certains cobalts dans  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  présentent un temps de relaxation  $T_2$  faible. Le temps entre séquences d'impulsions est de 100 ms. La référence RMN ( $\gamma_{\text{Co}}$ ) est prise à 10.054 MHz/T, comme dans le reste de ce mémoire.

La Fig. III.7 montre le spectre de  $^{59}\text{Co}$  mesuré à  $T=4.2$  K, par balayage du champ  $H_0$ . De même que pour le sodium, le spectre présente une raie centrale fine au-dessus d'une distribution large avec des singularités. Le nombre de ces dernières est plus élevé car le spin nucléaire de  $^{59}\text{Co}$  est  $I=7/2$  au lieu de  $I=3/2$  pour le sodium. On s'attendrait ainsi à

<sup>7</sup>Notons que pour un élargissement aussi faible (1.3 kHz), il devient difficile d'être précis.

douze singularités de poudre ( $-3\nu_Q$ ,  $-\frac{5}{2}\nu_Q$ , ...,  $+\frac{5}{2}\nu_Q$ ,  $+3\nu_Q$ ). Pour des raisons de sensibilité, seules six d'entre elles sont ici visibles. Elles sont ici aussi régulièrement espacées et symétriques par rapport à la raie centrale. Le gradient de champ électrique en ces sites est donc de symétrie axiale ( $\eta=0$ ) et le déplacement magnétique essentiellement isotrope. Une légère anisotropie magnétique doit cependant être introduite pour bien ajuster, en largeur et en forme, la raie centrale. L'ensemble du spectre peut ainsi être ajusté par une distribution de poudre à un site, ce qui est par exemple très différent du cas  $x=0.67$  où trois distributions de poudre, correspondant à autant de sites, se superposent. Nous trouvons  $\nu_Q=0.67(2)$  MHz,  $K_x=K_y=1.88(2)\%$ , et  $K_z=1.96(3)\%$ .

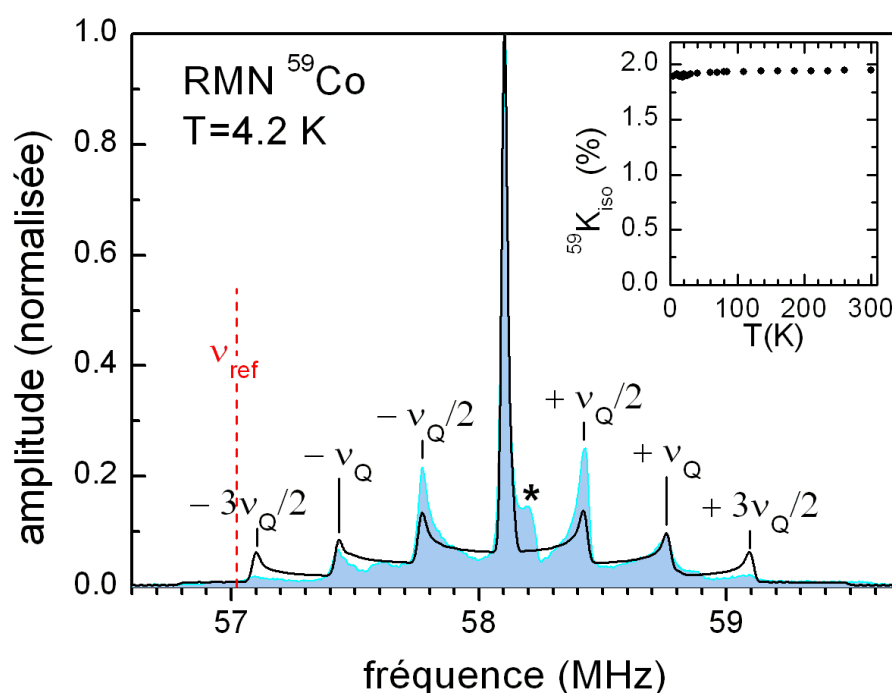


FIG. III.7 – Spectre RMN de  $^{59}\text{Co}$  à  $T=4.2$  K, avec un ajustement de la distribution de poudre en trait épais. La référence est à  $\nu_0=57.02$  MHz. Des tirets indiquent les singularités quadrupolaires détectables. L'étoile marque la raie centrale d'un signal cobalt parasite. L'encart montre la dépendance en température de la composante isotrope du déplacement magnétique.

Cet ajustement, en trait épais sur la Fig. III.7, ne tient cependant pas compte du petit signal marqué d'une étoile. Ce signal est artificiellement élevé sur cette figure du fait de son  $T_1$  plus court et de son  $T_2$  plus long que ceux du signal principal. En jouant sur les temps caractéristiques des séquences d'impulsions RF, on peut se défaire de cet effet. On mesure ainsi que ce signal représente 2 à 10% de tous les cobalts. Il correspond donc probablement à une autre phase de cobalt, non magnétique puisque de relaxation plutôt lente.

Le signal principal est donc bien caractéristique d'un unique site cristallographique du cobalt, avec un unique environnement magnétique et quadrupolaire électrique, c'est-à-dire avec un unique état de charge et de spin de tous les cobalts. On peut donc l'associer aux

sites tous 3+ de la phase  $x=1$ . En cohérence avec celui du sodium, le spectre du cobalt est quasi-indépendant de la température jusqu'à  $T=300$  K, avec un léger accroissement de la fréquence quadrupolaire à  $\nu_Q=0.69(2)$  MHz. Il n'y a pas non plus d'élargissement de la raie centrale à basse température sous l'effet des impuretés paramagnétiques<sup>8</sup>, ce qui confirme leur caractère extrinsèque.

### III.5.2 Déplacement orbitalaire

La dépendance en température de  $^{59}K_{iso}$ , la composante isotrope du déplacement RMN du cobalt, est représentée dans l'encart de la Fig. III.7. Aucune variation n'est détectable entre  $T=1.2$  K et 300 K, avec la même remarque sur les barres d'erreur que pour le sodium. La RMN du sodium nous a montré que la susceptibilité des plans cobalts était très faible, donc on s'attendrait à ce que la contribution de spin au déplacement RMN  $^{59}K_{spin}^{iso}$  soit très faible. Nous pouvons placer une barre supérieure à l'aide de l'étude de la phase  $x=0.67$  [36]. Il y a été détecté plusieurs sites de cobalts dont l'un identifié 3+, et pour lequel le rapport entre  $^{59}K_{spin}^{iso}$  et  $^{23}K$ , traduisant le rapport des constantes de couplage hyperfin des deux noyaux, était de 2.6 au plus. Ayant mesuré  $^{23}K \approx 23$  ppm, nous pouvons donc attendre une valeur de l'ordre de 60 ppm pour  $^{59}K_{spin}^{iso}$ . Or le déplacement total (orbitaire+spin) est plus de deux ordres de grandeur supérieur. Il correspond donc au déplacement orbitalaire de  $Co^{3+}$ , qui est indépendant de la température comme c'est généralement le cas.

Le même état de charge de tous les cobalts fait que l'environnement du site cobalt présente un axe de symétrie d'ordre 3, parallèle à l'axe  $c$ . Or les tenseurs hyperfins magnétique et quadrupolaire électrique possèdent les symétries du système qui leur donne naissance. La seule façon qu'ils aient d'incorporer un axe de symétrie d'ordre 3 est qu'il soit leur axe principal, avec une anisotropie nulle. L'axe  $z$  des tenseurs hyperfins magnétique et quadrupolaire électrique coïncide donc avec l'axe  $c$ , si bien que nous pouvons écrire  $K_z=K_c$ . Nous obtenons donc :

$$^{59}K_{orb}^{iso} = 1.91(2)\% \quad ^{59}K_{orb}^c = 1.96(3)\% \quad (\text{III.6})$$

**Stabilité en  $x$  de ces valeurs** Ces valeurs du déplacement orbitalaire sont en excellent accord avec la précédente étude de la phase  $x=0.67$ , dans laquelle l'état de charge 3+ a été associé aux valeurs  $^{59}K_{orb}^{iso}=1.89\%$  and  $^{59}K_{orb}^c=1.95\%$ . Or, les phases  $x=1$  et  $x=0.67$  présentent des différences de structure cristallographique et électronique. On pourrait donc s'attendre par exemple à ce que le champ cristallin soit un peu différent, ce qui modifierait le terme de Van-Vleck dans le déplacement orbitalaire. Or nous constatons qu'il n'en est rien, ce qui indique que ces valeurs de déplacement sont une référence fiable de l'état  $Co^{3+}$  dans les cobaltates. Dans l'étude des autres phases de cobaltates, elles sont donc susceptibles de guider l'analyse.

**Constante de couplage hyperfin orbitalaire** D'après les mesures par SQUID, la susceptibilité orbitalaire  $\chi_{orb}$  est au maximum de  $1.5 \times 10^{-4}$  emu/mol. Il s'agit d'une borne

<sup>8</sup>Les rapports gyromagnétiques de  $^{23}Na$  et  $^{59}Co$  étant comparables, les élargissements seraient proches.

supérieure compte tenu de la contribution difficile à déterminer des phases parasites. Seuls les ions cobalts contribuent significativement à ce terme, si bien que nous pouvons écrire :

$${}^{59}K_{orb} \approx \frac{{}^{59}\overline{\mathbf{A}}^{orb} \overline{\chi}_{orb}}{\mathcal{N}_A \mu_B} \quad (\text{III.7})$$

En faisant la simplification que le couplage hyperfin orbitaire  ${}^{59}\overline{\mathbf{A}}^{orb}$  du cobalt et  $\overline{\chi}_{orb}$  sont décrits par des scalaires, nous obtenons une constante de couplage hyperfin orbitaire de l'ordre de 700 kOe (borne inférieure). La valeur calculée pour un ion  $\text{Co}^{3+}$  est de 741 kOe [158, 159]. Cette valeur expérimentale est donc du bon ordre de grandeur, ce qui montre l'accord quantitatif approché entre mesures SQUID et RMN. Cet accord serait cependant mis à mal si les phases parasites devaient représenter une part significative du terme constant de la susceptibilité magnétique macroscopique.

### III.6 Impuretés et stabilité de la phase $x=1$

L'étude de cette phase a montré la présence de plusieurs contributions parasites :

- Grâce à la RMN du sodium, nous savons que la queue de Curie vue par SQUID est extrinsèque à la phase  $x=1$  et représente donc une toute petite fraction ( $\approx 0.3\%$  de spins  $S=1/2$  par Co) de phase paramagnétique.
- La  $\mu\text{SR}$  indique par contre la présence d'environ 30% de phase magnétique déjà majoritairement gelée à  $T=90$  K, donc ne pouvant être associée aux phases de cobaltates à  $x=0.75-0.9$  qui s'ordonnent à  $T \leq 28$  K.
- La RMN du cobalt montre que 2 à 10% de tous les cobalts sont dans une phase autre que  $x=1$ , probablement non-magnétique.

S'agissant de la phase gelée vu par  $\mu\text{SR}$ , puisque ce n'est pas une phase de cobaltate, nous devons plutôt envisager un autre oxyde de cobalt. Nous pouvons ignorer  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ( $T_N=34$  K, trop basse), par contre  $\text{CoO}$  est un candidat possible, avec un ordre antiferromagnétique qui apparaît en-dessous de  $T_N=289$  K, à l'important détail près que  $\text{CoO}$  ne satisfait a priori pas aux fluctuations de champ interne observées vers  $T=40$  K (cf.  $\mu\text{SR}$  en champ longitudinal). Aucune signature nette n'apparaît sur le spectre de diffraction X sur poudre, si bien que, dans le cas d'un oxyde stœchiométrique tel que  $\text{CoO}$ , l'ordre à longue distance doit être très mal établi. Au regard de la très faible susceptibilité magnétique vue par SQUID, il est difficile de déterminer la véritable nature de cette phase parasite. Ainsi, si nous reprenons à titre d'exemple l'hypothèse de  $\text{CoO}$ , les valeurs de susceptibilité rapportées dans la littérature [160] indiquent que la fraction de  $\text{CoO}$  mesurée serait responsable d'une susceptibilité par unité de masse plusieurs fois supérieure à celle mesurée par SQUID. Nous avons tenté, sans succès, de refaire ces mesures quelques jours seulement après synthèse et en exposant le moins possible les échantillons à l'air. Au final, cette contribution suggère une dégradation d'une partie de l'échantillon après la synthèse, tandis que  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  (la fraction majoritaire) est bel et bien non-magnétique. Cette dégradation a été indépendamment observée par M. Blangero, de l'ICMCB à Bordeaux, qui l'a constatée sur la figure de diffraction quelques heures seulement après la synthèse. La stabilité à plus long terme pourrait donc être un effet de passivation de la surface des grains du matériau.

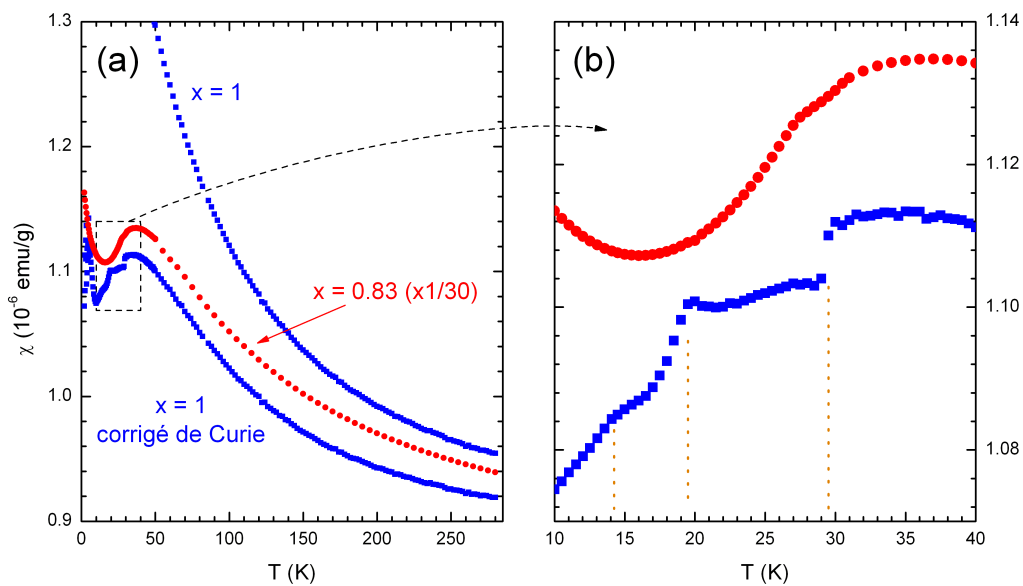


FIG. III.8 – Susceptibilité magnétique après soustraction de la queue de Curie basse-température. **(a)** En ajustant l'échelle d'un facteur 30, on retrouve le profil Curie-Weiss de la phase  $x=0.83$ . Note : on travaille ici en emu/g puisque l'on ne sait pas a priori quelle phase de l'échantillon  $x=1$  est responsable de la remontée Curie-Weiss. **(b)** On distingue deux points anguleux vers 20 et 29 K, correspondant à la présence des phases  $x=0.87$  et 0.83 à hauteur de quelques pourcents, ainsi peut-être qu'un troisième très faible vers 15 K, peut-être lié à une nouvelle phase magnétique (cf. Chap. V).



La phase vue par RMN du cobalt n'est pas la même, puisque bien plus minoritaire et de relaxation incompatible avec un fort champ interne. Une possibilité serait qu'il s'agisse d'une autre phase de cobaltate à  $x < 1$ . En effet, les phases à fort taux de sodium présentent fréquemment des mélanges de phase, du fait de la facilité de désintercalation du sodium. Afin d'évaluer l'éventuelle présence d'une fraction de phase type Curie-Weiss, nous pouvons rechercher si le signal mesuré par SQUID à  $x=1$  est homothétique de celui à  $x=0.83$  pour  $T \geq 100$  K, domaine de température où le comportement Curie-Weiss est observé. La susceptibilité à  $x=1$  étant très faible, la queue de Curie a un poids significatif même aux températures intermédiaires, nous l'avons donc soustraite. La Fig. III.8(a) montre ainsi la dépendance en  $T$  de la susceptibilité à  $x=1$  avant et après correction, ainsi que celle de la phase  $x=0.83$  ajustée en échelle. Nous observons que pour un rapport d'échelle autour de 30, les profils des deux phases sont similaires. Cela signifie donc que l'échantillon présente de l'ordre de 3 à 5% en masse de phases corrélées magnétiquement (le rapport d'échelle serait similaire pour les autres phases type Curie-Weiss). Pour  $x=1$ , nous observons ainsi deux points anguleux (cf. Fig III.8(b)) vers 20 et 29 K, ainsi peut-être qu'un troisième très faible vers 15 K. Cela indique la présence de transitions de phase vers l'état gelé tel qu'observé à  $x=0.75/0.83/0.87$  ( $T_N \leq 28$  K), correspondant ici<sup>9</sup> au moins aux phases  $x=0.83$  ( $T_N=28$  K) et  $0.87$  ( $T_N=19$  K) [53, 58]. La phase parasite vue par RMN du cobalt n'ayant probablement pas les caractéristiques d'une phase gelée (relaxation rapide), il est possible qu'il s'agisse d'une phase proche des phases magnétiques à  $x$  élevé mais sans gel. Les 3 à 5% de phases corrélées magnétiquement pourraient donc correspondre à cette phase plus des petites fractions de phases magnétiques de cobaltate. Puisqu'elles ont des températures de transition bien définies, ces dernières sont ségréguées de la phase principale donc il est normal qu'elles n'aient pas gêné nos mesures locales. Notons qu'une nouvelle mesure par SQUID après vieillissement à l'échelle de quelques semaines indique une tendance à l'accroissement de la fraction de phases corrélées magnétiquement<sup>10</sup>. Il y aurait donc instabilité chimique.

Cette situation est à comparer à celle obtenue dans des monocristaux de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ . De Vaulx *et al.* [154] mettent ainsi en évidence la présence d'environ 14% de phase  $x \approx 0.8$  (probablement  $x=0.87$  d'après l'évaluation de  $T_N$ ), en plus de la phase  $x=1$ . Ils proposent que ce soit le fruit d'une séparation de phases systématique à fort  $x$ , potentiellement d'origine électronique. Cependant, nos mesures indiquent qu'il s'agit plus probablement d'un simple effet chimique lié à la forte fragilité de la phase  $x=1$  au cours de son vieillissement.

### III.7 Environnement quadrupolaire électrique

Comme nous connaissons parfaitement la structure cristallographique de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ , et que nous savons l'homogénéité de l'état de charge des cobalts, il est intéressant de calculer le tenseur quadrupolaire aux sites sondés. En effet, cela permet de voir s'il est raisonnable d'adopter une description purement ionique avec un état 3+ du cobalt, ou bien si la distribution de charge est plus complexe et si la covalence avec les oxygènes est importante.

<sup>9</sup>Curieusement, la phase  $x=0.83$  présente un accident de susceptibilité bien moins marqué à  $T=28$  K, pour une raison inconnue.

<sup>10</sup>G. Collin et N. Blanchard, par vieillissement à l'air pendant une semaine, observent le même effet avec des phases monocliniques type  $x=0.83$  discernables en diffraction X.

Nous présentons le détail de la démarche dans l'annexe B. Retenons ici simplement que nous calculons le gradient de champ électrique en supposant une description de charges ponctuelles, correspondant aux valences formelles (Na :+, Co :3+, O :2-) placées aux sites atomiques de la maille. Le gradient de champ électrique est ainsi la somme des gradients créés par les charges ponctuelles extérieurs au site sondé, plus le gradient créé par la charge en ce site. Si toutes les couches de ce site ont une occupation électronique de symétrie cubique, ainsi qu'il en est dans  $\text{Na}^+$  et  $\text{Co}^{3+}$ , on attendrait de ce deuxième terme qu'il soit nul. Il n'en est en fait rien, car les charges extérieures déforment les orbitales sur site et brisent la symétrie cubique. Au final, on procède ainsi :

- $\bar{V}$  est calculé en prenant seulement en compte les charges ponctuelles extérieures.
- On en tire les fréquences quadrupolaires correspondantes.
- Ces fréquences sont multipliés par  $(1 - \gamma)$ , où  $\gamma$  est le facteur de Sternheimer, qui permet de prendre en compte la contribution des orbitales fermées sur site.

Le calcul a été mené pour les sites Na et Co, en sommant les contributions dans une sphère de 25 Å de rayon, soit environ 6900 atomes. Nous obtenons une anisotropie nulle tant pour le sodium que pour le cobalt, en accord avec l'expérience. Les fréquences brutes (avant correction par  $\gamma$ ) sont de 0.216 MHz pour Na et 0.024 MHz pour Co. Par RMN, nous avons mesuré  $\nu_Q^{\text{Na}}=2.01$  MHz et  $\nu_Q^{\text{Co}}=0.69$  MHz à  $T=300$  K, la température de détermination des paramètres structuraux utilisés dans cette simulation. Pour qu'il y ait accord avec l'expérience, il faut donc  $\gamma(\text{Na})\approx-8.3$  et  $\gamma(\text{Co})\approx-28$ . Ces valeurs ne sont pas réalistes, puisque la littérature donne  $\gamma(\text{Na})$  entre -4.1 et -5.9 (cf. annexe B) et  $\gamma(\text{Co})$  entre -7 et -9 sur la large gamme de valence  $\text{Co}^+-\text{Co}^{4+}$  [161]. Dans le cas d'une géométrie locale avec de fortes contraintes, ou par exemple sous l'effet d'une mise sous pression élevée, on pourrait imaginer que les couches électroniques sur site subissent une altération significative, avec à la clé un facteur de Sternheimer potentiellement inhabituel (quoique pas dans ces proportions). Cela n'a certainement aucune chance de se produire ici, car l'affinement Rietveld donne une coordination locale parfaitement octaédrique des sites Na et Co, conjuguée à des distances inter-atomes « habituelles ». Nous devons donc rejeter la description de charges ponctuelles +1/+3/-2 et nous poser la question du degré de covalence des cobaltates.

Compte tenu de la petite taille du cobalt et de la distance qui sépare deux d'entre eux, il est improbable<sup>11</sup> que l'hybridation Co-Co soit élevée [162]. D'après Singh [38], l'approche LDA indiquerait de plus une hybridation faible entre orbitales 2p de l'oxygène et 3d du cobalt. Cependant, par un calcul DMFT, Marianetti *et al.* [163] montrent que le dopage de  $\text{CoO}_2$  ne se fait pas simplement dans la bande  $t_{2g}$ , mais fait apparaître une compétition entre hybridation et répulsion coulombienne sur le site du cobalt. Des mesures d'absorption X à  $x=0.4-0.75$  confirment cela, puisque les états  $a_{1g}$  sondés présentent un caractère  $\text{O}2p$  non-négligeable [39, 40]. De plus l'hybridation Na-O est mise en évidence [40], ce qui notons-le est d'importance pour le couplage interplan par des chemins de super-échange Co-O-Na-O-Co. Ning et Imai [79] montrent également la forte hybridation  $\text{O}2p-\text{Co}3d$  par RMN de l'oxygène 17. Bien que la séparation  $\Delta$  en énergie entre niveaux  $\text{O}2p$  et  $\text{Co}3d$

<sup>11</sup>Dans le cobalt métallique  $d_{\text{Co}-\text{Co}}=2.51$  Å, contre 2.82-2.89 Å dans  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  où la valence du cobalt est de plus supérieure.

soit relativement importante, le terme de saut effectif métal-métal  $t_{eff}=t_{pd}^2/\Delta$  n'est ainsi pas négligeable. Rappelons d'ailleurs que la plupart des phases sont métalliques. Au final, tout cela indique que ces matériaux sont plutôt covalents, alors que nous avons supposé une parfaite ionicité dans notre calcul.

D'ailleurs, dans le cas spécifique  $x=1$ , Takahashi *et al.* [22] arrivent à cette conclusion pour les liaisons Co–O par analyse fine de la diffraction X sur monocristal. Cela ne signifie pas nécessairement qu'un modèle de charges ponctuelles soit totalement inadéquat, mais qu'il faut au minimum s'écarter des valences formelles. C'est l'approche qui a été retenue par Siegel *et al.* [153]. Les coefficients de Sternheimer y ont été imposés dans une certaine gamme de variation ( $\gamma(Na)$  entre -5.6 et -4.1,  $\gamma(Co)$  entre -8 et -6). Toutes les répartitions de charge Na/Co/O satisfaisant à l'électronéutralité et vérifiant les fréquences expérimentales ont alors été calculées. Cela donne finalement les intervalles de charge<sup>12</sup> :  $1.90 \leq q(Co) \leq 2.57$ ,  $0.85 \leq q(Na) \leq 1$ ,  $-1.79 \leq q(O) \leq -1.38$ . Or, dans le cadre du calcul des propriétés électroniques d'amas  $CoO_6$ , Kroll *et al.* [164] ont déterminé le poids des différentes configurations électroniques intervenant dans l'état fondamental du cobalt, reflétant ainsi la covalence des liaisons Co–O. Dans le cas de  $Co^{3+}$  (au sens de la charge formelle), l'état de valence calculé est ainsi +2.04 ce qui est dans l'intervalle proposé ci-dessus. La description en charges ponctuelles paraît donc valable avec des charges modifiées. Néanmoins, la prudence doit quand même s'imposer quant aux intervalles de charge proposés par Siegel *et al.*. En effet, dès lors que le cobalt est de valence inférieure à 3, il existe une fraction de trou dont l'effet sur site est d'apporter une contribution supplémentaire au gradient de champ, contribution qui n'a pas été prise en compte ci-dessus. Le calcul du gradient de champ au site cobalt sera donc toujours limité par les effets de covalence et de dopage dans les cobaltates, même pour des sites supposés 3+ formellement. Dans le cas du sodium, en dépit du fait que les charges environnantes ne soient en réalité pas du tout ponctuelles mais réparties le long des liaisons, l'approche de charges ponctuelles reste valable avec l'approximation  $q(Na)=+1$  qui assure la fermeture de la couche électronique. Cette hypothèse est raisonnable compte tenu de la faible électronégativité du sodium et de son faible rayon ionique.

Notons enfin la différence de comportement avec le composé magnétique  $NaCrO_2$  [165], de structure homothétique. Dans ce composé, les noyaux de sodium ne sont pratiquement pas couplés aux plans de chrome, à l'inverse de  $Na_1CoO_2$ . Cela vient d'un recouvrement très faible entre Cr et O, qui indique une covalence négligeable dans  $NaCrO_2$ . Or nous avons constaté par simulation que l'utilisation des charges formelles donnait dans  $NaCrO_2$  des résultats plus conformes à l'expérience que dans  $Na_1CoO_2$ , ce qui confirme bien la ionicité moindre des cobaltates.

<sup>12</sup>Ce sont les valeurs extrémales du domaine des distributions acceptables, mais ce domaine n'est pas un rectangle dans le plan  $q(Na)$ - $q(Co)$  : toutes les combinaisons ne sont pas valables.

Par des mesures SQUID, nous observons dans  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  une susceptibilité magnétique macroscopique bien plus faible et indépendante de la température que dans les phases corrélées magnétiquement à  $x=0.67-0.9$ , à l'exception d'une queue de Curie à basse température dont nous montrons par RMN qu'elle correspond à une phase parasite extrinsèque.

La  $\mu\text{SR}$  montre la présence de deux contributions. La plus grande est celle d'une phase non-magnétique et est due à  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ , tandis que nous relierions l'autre à des phases parasites magnétiques.

Par RMN de  $^{23}\text{Na}$ , grâce aux couplages hyperfins existant entre noyaux de sodium et plans de cobalts adjacents, nous établissons que la susceptibilité de spin électronique des cobalts est très proche de zéro, ce qui est cohérent avec un état  $3+$  bas-spin de tous les ions cobalts.

La RMN de  $^{59}\text{Co}$  confirme cet unique état des cobalts et permet de déterminer valeur et anisotropie du déplacement magnétique de l'ion  $\text{Co}^{3+}$ , desquelles peuvent être extraites les valeurs de la contribution orbitale, d'intérêt dans l'identification de sites  $3+$  à d'autres taux de sodium.

Nous avons donc clairement établi l'absence de magnétisme des plans cobalts dans  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ , en dépit de la présence systématique de phases parasites, dont nous avons pu nous affranchir grâce au caractère de sondes locales de la  $\mu\text{SR}$  et de la RMN.

Enfin, nous avons montré l'existence d'une forte covalence entre Co et O, nécessaire pour justifier des valeurs observées des gradients de champ électriques.

# Chapitre IV

## L'état paramagnétique

Comme évoqué plus tôt dans ce mémoire, un aspect très paradoxal du diagramme de phase des cobaltates de sodium est la manifestation de magnétisme pour  $x \geq 0.5$ , alors que cette partie du diagramme de phase est pourtant celle dans laquelle on attend un moindre nombre de cobalts magnétiques. Rappelons ici brièvement les principaux comportements magnétiques qui y ont été observés :

- La phase  $x=0.5$  présente une susceptibilité magnétique assez plate, avec une transition magnétique vers un état gelé ordonné à  $T=86$  K (et une transition métal-isolant vers 51 K).
- Les phases à  $0.67 \leq x \leq 0.71$  présentent une susceptibilité type Curie-Weiss, sans mise en ordre à basse température.
- Les phases à  $x=0.75/0.83/0.87$  présentent elles aussi une susceptibilité type Curie-Weiss, mais s'ordonnent magnétiquement à 22/28/20 K. Il y aurait peut-être une autre phase à  $x=0.9$  avec  $T_N=19$  K mais elle est mal caractérisée [54].

Afin d'apporter des éléments d'explication à ces comportements et à leur évolution en  $x$ , nous nous intéresserons tout d'abord à l'état paramagnétique dans ce chapitre, puis dans le chapitre suivant nous aborderons les états magnétiques ordonnés.

Plusieurs questions se posent à nous dans l'état paramagnétique. Tout d'abord, la phase  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  semble occuper une place à part, puisqu'elle paraît faire office de frontière entre le comportement Pauli à faible taux de sodium et le comportement Curie-Weiss à fort taux. Il est crucial de déterminer si ce point de vue est pertinent, c'est-à-dire s'il est révélateur de la physique du système : cette phase correspond-elle à un changement radical des paramètres physiques, ou bien est-elle en fait une étape dans une évolution continue ? Un facteur important pourrait être l'ordre bien défini des plans Na, susceptible de faire de cette phase un cas pathologique. Il est également souhaitable de connaître l'évolution des corrélations magnétiques lorsque l'on varie le dopage. Il a été montré leur caractère ferromagnétique dans le plan pour  $x \approx 0.7$  [166], tandis qu'elles seraient plutôt antiferromagnétiques à  $x=0$  [167]. Leur nature à des dopages intermédiaires vers  $x=0.5$  est mal connue et pourrait éclairer la nature de l'état supraconducteur dans la phase hydratée  $x=0.35$ . Par ailleurs, afin de mieux cerner le magnétisme et son évolution en  $x$ , il est nécessaire d'établir quels sont les états de valence et de spin du cobalt, ce qui pourra peut-être guider des modélisations type texture de spins ou ondes de densité de spin dans l'état magnétique.

Les résultats présentés ici ont été obtenus sur deux types de phase  $x=0.5$  (de réseaux moyens respectifs hexagonal et rhomboédrique), ainsi que sur des phases  $x=0.44, 0.55, 0.58$  et  $0.61$  (hexagonales). Nous utiliserons comme points de comparaison les phases hexagonales  $0.67/0.72/0.75$  et orthorhombique  $0.71$  (étudiées par I. Mukhamedshin *et al.* [35, 36, 166]) ainsi que les phases monocliniques  $0.83/0.87$ . Dans une première section, nous ferons le point sur les spécificités structurales des phases  $x=0.44$  à  $0.61$ . Nous aborderons ensuite la dépendance en  $x$  de la susceptibilité électronique ainsi que de la nature des corrélations, grâce à des mesures de déplacement RMN et de relaxation ( $T_1$ ) reflétant les fluctuations de spin. Nous concluons enfin sur l'étude et la discussion des états du cobalt en fonction du dopage, en insistant sur les effets structuraux.

*Rappel : les taux de sodium des différentes phases sont ceux définis au chapitre I.*

## IV.1 Structures cristallographiques

Nous renvoyons le lecteur à la section I.4.1 pour les techniques générales de synthèse et nous nous restreignons ici aux informations cristallographiques pertinentes.

### IV.1.1 La phase $x=0.5$ orthorhombique

Les mesures de diffraction de poudre ont montré la présence d'un ordre sodium parfait à longue distance. Cela a pu être constaté à d'autres compositions, cependant  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  demeure la seule phase (avec  $x=1$ ) dont l'ordre sodium soit connu avec certitude. L'ordre structural des plans Na de part et d'autre d'un plan Co est décrit sur la Fig. IV.1, tel que mesuré par diffraction de neutrons et diffraction électronique [19, 28]. La maille 2D hexagonale de départ est maintenant orthorhombique avec, en notant  $a$  le paramètre hexagonal de départ, une surstructure  $2a \times \sqrt{3}a$ . Les sodiums occupent les sites Na1 (en vis-à-vis d'un cobalt) et Na2 (en vis-à-vis du centre d'un triangle de cobalts) en égales proportions. L'ordre est tel que l'on obtient des lignes de cobalt alternées, tantôt proches de sodium en site Na1, tantôt plus éloignées car seulement voisines de sodiums en site Na2. Dans l'image simple d'états  $3+/4+$  du cobalt, il serait donc naturel d'attribuer à ces « bandes » de cobalts les états de charge respectifs  $3+$  et  $4+$ .

La construction de la structure se fait ensuite par empilement perpendiculairement au plan de la Fig. IV.1, avec périodicité tous les deux plans Co (cf. Fig. IV.2(a)). Cet empilement étend à trois dimensions l'orthorhombicité 2D, et entraîne la superposition selon la direction  $c$  des bandes de cobalts. Ces dernières forment alors des plans parallèles entre eux et à  $c$ .

### IV.1.2 La phase $x=0.5$ rhomboédrique

Nous avons également pu étudier une phase  $x=0.5$  rhomboédrique (R). Comme pour la structure orthorhombique (O), les mesures de diffraction de poudre ont montré la présence d'un ordre sodium parfait à longue distance. La phase R présente en particulier un ordre des plans sodium identique à celui de la phase O. C'est-à-dire, si l'on se restreint d'abord à l'environnement immédiat d'un plan cobalt donné, soit les plans sodium adjacents, on



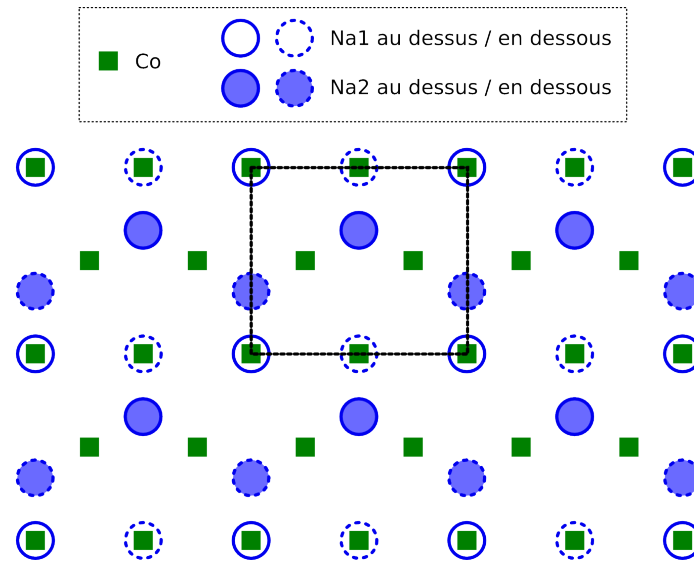


FIG. IV.1 – Ordre structural des plans sodium : les sodium de part et d'autre d'un plan cobalt font apparaître des lignes de cobalts proches des sodiums ou plus éloignées.

constate que les deux structures sont identiques. Ainsi, la phase (R) présente elle aussi des « bandes » de cobalt alternées, définies par leur proximité relative aux sodium adjacents.

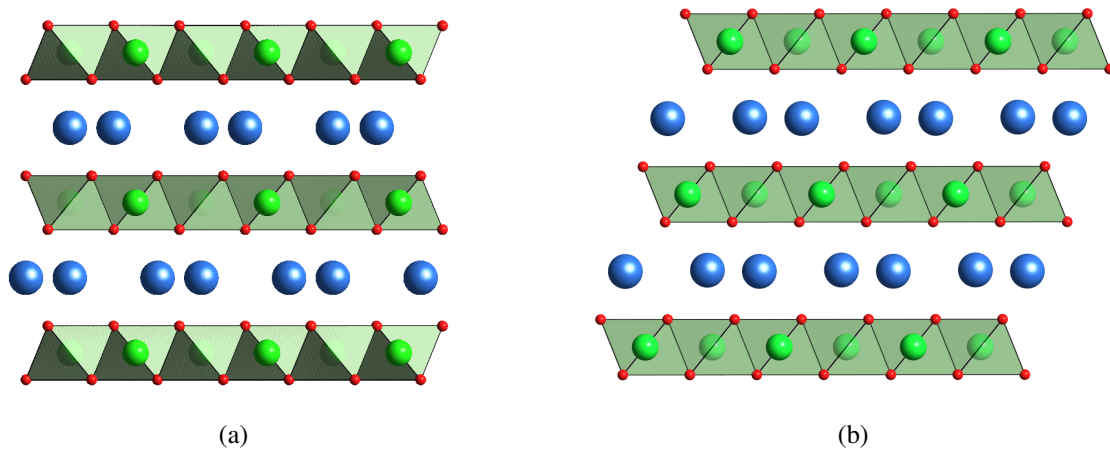


FIG. IV.2 – Vue dans l'axe des plans de  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  (a) orthorhombique (b) rhomboédrique.

Cependant, l'empilement successif des plans sodium et cobalt n'est pas le même dans les deux structures, comme montré sur la Fig. IV.2. Au contraire de la structure O dans lesquelles les plans Co sont strictement superposés, dans la structure R l'empilement des plans Co se fait selon un axe non-perpendiculaire au plan  $ab$ , d'où la structure rhomboédrique partant d'une maille 2D orthorhombique. La périodicité selon  $c$  se fait alors tous les 3 plans et non plus tous les 2 plans comme dans la structure O. Cette structure a pour conséquence que tous les sites Na sont maintenant identiques, étant chacun Na1 vis-à-vis de l'un des plans Co adjacents et Na2 vis-à-vis de l'autre, au lieu d'être soit Na1 soit Na2

$x$	Directions de modulation	Symétrie
0.40–0.48	$b^*$	orthorhombique
0.5		
0.52–0.54		
0.55–0.57	absence apparente de modulation	hexagonale ( $\rightarrow$ réseau moyen)
0.58–0.61	$b^*$ et $a^*$ (analyse complexe de l'ordre)	monoclinique
0.67	$q(b^*) = 1/3$ (et $q(c^*) = 1/3$ )	orthorhombique

TAB. IV.1 – Modulations structurales à l'ambiante des phases hexagonales  $x \approx 0.40\text{--}0.67$ . La symétrie est la conséquence directe de la présence de modulations structurales, qui abaissent la symétrie du réseau moyen hexagonal.

vis-à-vis des deux plans adjacents. Conséquemment, les bandes de cobalt sont maintenant décalées de plan à plan, définissant ainsi des plans obliques par rapport aux plans sodium.

Ces observations sont susceptibles d'importantes conséquences dans l'étude de ces phases. Si l'ordre Na est le facteur déterminant de l'ordre de charge/spin des plans Co, nous attendons a priori le même comportement dans les deux structures pour tout ce qui relève de la physique intraplanaire (2D). Par contre, les propriétés physiques sensibles aux couplages interplanaires sont susceptibles d'être sensibles à l'empilement. Nous y reviendrons dans l'étude des ordres magnétiques à basse température au chapitre suivant.

### IV.1.3 Les phases hexagonales $x=0.40\text{--}0.61$ avec $x \neq 0.5$

Il est en fait possible de stabiliser toute une série de phases dans l'intervalle  $x=0.40\text{--}0.61$ , tant de réseau moyen hexagonal que rhomboédrique. La structure de leurs plans Na dérive de celle des deux phases  $x=0.5$  ci-dessus, avec la modulation  $q(b^*) = 1 - x$ , c'est-à-dire que la structure tend à l'incommensurabilité de part et d'autre du cas particulier  $x=0.5$  ( $q(b^*) = 1/2$ )<sup>1</sup>. D'autres modulations peuvent intervenir, et l'on a au final la situation donnée par le tableau IV.1, pour les phases hexagonales. Notons que l'on a un schéma d'ensemble similaire jusqu'à  $x=0.55$  pour les phases rhomboédriques, et un peu différent au-delà (différence de modulation), que nous ne détaillons puisqu'ayant seulement étudié des phases hexagonales  $x=0.55/0.58/0.61$ .

Dans le cas de structures hexagonales, G. Collin explique la modulation selon  $b^*$  à  $x > 0.5$  par l'ajout du sodium supplémentaire exclusivement sous la forme de sites Na2 tel que décrit par la Fig. IV.3. Ainsi, au lieu d'alterner simplement bandes de Na1 et bandes de Na2 comme pour  $x=0.5$ , on introduit périodiquement des bandes Na2 supplémentaires qui étendent considérablement la maille élémentaire dans le plan ( $a\sqrt{3} \times a/q(b^*)$ ). À  $x < 0.5$ , on retire du sodium en formant cette fois des bandes de lacunes Na2 supplémentaires<sup>2</sup>. Ces bandes de sodium/lacunes n'induisent aucune déformation majeure ( $< 0.1\text{Å}$ ) de la struc-

<sup>1</sup>Rappelons que l'ensemble de la caractérisation cristallographique (mesures et analyse de la diffraction X) est le travail de G. Collin, en collaboration avec N. Blanchard et D. Colson.

<sup>2</sup>Un tel mécanisme général de variation du taux de sodium a été initialement proposé par Zandbergen *et al.* [28].



ture moyenne, c'est-à-dire des plans  $\text{CoO}_2$ , mais entraînent une modulation displacive du sodium d'amplitude jusqu'à 0.2–0.3 Å. Les pics de surstructure induits par ces bandes sont plus larges que les pics fondamentaux, ce qui indique une longueur de corrélation de la modulation inférieure à la taille des cristallites bien qu'étant à longue portée.

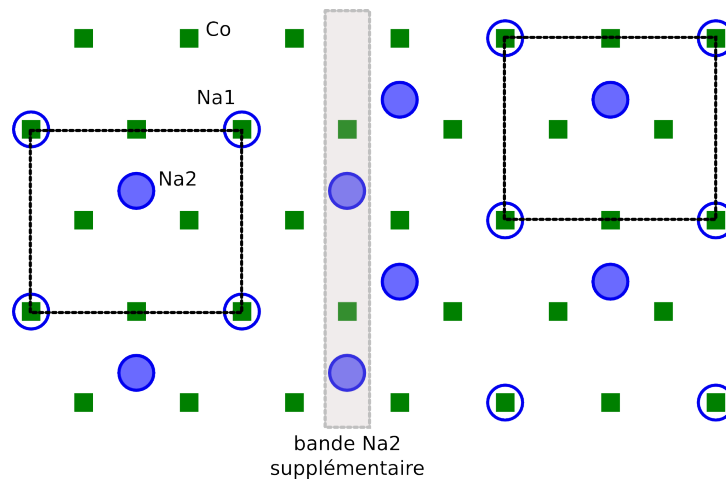


FIG. IV.3 – Modulation de la structure  $x=0.5$  par des « bandes Na2 » supplémentaires. La maille  $x=0.5$  est décalée de part et d'autre. Par simplicité nous n'avons fait figurer que le plan Na supérieur, mais la détection de la modulation par diffraction X implique la corrélation de plan à plan (voir texte).

En effet, le fait que la modulation soit détectable par diffraction X requiert que sa corrélation de plan à plan soit à longue distance<sup>3</sup>. Ainsi, dans le cas  $x=0.55$ , l'absence de détection d'une modulation pourrait être due à l'absence d'une telle corrélation. Une autre possibilité serait la présence de modulations en compétition, avec présence de parois de frustration entre modulations, éventuellement dynamiques. Les corrélations seraient alors de facto à courte distance donc invisibles en RX. Une technique de sonde locale sensible aux distributions d'environnement de charge, telle la RMN, permet par contre de détecter de telles situations.

Au final, une façon simple de visualiser la structure de ces phases modulées est de considérer qu'elles sont formées de « domaines  $x=0.5$  », avec modulation displacive du sodium, séparés par des bandes Na2. Nous verrons dans la dernière section de ce chapitre que nos mesures RMN sont compatibles avec cette structure.

## IV.2 Propriétés électroniques

Ayant eu accès à une large gamme d'échantillons allant du domaine Pauli au domaine Curie-Weiss, avec en particulier des dopages intermédiaires entre les deux régions, nous avons pu nous pencher sur la dépendance en  $x$  des propriétés électroniques dans l'état paramagnétique. Nous souhaitons notamment connaître si l'évolution des propriétés est

<sup>3</sup>Une modulation à courte portée correspondrait à un pic de diffraction dramatiquement étalé.

brutale entre ces deux domaines, et nous voulons affiner leur caractérisation au-delà du schéma Pauli/Curie-Weiss.

### IV.2.1 Susceptibilité magnétique macroscopique

En première approche de l'étude du comportement paramagnétique en fonction de  $x$ , il est intéressant de mesurer la susceptibilité magnétique macroscopique par SQUID. Nous cherchons en effet d'abord à dégager des tendances dans l'évolution des corrélations, sans souci pour l'instant de l'origine microscopique. Les résultats que nous présentons ici sont susceptibles de présenter des contributions d'origine extrinsèques (phases parasites), ou bien encore d'être ceux de mélanges de phase. Nous avons minimisé cela en sélectionnant les meilleures échantillons à l'aide de tests d'homogénéité par RMN et  $\mu$ SR, croisés aux données cristallographiques. Ces précautions ne permettent pas de s'affranchir d'une petite quantité systématique d'impuretés paramagnétiques, qui provoquent une remontée de Curie à basse température, mais ce n'est pas un problème dans l'étude comparée des états paramagnétiques au-delà des basses températures ( $T \geq 100$  K).

La Fig. IV.4 présente la dépendance en température de la susceptibilité magnétique des principales cobaltates de sodium étudiées jusqu'ici et de nos nouvelles phases d'étude à  $x=0.44, 0.55, 0.58$  et  $0.61$ . Nous ignorons la physique de basse température à  $x=0.5, 0.75, 0.83$  et  $0.87$ , qui fait intervenir des transitions de phase vers des ordres magnétiques sur lesquels nous reviendrons au prochain chapitre. Mentionnons simplement qu'aucune signature (point anguleux, décrochement...) d'une transition magnétique n'est visible<sup>4</sup> pour les phases  $x=0.44, 0.55, 0.58$  et  $0.61$ , donc l'état paramagnétique est préservé. Au-dessus de 100 K, nous observons des comportements Curie-Weiss pour  $0.67 \leq x \leq 0.87$ . Pour  $x=0.3-0.58$ , le signal est bien plus plat et même décroissant, avec une évolution lente et monotone en  $x$ . La phase  $x=0.61$  a un comportement intermédiaire entre ces deux familles : elle semble être au voisinage d'un seuil entre les deux comportements magnétiques.

La présence des deux régions avait été initialement proposée par Foo *et al.* [29], tel que montré sur la Fig. IV.5(a) pour des échantillons monocristallins. De même, une étude sur poudres comparable à la nôtre a été proposée par Yokoi *et al.* (cf. Fig. IV.5(b)). Les deux régimes de comportement sont bien visibles, même si quelques différences avec notre étude sont présents, à relier probablement à des difficultés de détermination de  $x$  ou à des mélanges de phases. La RMN est donc nécessaire pour s'affranchir de ce second problème.

Notons enfin l'existence d'une étude de Viciu *et al.* [16] sur les phases monocliniques  $x=0.5/0.6/0.75$ <sup>5</sup> avec la même tendance au comportement Curie-Weiss quand  $x$  croît.

<sup>4</sup>L'anomalie de susceptibilité macroscopique vers  $T=55$  K à  $x=0.44$  est probablement due à la présence d'oxygène solide lors de la mesure. Nous montrerons au chapitre V que la bosse à  $T \approx 30$  K à  $x=0.61$  est extrinsèque.

<sup>5</sup>Cette phase  $x=0.5$  est notre phase rhomboédrique, qui rigoureusement est rhomboédrique avec une déformation monoclinique.

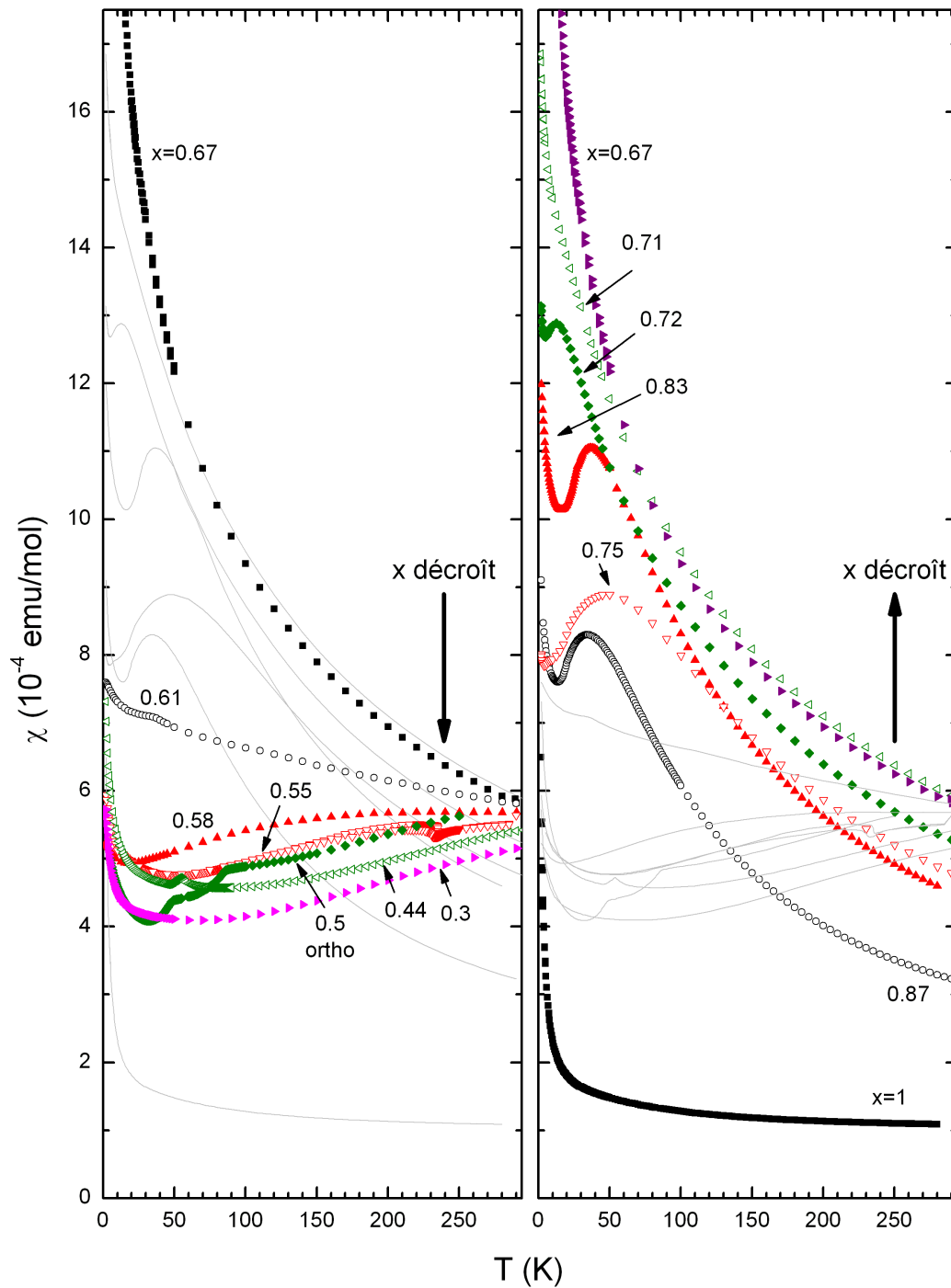


FIG. IV.4 – Susceptibilité magnétique macroscopique en fonction de  $T$ . Le champ appliqué est de 10 kG, sauf pour  $x=1$  et 0.87 (1 kG), et  $x=0.58/0.61$  (50 kG). Le refroidissement est fait sous champ. Par souci de clarté, nous n'avons pas fait figurer la phase  $x=0.5$  rhomboédrique, dont le signal est très similaire à celui de  $x=0.5$  orthorhombique.

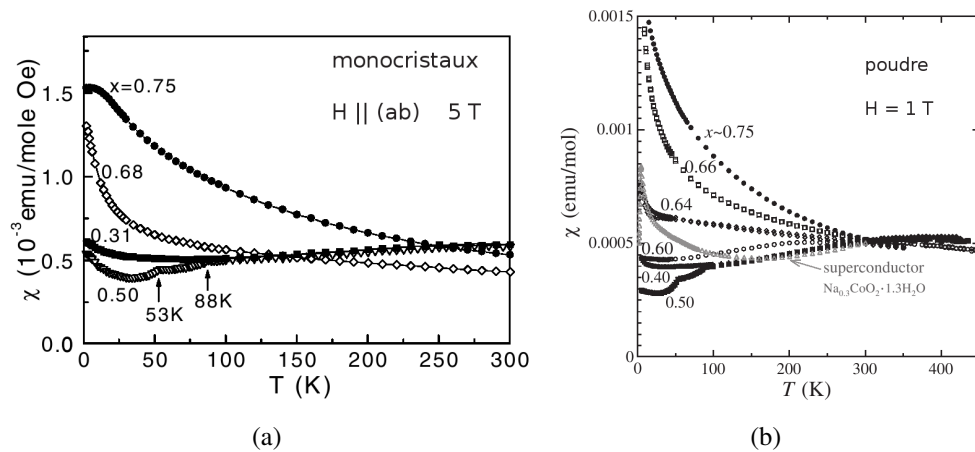


FIG. IV.5 – Susceptibilité magnétique macroscopique en fonction de  $T$  d'après (a) [29] et (b) [168].

#### IV.2.1.1 Caractérisation de la région Curie-Weiss

Afin de caractériser l'évolution des corrélations, nous avons fait des ajustements Curie-Weiss en  $\frac{C}{T+\theta} + \chi_0$  ( $C/\theta$  : constante/température de Curie), typiquement sur la région  $T=80$ – $320$  K (les barres d'erreur sont obtenues en jouant sur la borne inférieure). La Fig. IV.6 reprend les résultats des ajustements et donne la dépendance en  $x$  de  $\theta$  et  $C$ . Partant de  $x=0.87$ ,  $\theta$  et  $C$  croissent régulièrement jusqu'à  $x \approx 0.72$ – $0.75$ , puis redescendent à  $x=0.67$ .

Lorsque  $x$  diminue, nous attendons un nombre croissant de moments magnétiques (dans une image localisée) ou un moment effectif plus élevé (dans une image itinérante), donc une constante de Curie plus élevée. On attend alors aussi de  $\theta$  qu'il tende à augmenter, par exemple par diminution de la distance moyenne séparant des moments localisés. Faute de phases connues et bien caractérisées entre  $x=0.87$  et  $x=1$ , il est difficile de savoir si le magnétisme apparaît progressivement en dopant en trous ou bien s'il y a un effet de seuil autour de  $x=0.9$  (chemins 1 et 2 de la figure). On peut raisonnablement supposer que  $C$  se développe progressivement, tandis qu'il est plus difficile de répondre pour  $\theta$ , dont l'évolution va être sensible aux spécificités de la distribution des moments. Le comportement de  $0.87$  vers  $0.75$  environ est conforme qualitativement à ce que l'on attend, par contre la retombée à  $x$  plus faible est surprenante. Dans le cas de  $\theta$ , un réarrangement des moments pourrait provoquer la diminution, mais cela n'expliquerait pas la chute de  $C$ . Pour cette dernière, un changement dans la physique du matériau est nécessaire, tel un caractère itinérant accru d'où un moment effectif moindre, ou plus généralement un changement dans l'évolution de la surface de Fermi en fonction de  $x$ .

Connaissant  $C$ , nous pouvons remonter au nombre de cobalts magnétiques  $S=1/2$  correspondant, en supposant par simplification une image localisée de cobalts  $3+/4+$ . Nous pourrions alors nous attendre à ce que ce nombre varie en  $(1-x)$ . La Fig. IV.7 représente ainsi, en fonction de  $x$ , la fraction de cobalts magnétiques  $S=1/2$  mesurée divisée par  $(1-x)$ . Cette figure donne donc l'écart relatif au magnétisme attendu (droite  $y=1$ ). Partant de la phase non-magnétique  $x=1$ , on constate que le système présente davantage de

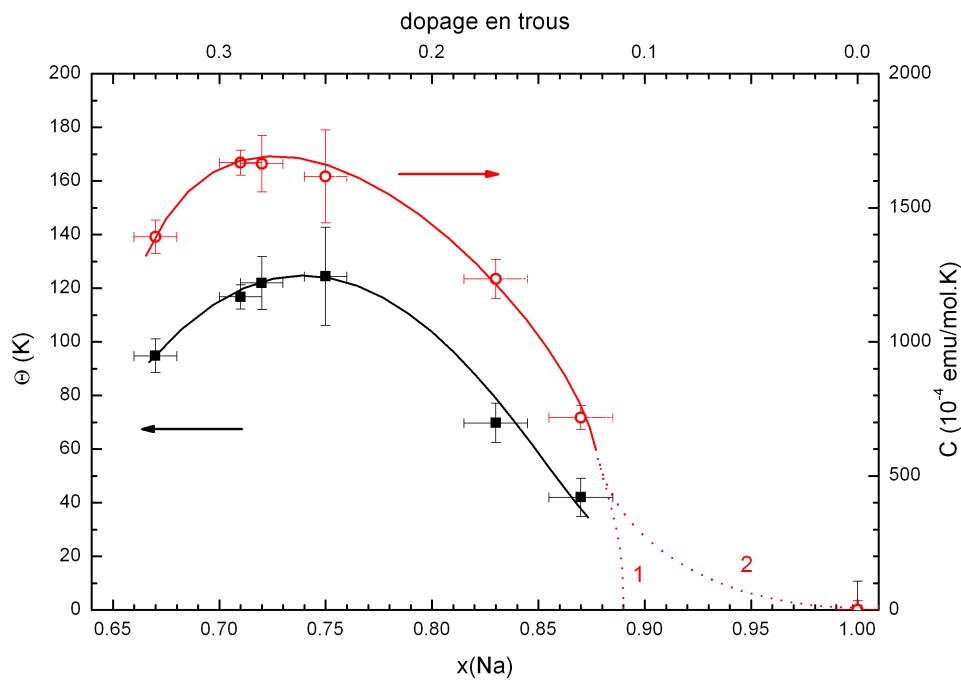


FIG. IV.6 – Dépendance en  $x$  de la constante  $C$  et de la température de Curie  $\theta$  issues des ajustements. Les barres d'erreurs pour  $x=1$  reflètent la présence de quelques pourcents de phases 0.83 et 0.87 (cf. Chap. III). Les courbes en trait plein ou hachuré sont des guides visuels.

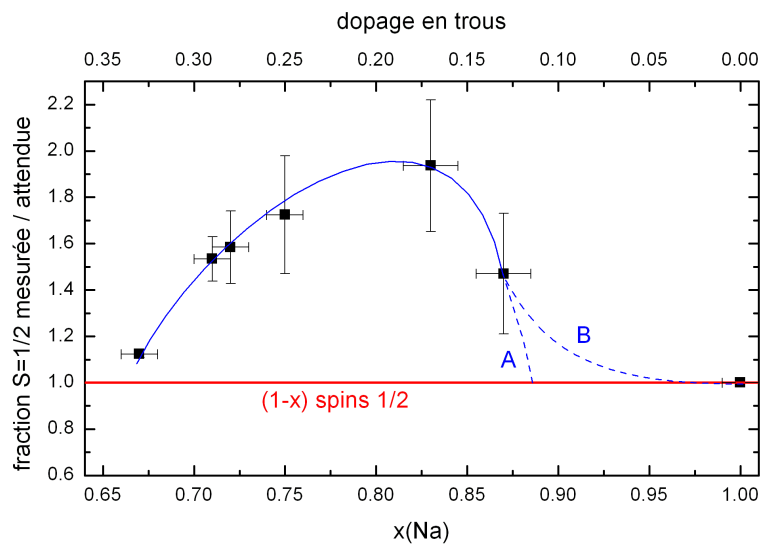


FIG. IV.7 – Dépendance en  $x$  du rapport du nombre de cobalts magnétiques mesuré par SQUID, sur le nombre de cobalts magnétiques attendu, dans l'hypothèse simplificatrice de spins 1/2 localisés. Les courbes en trait plein ou hachuré sont des guides visuels.

moments qu'attendu simplement dès la phase  $x=0.87$ , toujours sans être en mesure de dire si c'est un effet de seuil en  $x$  ou un phénomène continu (« A ou B »). Cet écart va croissant en diminuant  $x$  avec un maximum vers  $x=0.75-0.83$ , avant de redescendre progressivement jusqu'à  $x=0.67$  où l'écart relatif devient nul. Dans l'image 3+/4+, cela signifie donc qu'il y a un intervalle de composition pour lequel le système présente un nombre de  $\text{Co}^{4+}$  systématiquement plus grand qu'attendu. Notons que l'on peut tout aussi bien supposer que les cobalts sont homogènes, mais de valence supérieure à  $(4-x)+$ . Une description localisée simple donne donc le bon ordre de grandeur, mais les états magnétiques réels sont plus complexes, et nous ne pouvons écarter un caractère (partiellement) itinérant du magnétisme.

#### IV.2.1.2 Frontière entre régimes à fortes et faibles corrélations

Tandis que Foo *et al.* [29] ont initialement proposé que la phase  $x=0.5$  soit la frontière entre comportement Curie-Weiss à fort  $x$  et comportement Pauli à faible  $x$ , nous observons une frontière plutôt vers  $x=0.6$ . Cette frontière a également été proposée par Yokoi *et al.* [168], à partir de leurs mesures de susceptibilité (cf. Fig. IV.5(b)) et de chaleur spécifique (saut significatif de  $\gamma$  au-delà du seuil). Cette approche a été reprise par Yoshizumi *et al.* [169] et Shu *et al.* [46], avec un résultat comparable. La Fig. IV.8 présente ainsi la dépendance en  $x$  de  $\frac{\partial \chi}{\partial T}$ , à  $T=100$  K où les pentes sont les mieux différenciées avant que les mises en ordre à basse température interviennent, avec nos mesures et celles de Yoshizumi *et al.*. Les deux séries de points sont en bon accord et se complètent, en faisant apparaître les régions  $x=0.35-0.61$  et  $x=0.67-0.87$ , qui correspondent respectivement aux comportements mous et Curie-Weiss prononcés. Notons que les points intermédiaires entre les deux régions sont susceptibles d'être des mélanges de phase, seule une caractérisation locale type RMN est à même de trancher pour de très faibles variations de  $x$ . Au vu des courbes de susceptibilité des phases 0.3-0.58, il n'est pas évident qu'il soit adéquat de parler de comportement Pauli, mais ce n'est clairement pas le même régime de corrélations qu'à fort  $x$ . L'étude par RMN nous permettra de préciser cette différence.

### IV.2.2 Susceptibilité locale et corrélations vues par RMN du $^{23}\text{Na}$

Afin de confirmer l'existence de deux régimes de corrélations séparés à  $x \approx 0.6$ , il faut suivre localement la susceptibilité de spin, pour s'affranchir de contributions extrinsèques (phases parasites et mélanges de phases). Dans l'étude de  $x=0.67$ , Mukhamedshin *et al.* ont constaté que le déplacement RMN du sodium mesure fidèlement la susceptibilité de spin intrinsèque des plans Co [35]. C'est cette propriété que nous avons utilisée dans la mise en évidence du caractère non-magnétique de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  au chapitre III, et que nous allons à nouveau exploiter. Par ailleurs, une question pressante est la nature des corrélations magnétiques des plans Co, que nous étudierons par analyse de la relaxation longitudinale du sodium.

#### IV.2.2.1 Diffusion ionique des sodiums à haute température

Toutes les phases étudiées dans ce chapitre présentent des sites Na1 et Na2 de coordination trigonale prismatique avec les oxygènes premiers voisins. Par conséquent, il existe une possibilité de diffusion ionique de site à site par traversée des phases du prisme. Un

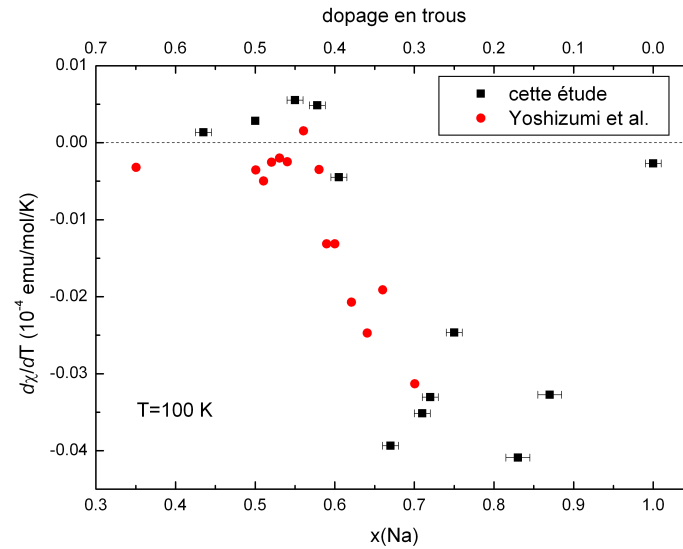


FIG. IV.8 – Dépendance en  $x$  de la dérivée de la susceptibilité par rapport à la température, à  $T=100$  K.

tel effet est susceptible d'influencer nos mesures, en particulier par effet de moyenne de sous-sites. Il est donc utile de s'y intéresser avant analyse du déplacement RMN.

Prenons pour exemple la phase  $x=0.55$ . En suivant par RMN du sodium un satellite quadrupolaire en fonction de la température, on obtient le résultat montré sur la Fig. IV.9. On observe que la structure quadrupolaire est très bien définie à température ambiante, puis qu'en descendant en température le satellite est progressivement supprimé. Il réapparaît enfin avec une surstructure marquée, qui demeure ensuite relativement stable. De façon similaire, la raie centrale tend à être affinée à haute température. On peut relier ces observations à un effet de moyenne de l'environnement quadrupolaire électrique, dû à la diffusion planaire des sodiums :

- À basse température, les sodiums sont gelés et reflètent les gradients de champ électrique existant en différents sous-sites.
- À haute température, lorsque la fréquence de diffusion est grande devant la distribution de fréquence quadrupolaire, il y a une moyenne de l'environnement quadrupolaire électrique. On observe donc une unique fréquence quadrupolaire, correspondant au site Na moyen. Notons que cela implique que le temps de saut de site à site soit négligeable devant le temps passé sur chaque site, sans quoi la moyenne ne se fera pas sur les sous-sites Na mais sur la totalité du chemin de diffusion.
- L'effet de suppression aux températures intermédiaires vient de ce que les fréquences de fluctuation du champ quadrupolaire deviennent de l'ordre de grandeur du temps de mesure RMN.

Au final, les phases  $x=0.44$ ,  $0.5$ (O/R),  $0.55$ ,  $0.58$  et  $0.61$  présentent toutes ce phénomène, avec des températures de diffusion  $T_{diff}$  respectives d'environ 240/220/200/180 K

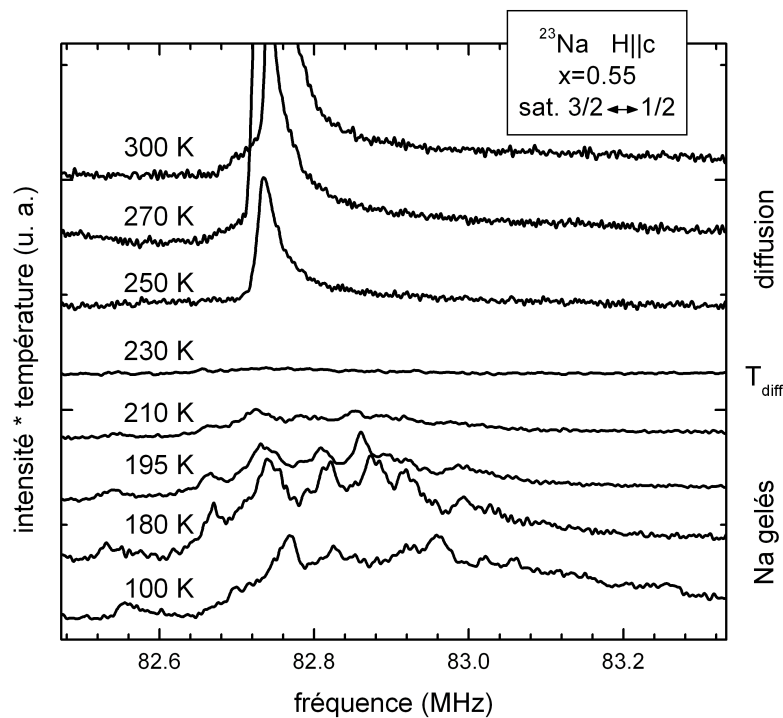


FIG. IV.9 – Évolution en température de la structure des satellites quadrupolaires (ici la transition  $3/2 \leftrightarrow 1/2$ ) pour  $x=0.55$ .

pour les cinq premières (nous ne disposons pas de l'information précise pour  $x=0.61$ ), évaluées à partir de l'affinement de la raie centrale du sodium. Il peut paraître étonnant à première vue que  $T_{diff}$  décroisse quand  $x$  augmente, puisque les plans Na sont davantage encombrés. Cela pourrait être relié à un changement de régime de diffusion des sodiums (par exemple, diffusion concertée de quelques sodiums dans une petite région).

#### IV.2.2.2 Susceptibilité locale

Les structures quadrupolaires du sodium étant complexes et très sensibles à la diffusion ionique, le déplacement RMN du sodium a été extrait à partir des raies centrales, qui sont représentées sur la Fig. IV.10 à basse température ( $T \approx 90$  K) et haute température ( $T \geq 250$  K, donc au-dessus du seuil de diffusion des sodiums). L'effet de la diffusion à haute température est bien plus faible, avec un affinement de la raie. On constate très peu de structure dans les différentes raies, mis à part une éventuelle asymétrie légère ou un épaulement, en général assez mal séparé du pic principal. Remarquons que la forme la plus simple est obtenue pour  $x=0.5$  (cf. spectres vers 250 K), en accord avec la commensurabilité de cette seule phase. La raie centrale permet de déterminer le déplacement de spin (« Knight shift ») de façon plus fiable.

À partir de tels spectres (ainsi que celui de  $x=0.5$  rhomboédrique, similaire), nous avons mesuré le déplacement de spin du sodium selon  $c$ , soit par un ajustement (gaussienne, lorentzienne) à une (0.5 rhombo à basse température) ou deux (0.5 ortho) composantes de la raie centrale, soit par la mesure de son centre de gravité (toutes nos autres mesures).



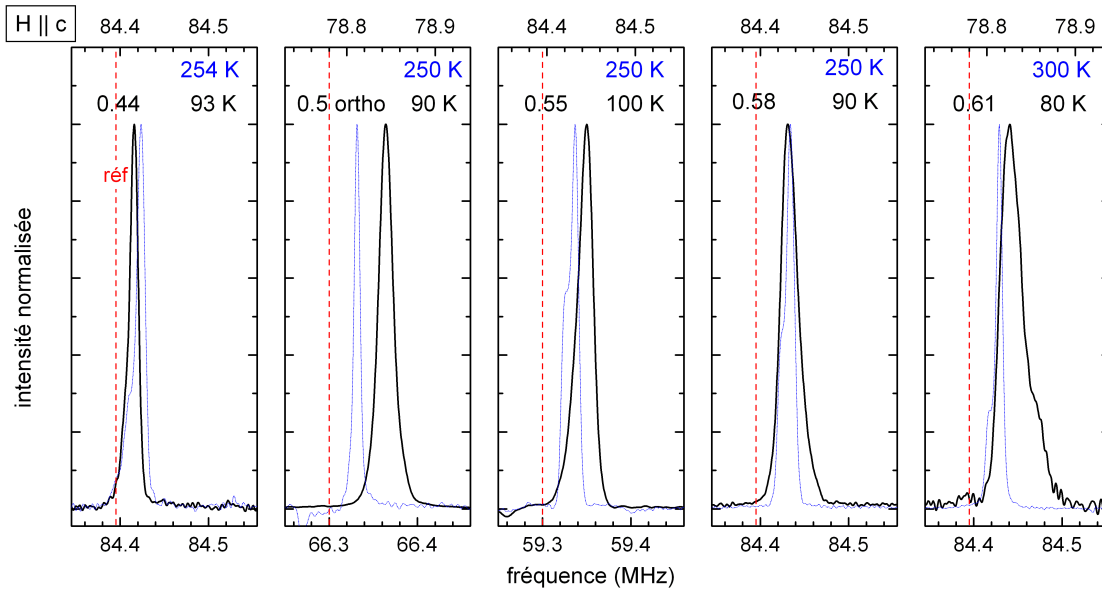


FIG. IV.10 – Raie centrale du sodium pour  $x=0.44$ – $0.61$  à basse (trait plein) et haute (pointillés) températures, avec respectivement les échelles du bas et du haut. Les mesures à basse température pour  $x=0.5$  et  $0.55$  ont été faites en balayage de champ, d’où une précision absolue moindre sur le déplacement RMN comparé à une mesure en champ fixe : les déplacements lus sur cette figure ne peuvent être comparés tels quels.

Cette dernière méthode permet de s’affranchir d’un ajustement hasardeux des sous-sites éventuels, au prix évident de leur non-séparation, et a pour avantage d’être insensible à d’éventuels transferts de poids spectral de part et d’autre du sommet du pic. Elle est fiable d’application dès lors que la raie centrale est bien coupée du reste du spectre, c’est-à-dire lorsqu’aucune structure quadrupolaire n’est voisine<sup>6</sup>.

La dépendance en température du déplacement, ainsi que celle de la susceptibilité macroscopique  $\chi_m$  mesurée par SQUID, sont portées pour  $x=0.44$ – $0.61$  sur la Fig. IV.11. Le rapport d’échelle entre les axes correspondant aux deux grandeurs a été ajusté pour obtenir des pentes aussi proches que possible, en privilégiant les basses températures pour  $x=0.55$  et  $x=0.58$ , tandis que le décalage entre échelles est arbitraire. On constate que pour  $x=0.44$  et dans les deux structures  $x=0.5$ , le déplacement RMN du sodium reflète bien la susceptibilité macroscopique. Pour  $x=0.55$ – $0.58$  la tendance est assez bonne en dessous de 100 K environ, abstraction faite des remontées à basse température. Ces dernières ne sont pas intrinsèques à la susceptibilité puisque le déplacement RMN n’est pas affecté en proportion. Par contre, en montant en température, le déplacement RMN présente un maximum alors que  $\chi_m$  tend à se stabiliser plus tardivement. Enfin, à  $x=0.61$ , la correspondance entre les deux grandeurs paraît retrouvée en tenant compte d’une queue de Curie à basse température.

Lorsque nous ajustons les rapports d’échelle pour obtenir la correspondance des pentes,

<sup>6</sup>Pour des mesures selon  $ab$ , il faudrait veiller de plus à tenir compte de la distribution de poudre, par exemple par soustraction d’une ligne de base.

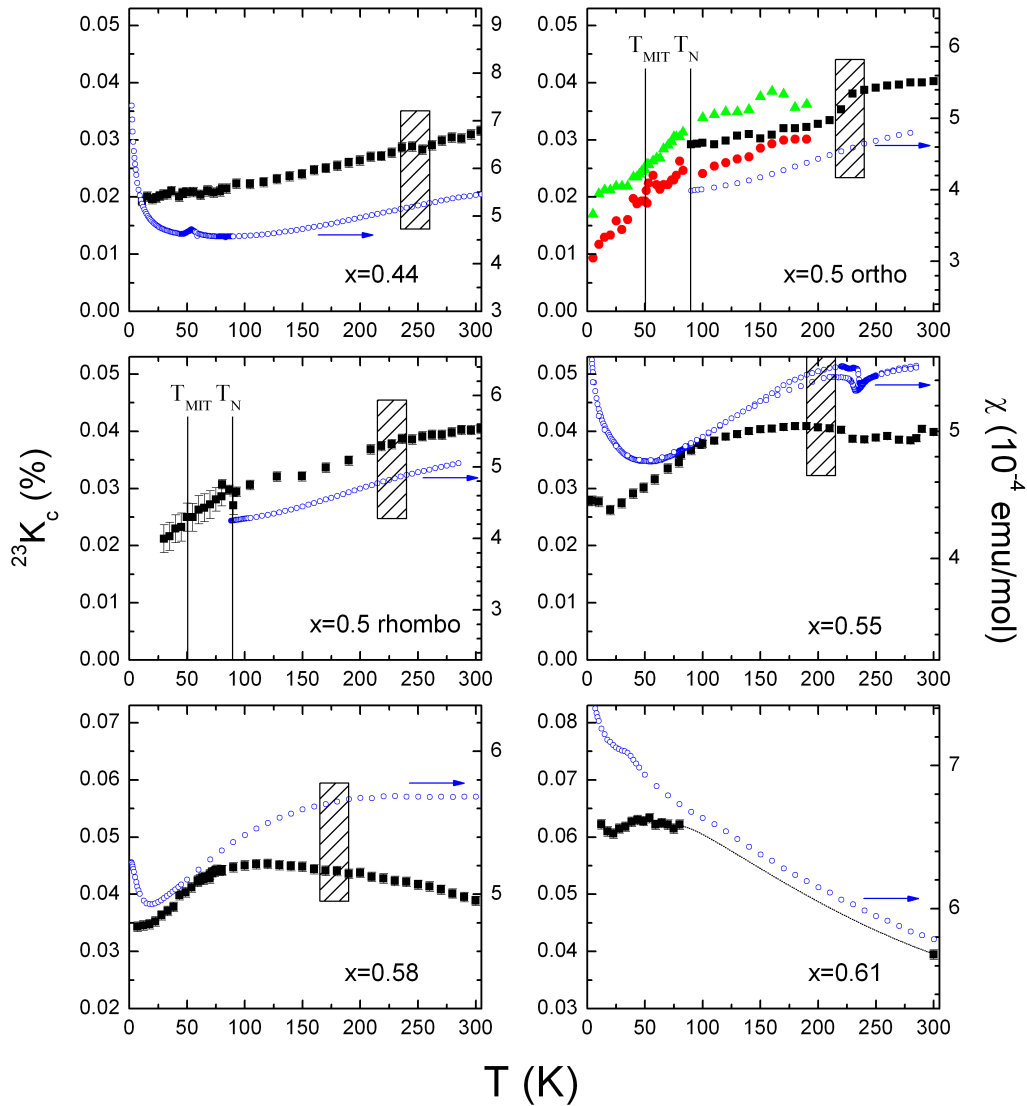


FIG. IV.11 – Dépendance en température du déplacement RMN du sodium, comparée à celle de la susceptibilité macroscopique. Pour  $x=0.5$  orthorhombique, les carrés sont la mesure du centre de gravité de la raie, les ronds et triangles correspondant aux ajustements des sous-sites. Les échelles de déplacement RMN sont identiques à un décalage près. Les rectangles hachurés indiquent les régions d'affinement de la raie centrale par diffusion du sodium.

$x$	0.44	0.5 (O)	0.5 (R)	0.55	0.58	0.61	0.67 [35]
$^{23}A_{hf}$ (kOe)	4.7(4)	7.7(9)	7.2(5)	12.4(14)	14.0(14)	14*	7.45

TAB. IV.2 – Couplage hyperfin  $^{23}A_{hf}$  du sodium. Le couplage hyperfin à  $x=0.61$  a été pris égal à celui à  $x=0.58$ , ce qui semble adéquat d'après la Fig. IV.11.

nous mesurons en fait la force du couplage hyperfin  $^{23}A_{hf}$  du sodium avec la susceptibilité de spin macroscopique  $\chi_m$  des plans cobalts. Nous avons en effet :

$$^{23}K(T) = \frac{^{23}A_{hf}}{\mathcal{N}_A \cdot \mu_B} \chi_m(T) + ^{23}K_{chimique} \quad (IV.1)$$

Remarquons que nous mesurons en fait ici le déplacement selon une direction de l'espace,  $c$ , alors que la susceptibilité macroscopique est isotrope. Cela ne pose pas de problème car le sodium sonde la susceptibilité principalement à travers son orbitale  $3s$  donc de façon isotrope. Nous trouvons les couplages mentionnés dans le Tab. IV.2, qui croissent régulièrement avec  $x$ , alors qu'à  $x=0.67$  Mukhamedshin *et al.* trouvent la même valeur qu'à  $x=0.5$  (O/R). La dispersion des valeurs de  $^{23}A_{hf}$  est forte (facteur 3), ce qui indique soit que les chemins de couplage Co–O–Na sont sensiblement modifiés, soit que l'on ne sonde peut-être pas des populations de cobalt comparables.

La première hypothèse est assez improbable, puisque l'évolution structurale en  $x$  se limite aux effets de la modulation des plans Na : les positions des sodiums sont altérées au plus de 0.2–0.3 Å, celles des oxygènes encore moins, donc la géométrie du chemin de couplage Co–O–Na est peu altérée et ne justifie pas les variations constatées [170]. Remarquons cependant que l'égalité de  $^{23}A_{hf}$  à  $x=0.5$  et 0.67 coïncide avec la commensurabilité de ces deux seules phases, ce qui jette un doute.

La deuxième hypothèse suppose l'hétérogénéité des sites cobalts. Si la population de cobalts sondés par les sodiums change avec  $x$ , alors le couplage hyperfin reflètera, à chemins d'échange inchangés, les susceptibilités de spin respectives de ces populations. Ce scénario est cependant improbable, car chaque sodium sonde un grand nombre de cobalts (respectivement 7 et 6 dans chaque plan Co pour Na1/Na2), si bien que tous les cobalts sont sondés : seul un effet subtil lié à la non-équivalence des différents chemins Co–O–Na pourrait jouer.

On aurait d'ailleurs pu essayer d'expliquer de la même façon la moindre corrélation entre RMN et SQUID à  $x=0.55$  et  $x=0.58$ . En effet, si les sites cobalts auxquels sont couplés les sodiums ne sont pas représentatifs de la totalité des sites cobalts, alors les sodiums ne révéleront qu'une partie des contributions intrinsèques à la susceptibilité macroscopique. Cependant, en sus de l'argument du grand nombre de cobalts sondés par chaque sodium, il faudrait alors expliquer pourquoi la corrélation est rétablie à basse température. De plus, il est alors étonnant que les autres phases étudiées ne présentent pas un comportement comparable compte tenu de la grande similitude de structure. Il faudrait donc un effet des bandes Na2 supplémentaires sur les états du cobalts, limité à une fenêtre de température autour du maximum de  $^{23}K(T)$  et n'agissant apparemment pas à  $x=0.61$ , donc pour le moins hypothétique.

Pour  $x=0.55/0.58$ , une autre explication possible de l'écart entre  $^{23}K$  et  $\chi$  serait la présence d'un oxyde magnétique à  $T_N$  élevée, tel CoO ( $T_N=289$  K), dont la contribution à la susceptibilité macroscopique serait plus forte à haute température (cf. Fig. IV.11). En supposant qu'il s'agisse de CoO, nous avons donc ajusté la susceptibilité macroscopique de la façon suivante :

$$\chi \text{ (emu/g)} = a \cdot ^{23}K + b \cdot (c \cdot \chi_{[010]/[100]}^{CoO} + (1 - c) \cdot \chi_{[001]}^{CoO}) + d \quad (IV.2)$$

où  $c$  permet de fixer les poids des orientations cristallines ( $0 \leq c \leq 1$ ) et où la susceptibilité de CoO est celle mesurée par Uchida *et al.* [160]. Nous trouvons à  $x=0.58$  des ajustements corrects pour une fraction massique de CoO de 2 à 5%, difficile à détecter en RX (en particulier si mal cristallisé). De  $a$  on tire le couplage hyperfin  $^{23}A_{hf}=13.3 \text{ kOe}^7$ . Cependant, une telle fraction massique représente la moitié de la susceptibilité totale détectée à l'ambiante, ce qui signifie que d'un échantillon à un autre on devrait avoir des variations brutales de la valeur totale à l'ambiante. Or ce n'est pas le cas, puisqu'on mesure toujours environ  $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$ .

Nous ne pouvons donc fournir d'explication définitive à l'écart entre  $^{23}K$  et  $\chi$ , mais nous faisons a priori plus confiance à la RMN du Na, par exclusion des contributions extrinsèques.

### IV.2.2.3 Évolution progressive des corrélations

La figure IV.12 reprend les précédentes dépendances en température du déplacement RMN du sodium. Les mesures à  $x=0.35$  et  $x=0.67$  [35] y ont été reportées, ainsi que celles pour  $x=1$ . On observe une évolution progressive de la susceptibilité quand  $x$  passe de 0.44 à 0.58, puis une évolution plus rapide vers  $x=0.61$  et enfin  $x=0.67$ , ce qui confirme nos observations par SQUID. On serait même tenté d'inscrire  $x=0.35$  dans la tendance générale. Une information complètement inattendue par rapport au SQUID est par contre la présence de maxima de déplacement pour les phases  $x=0.55/0.58/0.61$ , indiqués par des flèches sur la figure. Ces maxima correspondent à une température  $T_S$  d'autant plus élevée que  $x$  est plus faible, et ne présentent aucun rapport apparent avec la température de diffusion ionique  $T_{diff}$ , bien moins variable en  $x$ . Au dessus de chacun de ces maxima, le signal pourrait rejoindre le comportement Curie-Weiss de  $x \geq 0.67$ . On observe également un plateau marqué pour  $x=0.5$  rhomboédrique vers 350 K. À partir des valeurs de  $T_S$ , nous pouvons renormaliser en température comme indiqué sur la Figure IV.13. Nous observons une universalité de comportement de part et d'autre de  $T_S$  pour  $x=0.5-0.61$ . Plus spéculativement, nous avons fait figurer le déplacement RMN à  $x=0.35$  et  $x=0.44$ , pour lequel  $T_S$  serait respectivement de l'ordre de 2600(700) K et 1150(350) K, ordre de grandeur peut-être non-physique dans ces systèmes.

La phase  $x=0.5$  n'est donc clairement pas isolée dans le diagramme de phase, mais appartient à une région  $x=0.5$  (ou plus bas) à 0.61 dans laquelle il existe une échelle d'énergie contrôlée en  $x$ , reflétée par  $T_S$ . La présence de maxima de susceptibilité dans cette région indique ainsi l'existence d'un seuil dans la physique des corrélations de ces systèmes. Pour  $T < T_S$ , on observe un gel progressif des excitations de basse énergie, ce qui rappelle le régime de pseudogap des cuprates supraconducteurs [171]. En dopant à partir de la limite isolant de Mott,  $T_S$  et  $T^*$  (température de pseudogap) présentent d'ailleurs toutes deux un comportement décroissant, comme indiqué sur la Fig. IV.14. Cependant, l'analogie s'arrête là car dans les cuprates on ajoute des trous partant d'un remplissage  $n=1$ , alors que dans les cobaltates on en enlève partant de  $n=1$ .

<sup>7</sup>Cette valeur est proche de celle utilisée sur la Fig. IV.11. C'est une coïncidence, ce couplage entre  $^{23}K$  et  $\chi_{intrinsèque}$  est assez correct sur toute la gamme de température mais moins bon que précédemment à basse température.

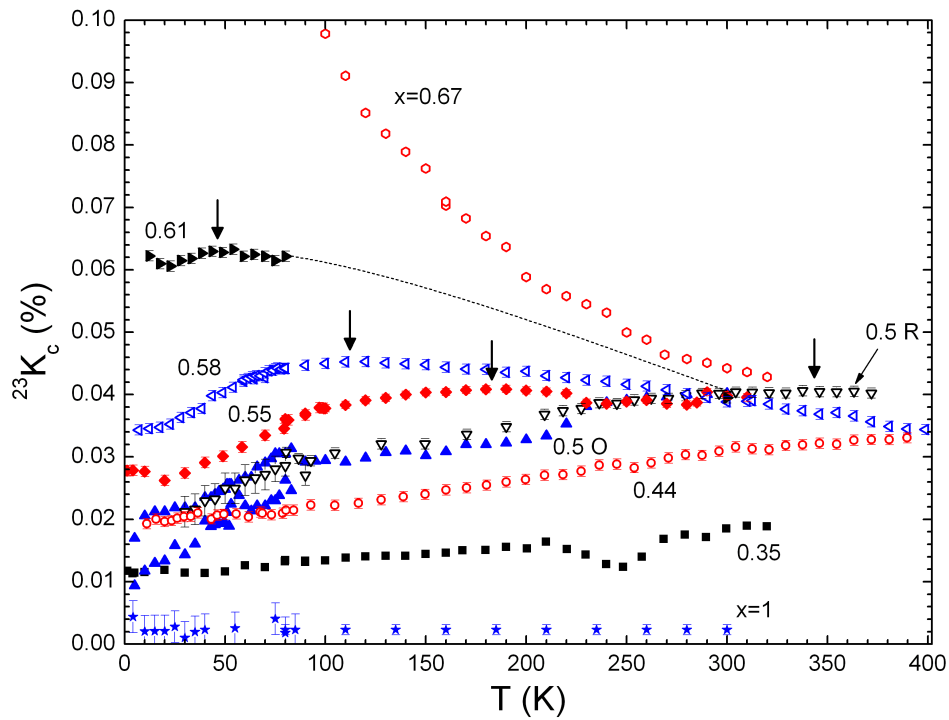


FIG. IV.12 – Dépendance en température du déplacement RMN du sodium pour  $x=0.44$ – $0.67$ , comparé aux phases Pauli  $x=0.35$  et non-magnétique  $x=1$ .

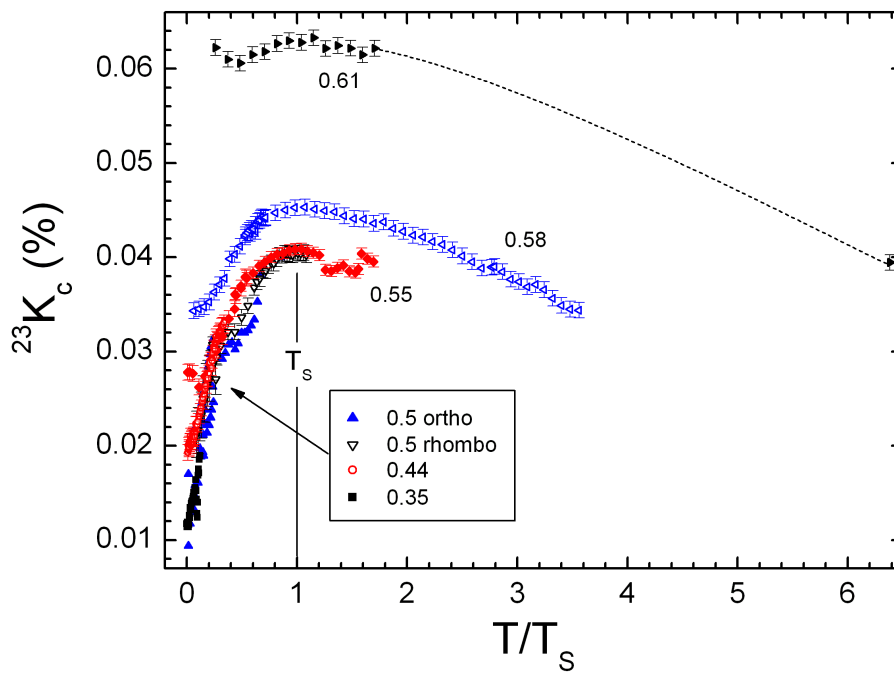


FIG. IV.13 – Dépendance en  $T/T_S$  du déplacement RMN du sodium.

D'après la Fig. IV.14, on semble retrouver un seuil de séparation ( $T_S=0$ ) avec les phases Curie-Weiss, à un taux de sodium comparable à celui suggéré par les mesures SQUID. Remarquons qu'à plus fort  $x$  (0.71, 0.72), Mukhamedshin *et al.* voient réapparaître des maxima de susceptibilité [166], d'origine inconnue et marquant peut-être une autre échelle d'énergie. Quoiqu'il en soit, nous sommes clairement en présence de deux régimes de corrélations différents de part et d'autre du seuil, et non pas « simplement » d'une séparation Pauli/Curie-Weiss.

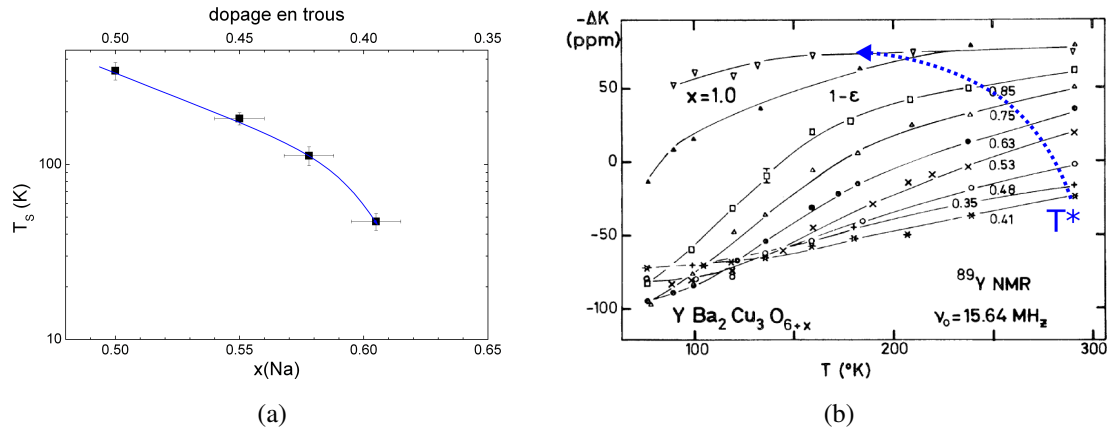


FIG. IV.14 – (a) Dépendance en  $x$  de  $T_S$  :  $T_S$  croît avec le dopage en trous. (b) Apparition du pseudogap dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [171] :  $T^*$  décroît quand on accroît le dopage en trous.

### IV.2.3 Nature des corrélations

Une bonne technique pour sonder la nature des corrélations est l'étude comparative du déplacement RMN avec le temps de relaxation longitudinale  $T_1$ . En effet, contrairement au déplacement qui ne sonde que la susceptibilité uniforme (à  $\mathbf{q}=0$ ), le  $T_1$  est susceptible de sonder de larges portions de l'espace des  $\mathbf{q}$ , selon le profil du facteur de forme hyperfin  $A(\mathbf{q})$  [124] :

$$\frac{1}{T_1 T} \propto \sum_{\mathbf{q}} |A_{\perp}(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (\text{cf. Eq. II.20}) \quad (\text{IV.3})$$

$T_1$  et  $K$  renvoient donc des informations différentes, pouvant révéler la distribution en  $\mathbf{q}$  des éventuelles corrélations.

Nous avons mesuré le  $T_1$  de la raie centrale du sodium, selon la méthode de « saturation recovery » (cf. Chap. II p. 44). Une seule impulsion  $\pi/2$  de saturation (bascule de l'aimantation dans le plan) était nécessaire pour obtenir une bonne saturation de la raie. Dans l'hypothèse d'un mécanisme purement magnétique de relaxation, nous attendons une relaxation de l'aimantation  $M$  de la forme [131, 172] :

$$M(t) = M_0 \cdot [1 - B((1 - W)e^{-t/T_1} + We^{-6t/T_1})] \quad (\text{IV.4})$$

avec  $W=0.9$  pour une impulsion  $\pi/2$  de saturation, et  $B$  un facteur de prise en compte d'une saturation imparfaite. Bien que les conditions expérimentales aient été très proches

pour les différents échantillons, nous avons constaté des variations assez importantes de  $W$  (typiquement 0.5–0.85), parfois pour un même échantillon. Dans ce dernier cas, cela correspondait généralement à un changement de forme de la relaxation vers les hautes températures, sans doute du fait de l'importante diffusion des sodiums (cf. ci-dessous). Celle-ci fait apparaître un couplage magnétique dépendant du temps et des fluctuations quadripolaires électriques. En vue d'une comparaison systématique, nous avons donc fixé des valeurs intermédiaires de  $W$  sur toute la gamme de température ( $W \approx 0.7$ ), et avons pris en compte les variations de  $W$  dans les barres d'erreur : elles sont donc à lire comme un intervalle de confiance. Remarquons que nos ajustements sont légitimes à basse température, mais qu'à haute température il faudrait ajouter des termes (avec multiplication des paramètres d'ajustements à la clé...). Nous nous limitons donc à une analyse plutôt qualitative des points haute-température.

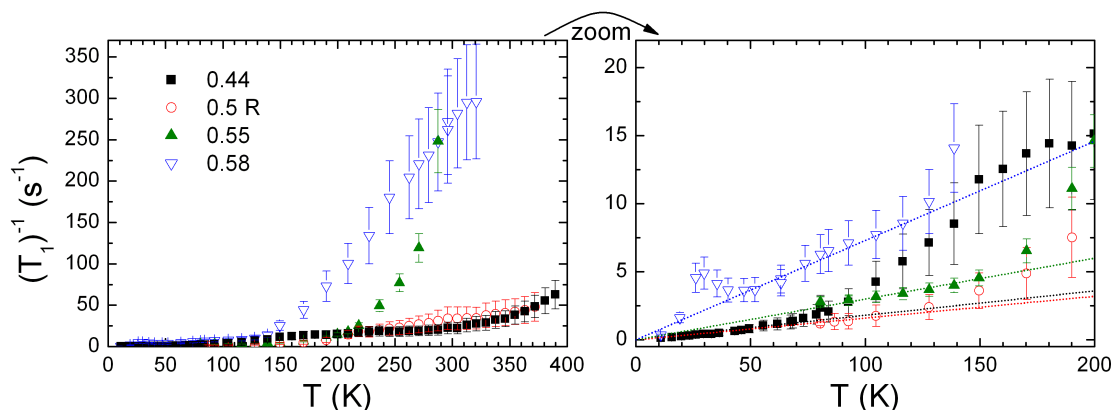


FIG. IV.15 –  $(T_1)^{-1}$  en fonction de  $T$ , avec un agrandissement à droite : les lignes pointillées sont des guides visuels passant par l'origine.

La Fig. IV.15 donne la dépendance en température de  $(T_1)^{-1}$ . Pour les quatre phases et partant des basses températures, nous observons d'abord une croissance linéaire, avec un pic à  $T \approx 30$  K pour  $x=0.58$ , sur lequel nous reviendrons au chapitre suivant. Puis à partir de  $T=70$  K à 150 K selon les phases, la relaxation augmente fortement, particulièrement pour  $x=0.55$  et  $x=0.58$ . Un tel effet en température n'est a priori pas d'origine électronique, compte tenu de l'absence d'effets spectaculaires sur le déplacement RMN. Une origine probable est la diffusion du sodium, dont on attendrait qu'elle intervienne au moins autour de la température  $T_{diff}$  d'affinement du spectre RMN par effet de moyenne de l'environnement (cf. Sec. IV.2.2.1). D'après Abragam [121] (p. 460), nous pouvons écrire dans ce cas :

$$\frac{1}{T_1} = \left( \frac{1}{T_1} \right)_e + \left( \frac{1}{T_1} \right)_d \quad (\text{IV.5})$$

où  $e$  indique la relaxation due aux électrons de conduction, proportionnelle à  $T$  pour un métal usuel, et  $d$  indique la contribution de la diffusion des ions Na. Cette dernière est d'abord croissante en température (la fréquence de saut ionique tend vers la fréquence de Larmor  $\omega$ ), puis décroissante (la diffusion devient trop rapide devant  $\omega$ ). Afin de tester cette décomposition, nous avons ajusté les mesures pour  $x=0.58$  par la somme d'un terme linéaire



et d'un terme de diffusion type Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) [173], tel qu'utilisé par exemple dans l'étude de  $\beta$ -Ag<sub>3</sub>SBr [174], LiNiO<sub>2</sub> et Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [175, 176] (cf. de Vaultx *et al.* [112]) :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d = C \left[ \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^n} + \frac{4}{1 + (2\omega\tau)^n} \right] \quad (\text{IV.6})$$

où  $C$  est une constante de couplage, dépendant du mécanisme exacte de relaxation, et où  $\tau$  est le temps caractéristique de diffusion des ions Na. Nous avons supposé  $\tau$  de la forme  $\tau_0 \exp(U/k_B T)$  avec  $\tau_0$  une constante et  $U$  l'énergie d'activation. La Fig. IV.16(a) montre un bon ajustement, qui fait apparaître le poids prépondérant de la contribution électronique à basse température, d'où le comportement linéaire observé, et l'effet dominant de la diffusion au-delà de  $T \approx 100$  K. Les valeurs de l'ajustement BPP sont  $C=10^{11}$  (imposé),  $\tau_0=2 \cdot 10^{-11}$  s,  $U \approx 140$  meV et  $n=1.54$  : nous ne sommes pas en mesure d'obtenir un ajustement univoque, mais la compatibilité est bonne avec  $\tau_0=6.2 \cdot 10^{-10}$  s,  $U=80$  meV et  $n=1.34$  dans Li<sub>0.8</sub>CoO<sub>2</sub> [176].

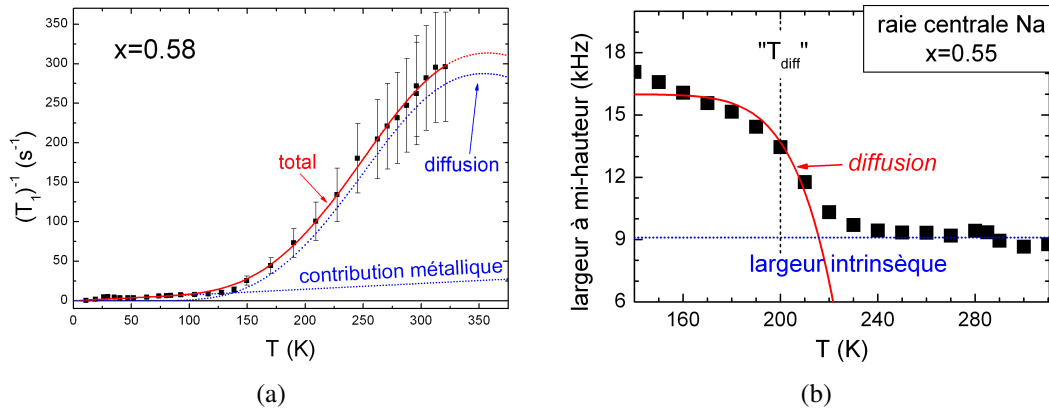


FIG. IV.16 – (a) Exemple d'ajustement de  $(T_1)^{-1}$  à  $x=0.58$  par la somme d'une contribution métallique et d'une contribution due à la diffusion du sodium (type BPP, voir texte). (b) Exemple à  $x=0.55$  de l'effet restreint en température de la diffusion sur l'affinement de la raie centrale. La ligne pleine correspond à : largeur =  $16 \text{ kHz} - \frac{1}{2\pi \cdot \tau_0 \exp(U/k_B T)}$  avec  $\tau_0=2 \cdot 10^{-11}$  s et  $U=260$  meV. Le détail est mal restitué, mais l'accord quantitatif est correct.

Cependant, deux questions se posent alors :

- **Différence d'amplitude de l'effet de la diffusion.** Il y a une nette différence d'effet de la diffusion entre  $x=0.44/0.5$  et  $x=0.55/0.58$ , avec des pentes de  $(T_1)^{-1}$  dans un rapport 8 environ. Cela semble compatible avec les résultats de Shu *et al.* [46], qui par étude de la diffusion spontanée des sodiums vers la surface d'un monocristal proposent un coefficient de diffusion environ cinq fois plus grand à  $x > 0.53$ , du fait de régimes de diffusion différents.
- **Étendue en  $T$ .** Nous venons de voir que la diffusion se manifeste sur  $T_1$  environ 100 K en-dessous de  $T_{diff} \approx 200$  K. Qui plus est, cet effet est réparti sur au moins 200 à 300 K, alors que l'effet d'affinement mesuré sur la raie centrale du sodium est limité à une fenêtre de 30–40 K. Nous pouvons montrer que ce n'est pas incompatible en écrivant que la condition d'affinement de la raie d'une quantité  $\Delta\nu$  est :



$2\pi \cdot \Delta\nu \cdot \tau = 1$ . Alors, pour les affinements de quelques kHz mesurés, et avec des valeurs de  $U$  et  $\tau_0$  de l'ordre de celles obtenues dans l'ajustement ci-dessus de  $(T_1)^{-1}$  pour  $x=0.58$ , nous constatons que l'essentiel de l'affinement a lieu dans une petite fenêtre de température incluse dans le plus large domaine d'effet sur la relaxation, comme montré sur la Fig. IV.16(b) pour  $x=0.55$ . De même, Nakamura *et al.* [176] observent, pour le  $T_1$  de certains lithiums de  $\text{Li}_{0.8}\text{CoO}_2$ , une cloche de diffusion entre 100 et 500 K, avec un affinement de la raie RMN sur 50 K vers 350 K.

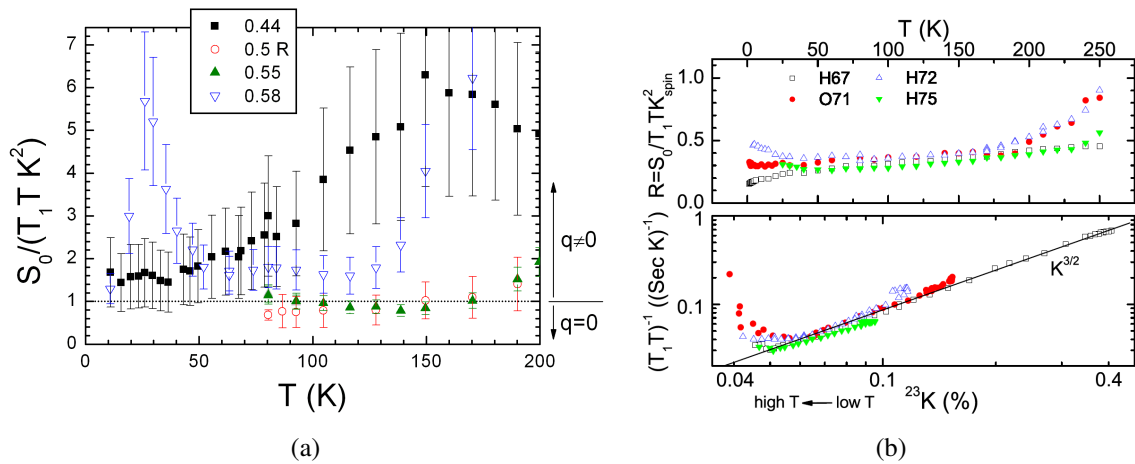


FIG. IV.17 – Rapport de Korringa normalisé en fonction de  $T$  : **(a)** dans nos échantillons et **(b, haut)** dans l'étude de phases Curie-Weiss de Mukhamedshin *et al.* [166]. **(b, bas)** Relation entre relaxation et déplacement RMN dans ces mêmes phases Curie-Weiss.

Ayant établi que la relaxation à basse température est purement d'origine électronique, nous pouvons étudier le comportement métallique à ces températures. Nous avons porté sur la Fig. IV.17(a) le rapport de Korringa modifié  $R = \frac{S_0}{T_1 T K_{spin}^2}$  où  $S_0 = (\hbar/4\pi k_B)(\gamma_e/\gamma_n)^2$  avec  $\gamma_e/\gamma_n$  les rapports gyromagnétiques de l'électron et du noyau. À basse température, il semble ainsi que nous retrouvons la loi de Korringa  $T_1 T K_{spin}^2 = \text{constante}$ , c'est-à-dire un comportement métallique<sup>8</sup>. Dans un métal normal (liquide de Fermi), nous attendons  $R = 1$ , alors que  $R < 1$  et  $R > 1$  indiquent respectivement une tendance aux corrélations ferromagnétiques (à  $q=0$ ) et aux corrélations antiferromagnétiques (ou au moins à  $q \neq 0$ ) [124, 177, 178]. Pour  $x=0.44/0.55/0.58$ , nous trouvons  $R$  proche de 1 ou supérieur, tandis que pour  $x=0.5$   $R$  est plutôt du côté ferromagnétique. Notons que ces valeurs sont sensiblement supérieures à  $R \approx 0.3$  mesuré à  $x=0.67-0.75$  [166] (cf. Fig. IV.17(b)) : il y a un net changement des corrélations à  $x \approx 0.6$ , comme suggéré par les mesures par SQUID.

Nous ne pouvons néanmoins tirer de conclusion quant à la nature des corrélations sans un examen préalable du facteur de forme hyperfin  $A(q)$  des différents sites sondés, qui dicte la sensibilité aux différentes valeurs de  $q$  (cf. Eq. IV.3).  $A(q)$  est imposé par la géométrie de couplage aux plans Co, indiquée sur la Fig. IV.18(a). Par simplification, nous négligeons

<sup>8</sup>Le plateau correspondant à  $x=0.44$  est restreint à de plus faibles températures que dans les autres phases : du fait de la présence de lacunes Na additionnelles, cette phase présente peut-être un régime de diffusion ionique supplémentaire à basse température.

ici l'éventuel effet de la modulation structurale sur les couplages (effet de distorsion des chemins dans le « bulk »), ce qui est très raisonnable vu leur sensibilité géométrique [170]. Une hypothèse plus lourde, et implicite, est que la présence des bandes Na2 supplémentaires n'interdit pas une description itinérante des fluctuations, sans quoi notre approche perd son sens. Il est notamment probable que les sites Na de ces bandes voient assez mal les fluctuations du « bulk » entre bandes. Nous faisons donc au final comme si nous étions toujours dans le cas  $x=0.5$ , quelque soit  $x$ . Avec la maille indiquée, nous calculons alors :

$$A_i(q) = \sum_j A_{ij} e^{-\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad \text{avec } j \text{ décrivant les Co voisins} \quad (\text{IV.7})$$

Les valeurs des couplages A/B/C/D dépendent du détail des chemins d'échange. Nous pouvons cependant évaluer les poids relatifs sur la base de la multiplicité du couplage avec un cobalt donné :

- Un sodium Na1 est couplé au cobalt premier voisin par une orbitale  $2p$  de chaque oxygène voisin, soit une multiplicité 3, et aux seconds voisins par une orbitale  $2p$  d'un seul des oxygènes, soit une multiplicité 1.
- Par une même analyse, on voit que pour un sodium Na2 la multiplicité vaut 2 avec les premiers voisins et 1 avec les seconds voisins.

Nous obtenons les cartes de  $|A(q)|^2$  indiquées sur la Fig. IV.18(b), qui changent peu qualitativement quand on modifie les poids relatifs des couplages. Les deux sites sodium sondent bien les fluctuations planaires ferromagnétiques ( $\mathbf{q}=(0,0)$ ,  $(2\pi,2\pi)$ ...) mais beaucoup plus mal les autres régions. En particulier, le couplage tend à être minimal voire nul avec les modes à  $120^\circ$  (par exemple  $\mathbf{q}=(4\pi/3,0)$ ), qui correspondent à la minimisation de l'énergie pour des spins classiques en interaction antiferromagnétique frustrée sur un réseau triangulaire (cf. Fig. IV.18(c)). Il est donc raisonnable de supposer que l'on sous-estime l'effet des fluctuations de spin à  $\mathbf{q} \neq 0$ , d'où une diminution de  $R$  mesuré. Par conséquent, non seulement  $x=0.44/0.58$  présentent clairement des corrélations intraplanaire antiferromagnétiques, mais probablement aussi  $x=0.5/0.55$ . Il y a donc changement de la nature des corrélations par rapport aux phases Curie-Weiss, avec passage de fluctuations ferromagnétiques à  $\mathbf{q}=0$  vers des fluctuations à  $\mathbf{q} \neq 0$  en diminuant  $x$ . Dans les phases Curie-Weiss  $x=0.67-0.75$ , Mukhamedshin *et al.* [166] ont de plus établi la dépendance en  $(^{23}\text{K})^{3/2}$  de  $(T_1 T)^{-1}$  (cf. Fig. IV.17(b)), qui montre le caractère itinérant 2D des fluctuations ferromagnétiques. Ce type d'analyse est malheureusement impossible ici du fait des bien moindres variations en  $T$  de la susceptibilité de spin. Tout au plus, nous pourrions naïvement envisager que la moindre interconnexion des plans, via les sodiums, préserve le caractère 2D à  $x < 0.67$ .

**RMN des autres noyaux** Dans les cuprates, selon le noyau sondé, le facteur de forme  $A(q)$  est sensiblement différent : la relaxation du cuivre est sensible aux corrélations antiferromagnétiques mais pas à celles ferromagnétiques, tandis que la relaxation de l'oxygène des plans a un comportement opposé. Afin d'établir de façon plus directe la présence de corrélations à  $\mathbf{q} \neq 0$  dans nos phases de cobaltates, on pourrait donc envisager de mesurer le  $T_1$  de l'oxygène ou du cobalt. Malheureusement, l'oxygène présente un facteur de forme analogue à celui du site Na2 donc n'apporte pas de résultats plus directs, ainsi que nous avons pu le constater par réanalyse des données de Ning et Imai [79] sur  $x=0.35$  : l'oxygène pour lequel  $K_{spin}$  est significatif présente  $R \approx 1.1$ . De même, Ihara *et al.* [179] trouvent

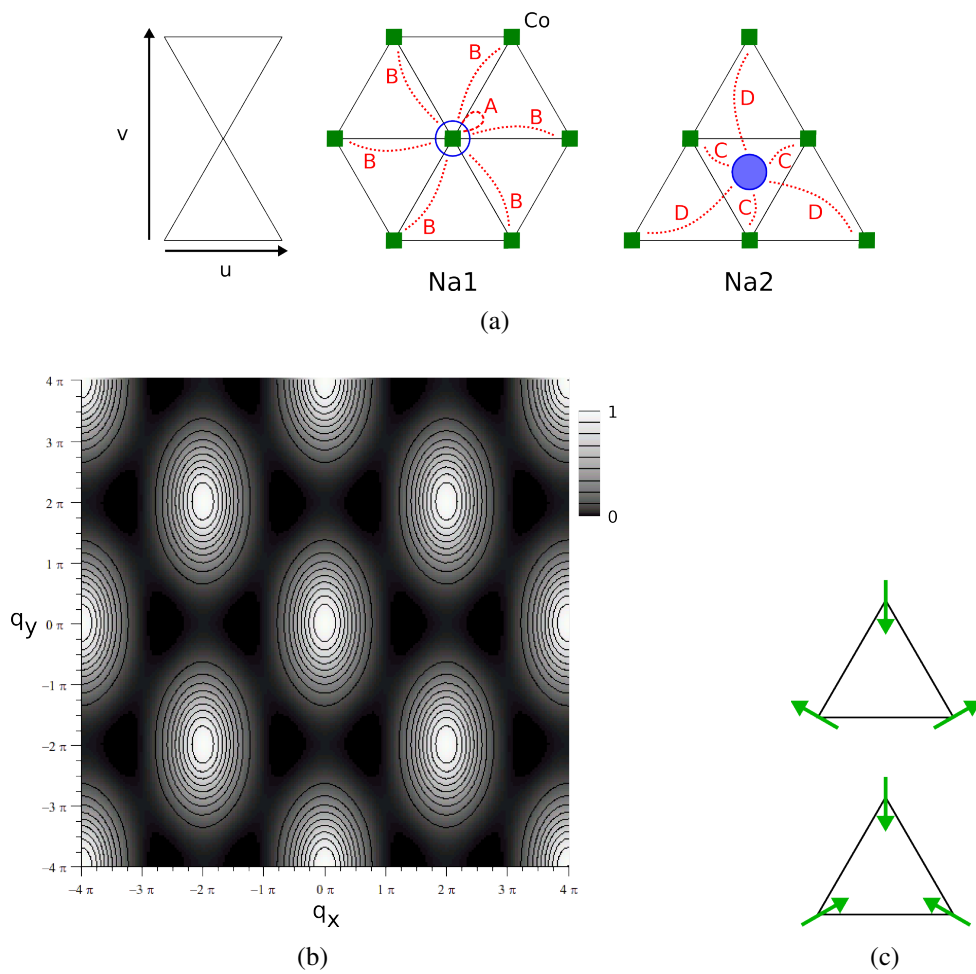


FIG. IV.18 – (a) Couplages des sites Na1 et Na2 avec les cobalts adjacents. (b) Carte normalisée de  $|A(q)|^2$  pour Na1 ( $A=3$ ,  $B=1$ ) (la carte est similaire pour Na2 avec  $C=2$  et  $D=1$ ). (c) Fondamental de spins classiques en interaction antiferromagnétique frustrée sur un réseau triangulaire.

$R \approx 1.2$  dans l'état normal de la phase hydratée supraconductrice (voir aussi [180]), or des calculs de Korshunov *et al.* [181] indiquent justement des fluctuations à  $q \neq 0$ . Au voisinage de la transition, les fluctuations à  $q \approx 0$  seraient par contre renforcées [179, 182].

Bien que sa géométrie de couplage dans le plan soit identique à celle du site Na1, le noyau cobalt est lui susceptible de bien sonder à  $q \neq 0$ , du fait d'un rapport de couplage A/B élevé (A est ici un couplage sur site, B reste un couplage à travers les oxygènes). Si nous combinons les mesures de  $T_1$  de Yokoi *et al.* [168] à  $x=0.6$  avec<sup>9</sup> nos mesures du déplacement RMN (cf. prochaine section), nous constatons que la loi de Korringa est grossièrement vérifiée dès  $T < 200$  K (figure non-montrée), avec  $R > 1$  en accord avec notre conclusion<sup>10</sup>. Notons enfin que pour  $x=0$ , de Vaultx *et al.* [167] mesurent pour le cobalt  $R \geq 2.7$  en dessous de  $T^* = 7$  K qui marque le retour à un liquide de Fermi. Au-dessus de  $T^*$ , la dépendance type Curie-Weiss en température de  $(T_1 T)^{-1}$  comparé à la susceptibilité plate indique des fluctuations de spins renforcées à  $q \neq 0$ . Le régime de corrélations que nous avons détecté pourrait donc s'étendre jusqu'aux plus faibles taux de sodium.

**Pseudogap** La présence de maxima en température ( $T = T_S$ ) de la susceptibilité uniforme, telle que sondée par le sodium, nous a amené à suggérer la présence possible d'un pseudogap dans ces phases. Dans ce cas, le gel progressif des excitations de basse énergie devrait se manifester aussi sur la relaxation, avec un décrochage en tendant vers les basses températures. Dans les cuprates, ce décrochage se manifeste à une température inférieure à celle du maximum de la susceptibilité uniforme, c'est-à-dire que le pseudogap se manifeste d'abord à  $q=0$ . Cet effet est difficile à mesurer ici à cause de la forte contribution d'origine diffusives à la relaxation. Cependant, nous avons tout de même une chance de voir un tel décrochage de  $(T_1)^{-1}$  à  $x=0.58$  (plus petite  $T_S \approx 110$  K des échantillons considérés dans cette section). D'après la Fig. IV.15, il n'est pas flagrant qu'un tel pseudogap soit présent. Notons que nous ne pouvons ignorer la possibilité que ce décrochage ait lieu à  $T > T_S$ , c'est-à-dire qu'il existe un pseudogap qui soit d'abord perçu à  $q \neq 0$ . La signification de l'échelle d'énergie rattachée à  $T_S$  reste donc une question ouverte.

## IV.2.4 Discussion et comparaison avec la théorie

Différents modèles proposent d'expliquer les propriétés paramagnétiques des plans Co et leur évolution avec  $x$ .

### IV.2.4.1 Modèle $t$ - $J$

Une première approche pour décrire les corrélations à fort  $x$  consiste en un modèle  $t$ - $J$  sur réseau triangulaire de cobalts [183], avec diagonalisation exacte sur des amas d'une douzaine de cobalts. La susceptibilité calculée suit le comportement décrit sur la Fig. IV.19(a), où les taux de dopage indiqués ne sont a priori qu'en distant rapport avec les taux de sodium réels compte tenu des limites de cette approche. Le comportement est de type Pauli à fort taux de sodium, avec un passage au comportement Curie-Weiss à plus faible  $x$ , jusqu'au voisinage ( $x=0.08$ ) de la limite isolant de Mott. Haerter *et al.* proposent

<sup>9</sup>La similitude des mesures par SQUID laisse supposer que c'est assez raisonnable.

<sup>10</sup>La valeur exacte de  $R$  dépend de la détermination de  $^{59}K_{spin}$ , non-triviale dans cette phase.

ainsi qu'à fort  $x$  la faible densité de trous limite les corrélations, puis qu'à  $x$  plus faible l'échange devienne significatif d'où la dépendance marquée en  $J$  et l'émergence de corrélations. On remarque de plus la présence de maxima aux températures inférieures, d'autant plus hauts en température que  $J/t$  est grand, correspondant au développement d'un ordre antiferromagnétique favorisé par l'échange que par le terme cinétique.

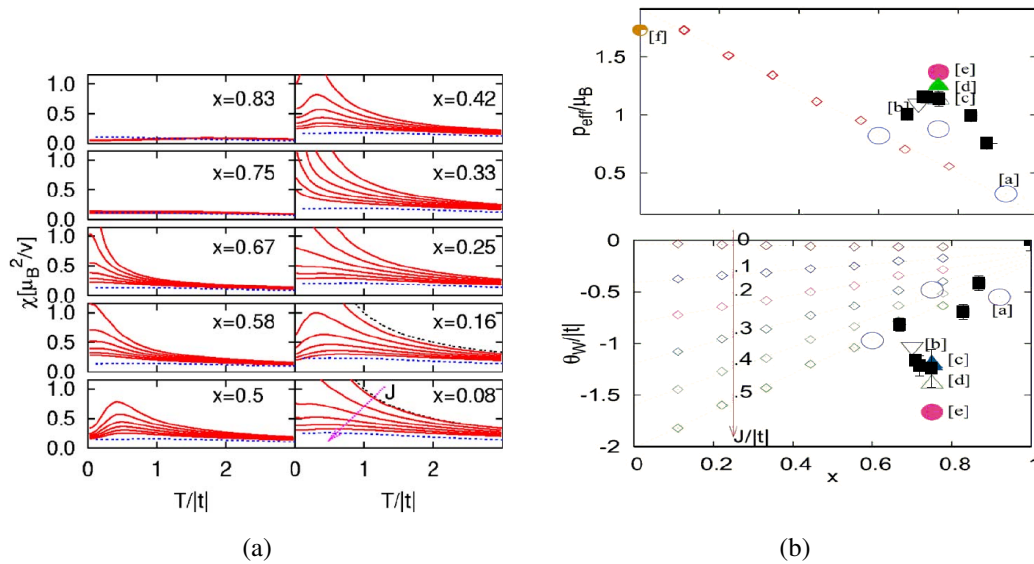


FIG. IV.19 – Résultats théoriques de [183]. (a) Susceptibilité en fonction de  $x$  et de  $J/t=0-0.5$ . (b) Moment effectif et température de Curie en fonction de  $x$  et  $J/t$ , avec nos points expérimentaux (carrés noirs) et ceux de [a] Viciu *et al.* [16], [b] Gavilano *et al.* [74], [c] Sales *et al.* [50], [d] Takeuchi *et al.* [184], [e] Motohashi *et al.* [55], et [f] le moment effectif de spins  $S=1/2$  localisés.

Ce calcul restitue le développement rapide du magnétisme avec  $\theta < 0$  en s'éloignant de  $x=1$ , bien que le moment effectif et la température de Curie calculés (cf. Fig. IV.19(b)) suivent une dépendance en  $x$  linéaire. Le « surplus » de magnétisme que nous avons mesuré (cloches de  $C$  et  $\theta$  mesurées par SQUID) n'apparaît ainsi pas. Dans la région Curie-Weiss, il y a également désaccord avec le caractère ferromagnétique des corrélations vu par Mukhamedshin *et al.* [166]. Cependant, compte-tenu de la dépendance en  $q$  du couplage hyperfin du sodium vue plus haut, il n'est pas impossible que les phases  $x=0.67-0.75$  comportent un poids spectral faible mais non-nul aux vecteurs d'onde antiferromagnétiques. À  $x$  plus faible, la disparition du comportement Curie-Weiss n'est pas restituée, et plus généralement l'existence de deux régimes de corrélations n'est pas mise en évidence. Par contre, nous retrouvons bien les corrélations AF mises en évidence plus haut. Rappelons cependant que nous trouvons à  $T_S$  un gel progressif et modéré des corrélations à  $q=0$ , et non une mise en ordre statique comme le prévoit cette modélisation.

#### IV.2.4.2 Magnétisme « anormal » et polarons

Puisqu'une fraction  $(1-x)$  de moments  $S=1/2$  localisés ne suffit pas à expliquer le magnétisme anormal vu par SQUID à fort  $x$ , on pourrait dans une image toujours localisée

envisager des états de spin plus élevé, non-évidents d'après la structure électronique. C'est ce qui est proposé par Daghofer *et al.* [185] (voir aussi [186, 187] dans une image dynamique) : la présence d'un  $\text{Co}^{4+}$  premier voisin briserait la symétrie cubique d'un site  $\text{Co}^{3+}$ , et la redistribution des niveaux d'énergie autoriserait l'état de spin intermédiaire  $S=1$ . On aurait donc des  $\text{Co}^{4+}$  entourés de 6  $\text{Co}^{3+}$  couplés plutôt antiferromagnétiquement entre eux et avec l'ion central. À basse température, les six  $\text{Co}^{3+}$  tendraient à se neutraliser, mais ce n'est pas le cas à plus haute température. Le calcul montre ainsi un renforcement du comportement Curie-Weiss, avec une température de Curie négative comme observé, et le bon ordre de grandeur pour  $\chi$ . De plus, l'analyse de Daghofer *et al.* des différentes configurations de polarons indique une tendance aux corrélations ferromagnétiques dans le plan, en accord avec l'expérience.

Dans une description simpliste, nous pourrions envisager de restituer « l'excès » de magnétisme de la Fig. IV.7 grâce à ces polarons :

- Partant de  $x=0.67$  avec  $x$  croissant, les cobalts magnétiques seraient entourés d'un nombre croissant de  $\text{Co}^{3+}$ , d'où un effet croissant des polarons et un écart de plus en plus fort au magnétisme attendu.
- À partir d'un taux  $x_{max}$ , la concentration de cobalts magnétiques deviendrait trop faible pour maintenir un maximum de  $\text{Co}^{3+}$  dans l'état  $S=1$ , d'où une redescente rapide vers l'absence de magnétisme par destruction des polarons et dilution des cobalts magnétiques simultanées.

Nous pouvons évaluer très grossièrement  $x_{max}$ , en négligeant les interactions entre polarons, en le définissant comme étant la configuration où il y a un maximum de polarons sans qu'ils se recouvrent. Cela correspond à  $x=6/7 \approx 0.86$ , soit assez près du maximum de l'écart au magnétisme attendu observé sur la Fig. IV.7.

Cependant, dans le modèle polaronique, il est sans doute crucial d'imposer la séparation de charge  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ , sans quoi le mécanisme d'apparition de l'état  $S=1$  ne sera pas efficace (diminution insuffisante du gap entre niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ ). Hormis une instabilité de la structure électronique, une cause intuitive est la présence proche ou non de sodiums. L'organisation des polarons serait alors très dépendante de l'ordre des plans Na. Notons que dès  $x=0.67$ , Mukhamedshin *et al.* [36] ont mis en évidence la présence de sites  $3+$ , mais les autres sites sont au grand maximum  $3.7+$ . Il n'est donc pas clair que ce mécanisme soit applicable.

#### IV.2.4.3 Influence des plans sodium sur les corrélations

Afin d'expliquer le fort magnétisme à  $x$  élevé, Marianetti et Kotliar [188] proposent que l'existence de corrélations importante près de la limite isolant de bande soit liée à la présence de sodiums au voisinage de certains cobalts. Par un calcul LDA+DMFT sur un hamiltonien de type Hubbard auquel a été ajouté un terme  $\varepsilon_i$  reflétant le potentiel électrostatique des plans Na, ils montrent que les énergies orbitales sur site de certains cobalts (et oxygènes) sont fortement déplacées à  $x=3/4$ , avec forte atténuation de cet effet à  $x=1/3$ . C'est ce que l'on voit sur la Fig. IV.20(a), où l'état d'un site dépend de ses sodiums proches voisins. En particulier, un sodium Na1 favorise la stabilisation du cobalt adjacent. Or, même en tenant compte des poches  $e'_g$  prédites par calcul LDA, la bande  $a_{1g}$  porte l'es-



sentiel de la fraction de trous. Les cobalts dont le niveau  $a_{1g}$  a été déstabilisé vont donc avoir une occupation en trous plus élevée que les autres. Si cette occupation tend vers  $n=1$ , alors un moment important est susceptible de se former pour  $U$  assez grand. Cet effet est fort à  $x=0.7$ , tandis qu'à  $x=0.3$  les occupations sont bien plus similaires, en accord avec un écrantage du potentiel des sodiums. Marianetti et Kotliar obtiennent ainsi les susceptibilités magnétiques de la Fig. IV.20(b), qui restituent bien l'expérience si  $\varepsilon \neq 0$  à fort  $x$ . Plus particulièrement, le régime à  $x$  faible ne présente pas un comportement Pauli mais plutôt une tendance aux corrélations antiferromagnétiques allant dans le sens de nos résultats, c'est-à-dire le maintien de corrélations significatives en-deçà de la région Curie-Weiss. Par ailleurs, le mécanisme proposé a pour effet à fort  $x$  de favoriser des moments forts sur certains sites ce qui tendrait à nous rapprocher de la limite de moments localisés, soit grossièrement l'ordre de grandeur du magnétisme que nous avons constaté par SQUID. Notons de plus que ce mécanisme ne requiert pas l'ordre des sodiums, si bien que la diffusion ionique à haute température, lente devant les processus électroniques, n'a pas d'impact.

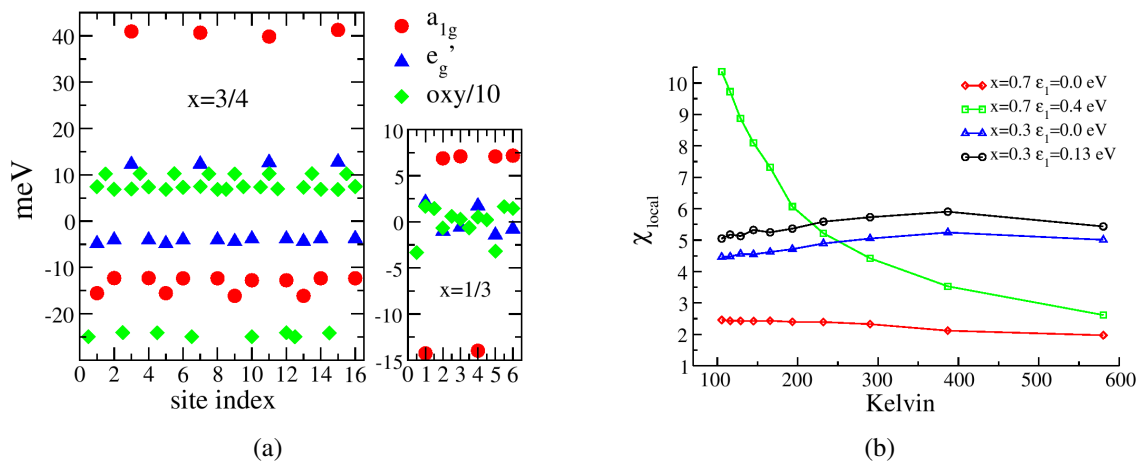


FIG. IV.20 – D'après [188] : (a) énergie orbitale sur site par rapport à la valeur moyenne, (b) dépendance en température de la susceptibilité magnétique locale.

#### IV.2.4.4 Approches métalliques

Dans l'approche de Marianetti et Kotliar, le changement de régime de corrélations correspondrait à un seuil d'écrantage du potentiel des sodiums. Il n'est a priori pas clair qu'un tel seuil, bien défini et à l'effet brutal, existe. Une autre approche, basée sur l'évolution de la surface de Fermi, ne présente pas ce défaut possible. Compte tenu du saut de  $\left| \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|$  et du coefficient de chaleur spécifique  $\gamma$  quand  $x$  excède  $x^* \approx 0.6$ , Yoshizumi *et al.* [169] suggèrent que l'on observe un effet d'accroissement soudain de la densité d'états au niveau de Fermi. Des calculs de Korshunov *et al.* [189, 190] montrent qu'il existerait effectivement un seuil  $x^*$  correspondant au contact du niveau du Fermi avec un minimum local de la bande  $a_{1g}$  près du point  $\Gamma$ . À  $x > x^*$ , il apparaîtrait donc une petite poche d'électrons. Alors qu'à  $x < x^*$  la susceptibilité statique présenterait des pics à  $q \neq 0$  liés à des instabilités de la surface de Fermi<sup>11</sup>, la croissance de la poche d'électrons détruirait les vecteurs

<sup>11</sup>Il s'agirait même plus précisément des « modes à  $120^\circ$  » que filtre très fortement le facteur de couplage hyperfin du sodium, renforçant notre argument sur la sous-estimation du poids à  $q \neq 0$  dans la relaxation du

d'emboîtement correspondants et favoriserait l'émergence de corrélations à  $q \approx 0$ . Selon l'approche théorique retenue,  $x^*$  vaudrait entre 0.56 et 0.68. Ce scénario explique donc très bien, dans une image métallique, le changement des corrélations entre nos mesures et celles de Mukhamedshin *et al.* [166], au contraire notamment des prédictions initiales par LSDA de corrélations ferromagnétiques dans tout le domaine  $x=0.3-0.7$  [89].

## IV.2.5 Conclusion sur les corrélations

Les différents points discutés confortent nos résultats de mesures statiques et dynamiques. Au final, les phases au  $x \approx 0.44-0.6$  apparaissent clairement comme n'étant pas simplement de type Pauli, mais plus corrélées magnétiquement qu'il n'y paraît. Cette situation serait susceptible d'être présente jusque vers  $x=0$ , à l'exception de la phase hydratée supraconductrice où le caractère ferromagnétique redeviendrait important. Le diagramme de phase serait sensiblement différent de celui retenu jusqu'ici, avec deux zones de corrélations magnétiques séparées à  $x \approx 0.6$ , tel que représenté sur la Fig. IV.21. Le rôle joué par  $T_S$  demeure une énigme. Étant gênés par le fort terme diffusif dans l'analyse de la relaxation du sodium, nous sommes restreints aux faibles températures donc à  $T < T_S$ . Nous ne pouvons donc écarter la possibilité d'un changement de nature des corrélations à  $T > T_S$ , correspondant à un transfert de poids spectral de  $q \neq 0$  vers  $q=0$  et faisant ainsi la transition vers le régime à fort  $x$ .

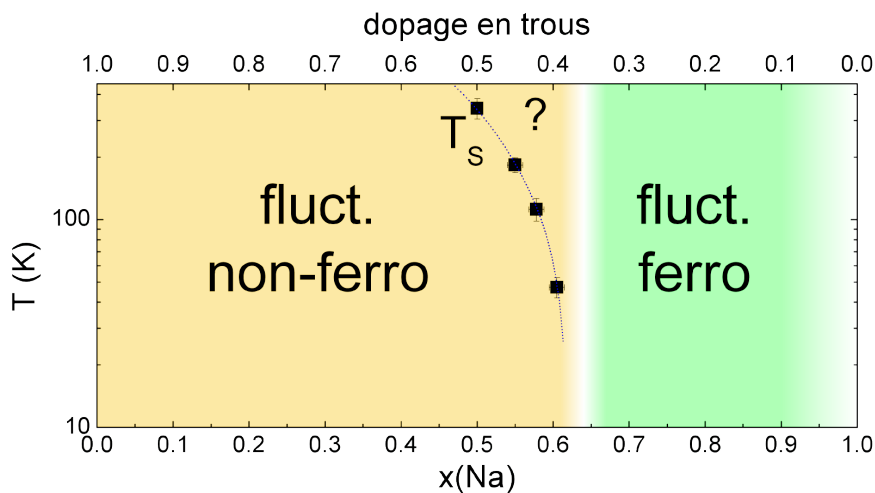


FIG. IV.21 – Domaines de corrélations magnétiques dans le diagramme de phase.

## IV.3 États de charge et de spin du cobalt

Nous avons vu qu'il existe deux régimes de corrélations magnétiques de part et d'autre de  $x \approx 0.6$ . Nous nous intéressons maintenant au détail microscopique des plans  $\text{CoO}_2$ , à savoir les états du cobalt responsables des propriétés que nous venons de voir. Nous allons préciser leur nature et leurs couplages à l'environnement par RMN du cobalt, en nous

sodium.



concentrant sur la région intermédiaire  $x=0.5-0.67$ . Rappelons tout d'abord les informations dont nous disposons pour l'ensemble du diagramme de phase, en partant des faibles taux de sodium :

- Pour  $x=0$ , de Vaulx *et al.* [167] détectent un unique site de valence proposée proche de  $4+$ .
- Nous savons d'après [36] que la phase  $x \approx 0.35$  présente un seul type de site cobalt, qu'elle soit hydratée ou non, donc de valence  $3.65+$ . Une telle valeur non-entière n'a rien d'étonnant dans un système fortement covalent comme les cobaltates. Dans la phase hydratée, il n'y aurait aucune évolution, en accord avec des mesures d'absorption X [191]. La question du dopage dans cette phase supraconductrice reste pourtant une question controversée, avec des titrations chimiques indiquant une valence moyenne de seulement  $3.43+$  [192], attribuée à une déperdition d'oxygène<sup>12</sup>, voire seulement  $3.24-3.35+$  [193]. La situation serait compliquée par la présence d'ions  $H_3O^+$ , équivalent d'un dopage en électrons du fait de l'hydratation.
- Il a été montré [36] que la phase  $x=0.67$  présente plusieurs sites cobalt, probablement trois, dont les valences ont été déterminées en faisant l'hypothèse qu'elles sont proportionnelles à l'anisotropie de déplacement orbitaire. Il a ainsi été observé un site  $3+$ , un site peu magnétique  $3.3+$  et un site très magnétique  $3.7+$ . Ces valences sont indicatives, elles dépendent non seulement de l'hypothèse de proportionnalité faite ci-dessus mais aussi de la détermination des fractions de chaque site à travers l'équation d'électroneutralité.
- Pour  $x=1$ , nous avons montré au chapitre III la seule présence de  $Co^{3+}$   $S=0$ .

Les spectres du cobalt étant complexes, nous nous intéressons d'abord seulement au cas  $x=0.5$  orthorhombique, commensurable donc a priori plus simple, avant de passer aux effets de l'incommensurabilité à  $x$  supérieur. Nous aurons ainsi un étalon simple dans cette zone du diagramme de phase, sous réserve de l'absence de changements qualitatifs dus à l'incommensurabilité. Nous ne détaillerons pas le cas  $x=0.5$  rhomboédrique dans la mesure où son spectre est très similaire à celui de la phase orthorhombique, ce qui est peu surprenant dans l'état paramagnétique compte tenu de l'environnement local identique d'un plan cobalt dans les deux structures.

### IV.3.1 Situation à $x=0.5$

Compte tenu de l'ordre spécifique des plans sodiums dans cette phase, il a longtemps été considéré que l'on avait simplement des bandes de  $Co^{3+}$  alternées avec des bandes de  $Co^{4+}$  [19, 28, 29]. Eu égard à la présence de  $Co^{3+}$  non-magnétiques et de cobalts magnétiques dans  $x=0.67$  [36], ce scénario ne paraît pas impossible.

#### IV.3.1.1 Caractérisation du spectre RMN

La Fig. IV.22 montre le spectre du cobalt de la phase  $x=0.5$  orthorhombique à 90 K, avec le champ appliqué  $H$  selon  $c$ . On observe une unique raie centrale, entourée d'une série de satellites quadrupolaires bien résolus. Ce dernier point est en accord avec une

<sup>12</sup>Une telle déperdition par hydratation est pour le moins étonnante, ce qui soulève peut-être le bien-fondé de cette approche de mesure du dopage.

bonne qualité d'alignement des cristallites dans la résine lors de la préparation de l'échantillon. Un premier jeu de satellites correspond à  $\nu_Q=2.7$  MHz, avec des pics fins appuyés sur des pieds avec une surstructure, soit respectivement les sites  $A_1$  et  $A_2$  tel que montré dans l'encart de la figure. Un autre jeu de satellites, sans surstructure, correspond à la fréquence quadrupolaire  $\nu_Q=4.0$  MHz (site B). Ce dernier site présente un déplacement RMN un peu plus important que les sites A ( $K_c=2.17(1)\%$  pour B contre  $1.94(2)/2.00(1)\%$  pour  $A_{1/2}$ , mesuré par pointé des satellites), comme vu sur la décomposition de l'ensemble de la structure en trois jeux de singularités (en-dessous du spectre sur la figure). Les aires des satellites indiquent des fractions égales de sites  $A_{1/2}$  et B, les sites  $A_1$  et  $A_2$  étant eux-mêmes présents en proportions comparables.

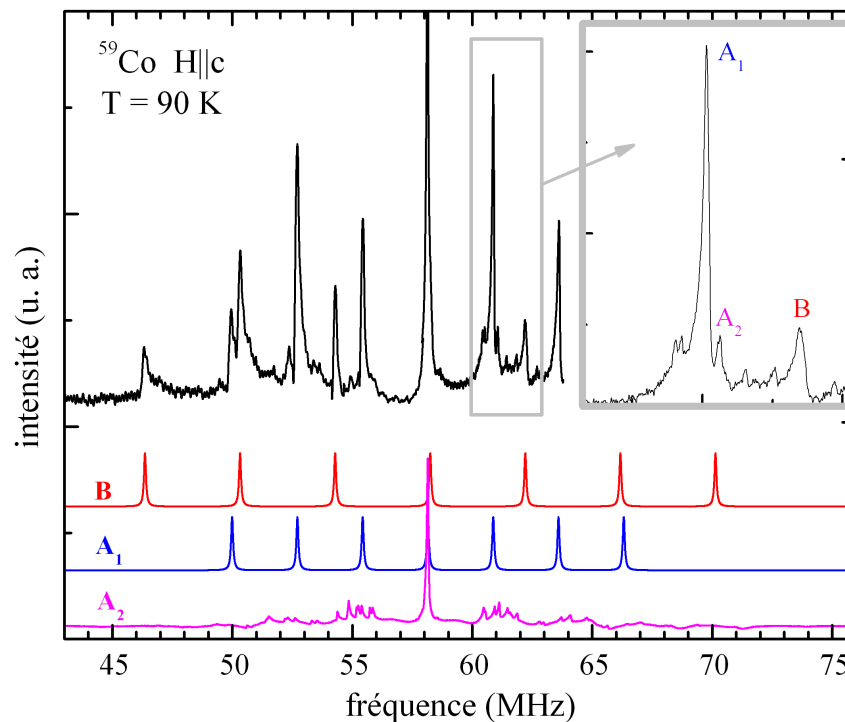


FIG. IV.22 – Spectre RMN du cobalt pour  $x=0.5$  orthorhombique à  $T=90$  K, avec  $H$  selon  $c$ . En encart, agrandissement d'une partie de la structure quadrupolaire.

Ce spectre est en bon accord avec la structure commensurable simple du système. D'une part, nous avons deux sites cristallographiques en égales proportions pour le cobalt, selon que celui-ci est proche des sodiums ou plus éloigné. Il est donc probable qu'il correspondent aux sites A et B. D'autre part, la commensurabilité explique que l'on obtienne des pics intenses à des valeurs bien définies pour  $A_1$  et B. Même si dans le cas des sites  $A_2$ , la surstructure est bien définie et pourrait par exemple refléter la présence de sous-sites du sodium autour des positions cristallographiques, on pourrait envisager que ce site appartienne à une autre phase, très proche de  $x=0.5$  mais plus modulée. Cependant, les sites B représenteraient alors  $2/3$  des sites de cobalts de  $x=0.5$ , en violation des proportions des deux sites cristallographiques. De plus, l'égalité fortuite des fractions de sites  $A_1$  et  $A_2$  serait improbable, d'autant plus que nous trouvons les mêmes proportions dans la phase

rhomboédrique (et plus généralement un spectre très proche). Nous verrons au chapitre suivant que l'étude de l'état ordonné de cette dernière confirme définitivement le caractère intrinsèque de ce site.

### IV.3.1.2 Susceptibilité locale

Nous pouvons facilement suivre le déplacement RMN selon  $c$  des sites A et B à partir du pointé des structures quadrupolaires. Par ailleurs, grâce au spectre en champ appliqué selon  $ab$ , nous pouvons extraire<sup>13</sup> les composantes dans le plan du tenseur magnétique. Notons que connaissant également l'asymétrie  $\eta$  du tenseur quadrupolaire électrique, nous pouvons calculer les corrections quadrupolaires de second ordre sur les déplacements RMN selon  $c$  des sites  $A_1$  et  $A_2$ . Cette détermination de  $\eta$  étant impossible à faire pour le site B et difficile pour  $x \neq 0.5$ , nous choisissons cependant de ne pas inclure ces corrections, ce qui ne pose pas de problème de précision<sup>14</sup>.

La figure IV.23 montre la dépendance en  $T$  du déplacement RMN du cobalt selon  $c$ , avec celle de la susceptibilité macroscopique. La correspondance est très bonne en fixant un rapport d'échelle (pris identique pour les structures orthorhombique et rhomboédrique) tel que la constante de couplage hyperfin  $A_{hf}^c$  définie précédemment soit égale à 178(14) kOe. Nous observons un comportement très similaire dans les deux structures avec des dépendances toutes de même pente dans l'état paramagnétique à  $T > T_N$ . La structure orthorhombique présente une légère différence entre les deux sous-sites  $A_1/A_2$  avec  $\nu_Q = 2.7$  MHz, bien séparés du site B avec  $\nu_Q = 4$  MHz. Nous n'avons pas pu mesurer indépendamment les déplacements de  $A_1$  et  $A_2$  dans la structure rhomboédrique, mais l'écart avec le site B est similaire.

Le fait que les pentes des sites A et B soient identiques indique des couplages hyperfins identiques de tous les cobalts avec les moments électroniques. Supposons que nous soyons dans la situation proposée de  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ , peut-être organisés en bandes :

- Pour un site 4+, le noyau est couplé directement à un moment sur site, d'où une constante de couplage élevée.
- Pour un site 3+, le noyau voit tout au plus des fractions de moment transférées, donc le couplage avec la susceptibilité de spin est bien moindre. En l'absence de terme transféré on s'attendrait à retrouver la situation de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ , où la dépendance en température de  $^{59}\text{K}$  est nulle.

Par conséquent, les sites A et B ne peuvent être décrits par des états 3+ et 4+. Ils sont bien plus similaires, plus proches formellement de 3.5+. La différence d'ordonnée à l'origine, qui reflète une différence de déplacement orbitalaire (indépendant de  $T$ ), indique que les deux états n'ont pas strictement la même valence mais doivent être décrits comme étant  $3.5 \pm \epsilon$ . Nous pouvons placer une borne supérieure sur  $\epsilon$  par comparaison du couplage hyperfin  $A_{hf}^c$  avec les valeurs mesurées dans  $x=0.67$  pour les sites de valences estimées à 3+, 3.3+ et 3.7+ [36]. L'encadrement par les valeurs des couplages des sites 3.3+ et

<sup>13</sup>Nous renvoyons à l'annexe A dans laquelle la procédure correspondante est utilisée comme exemple.

<sup>14</sup>Ces corrections ne dépendent pas de  $T$ , si bien que les couplages hyperfins déterminés n'en sont pas affectés. Les déplacements orbitalaires mesurés sont par contre décalés, mais cette erreur est de quelques centièmes de pourcent, ce qui est dans la barre d'erreur.

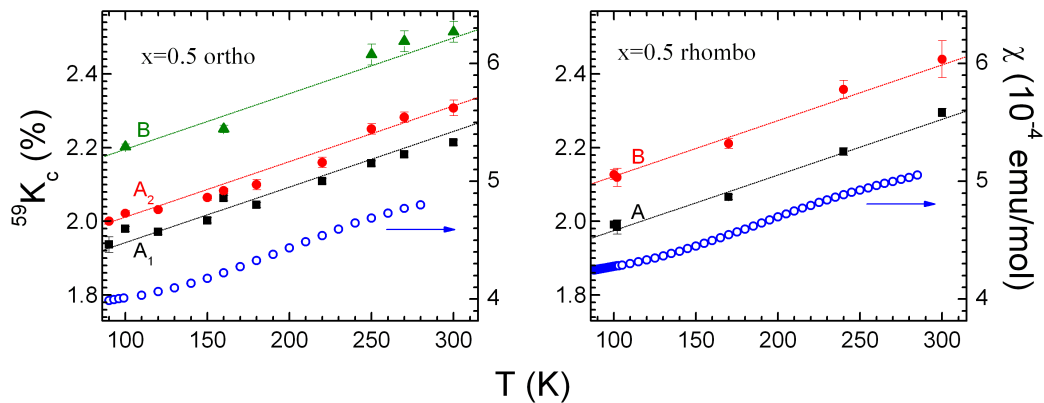


FIG. IV.23 – Dépendance en température du déplacement RMN des sites cobalts selon  $c$  et de la susceptibilité macroscopique des phases  $x=0.5$  orthorhombique et rhomboédrique. Le décalage en ordonnée de  $\chi$  est choisi arbitrairement pour faciliter la lecture. Les lignes continues sont des guides visuels ayant tous la même pente.

3.7+ donnent  $\epsilon < 0.2$  comme borne supérieure. Au chapitre suivant, nous montrerons la conservation des états  $3.5 \pm \epsilon$  au passage des transitions magnétique et métal-isolant.

### IV.3.2 Dépendance en $x$ des environnements de charge

La modulation structurale des plans Na de ces phases<sup>15</sup> est susceptible d'influencer par modulation du dopage les propriétés des plans cobalts. La RMN est un outil de choix pour étudier cela, car le spectre est sensible aux gradients de champ électrique, eux-mêmes sensibles à la position des sodiums. La RMN permet ainsi à la fois de vérifier la présence de modulations et de mesurer indirectement les variations d'environnement de charge résultantes. Concrètement, nous nous intéressons donc à la distribution des fréquences quadrupolaires électriques en fonction de  $x$ . Nous commençons par l'étude du spectre du sodium, simple d'interprétation, avant d'aborder les spectres complexes du cobalt, qui permettent non seulement la détection de la modulation mais aussi la caractérisation des états Co présents.

#### IV.3.2.1 Effet perçu par le sodium

La Fig. IV.24 montre le spectre du sodium vers 90 K pour  $x=0.5-0.67$ , avec orientation de l'échantillon de telle sorte que  $\text{H} \parallel c$ . La fréquence quadrupolaire électrique  $\nu_Q$  n'évolue pas entre 90 K et 5 K, si bien qu'il est légitime de comparer nos mesures au signal mesuré pour  $x=0.67$  à 5 K par I. Mukhamedshin. Nous observons, de part et d'autre de la raie centrale, des satellites quadrupolaires plus ou moins bien définis. Il apparaît qu'une surstructure est une caractéristique générale à toute cette gamme de taux de sodium. La symétrie des massifs par rapport à la raie centrale n'est pas parfaite, ce qui indique de petites différences de déplacement RMN entre sous-sites Na correspondant aux différents sous-pics quadrupolaires. Par ailleurs la fréquence quadrupolaire moyenne du massif, de

<sup>15</sup>à l'exception possible de  $x=0.55$  pour laquelle la diffraction  $x$  ne voit pas de modulation.

l'ordre de 1.4 à 1.7 MHz, varie peu, augmentant progressivement avec le taux de sodium.

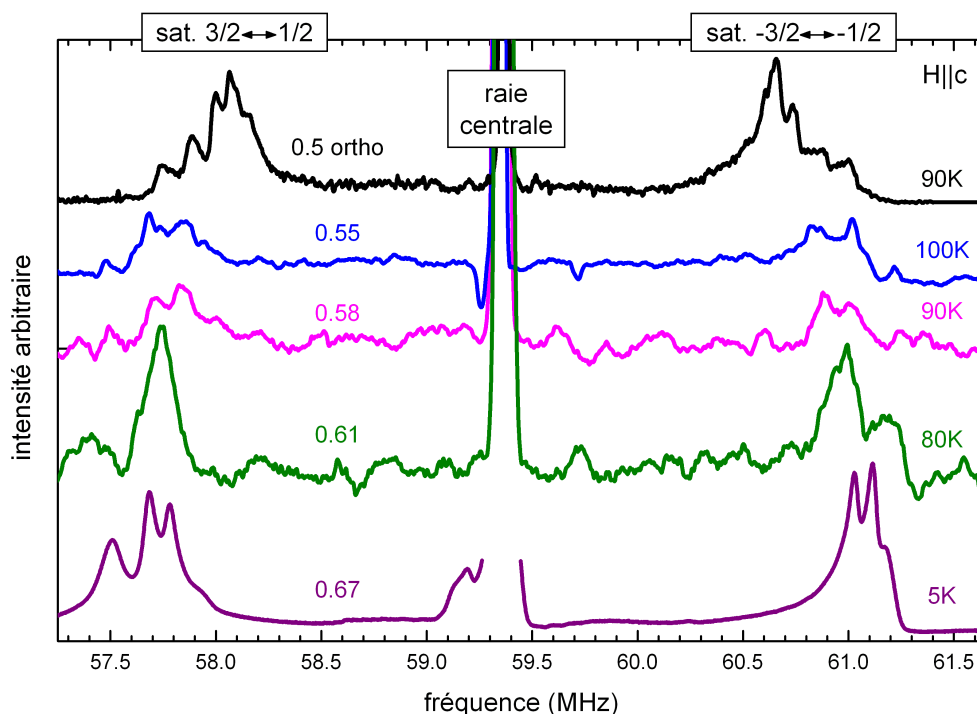


FIG. IV.24 – Spectre RMN du sodium pour  $x=0.5-0.67$ .

Compte-tenu du fait que la structure des plans sodium est commensurable aux plans cobalt pour  $x=0.5$  et  $x=0.67$ , il n'est pas surprenant que la surstructure quadrupolaire se limite à quelques pics bien résolus. En effet, on a dans ce cas tout au plus quelques variations de l'environnement de charge, dès lors qu'aucun autre source d'incommensurabilité ne se manifeste, comme une modulation de charge spontanée des plans Co. Dans le cas  $x=0.55-0.61$ , la surstructure paraît moins bien définie, même si le bruit ne permet pas de conclure plus finement. On voit donc peut-être l'effet de la modulation vue par RX dans 0.58 et 0.61, qui serait présente également à basse température dans  $x=0.55$ . Il est difficile de conjecturer la source exacte des surstructures, même si la modulation displacive des sodiums joue probablement un rôle important. Par contre, l'évolution progressive de la fréquence quadrupolaire moyenne avec  $x$  est révélatrice de l'absence d'effet de seuil en  $x$  dans l'évolution de l'environnement de charge, rappelant les mesures de  $\nu_Q$  en fonction de  $x$  de Ihara *et al.* [194] dans le domaine d'existence ( $x \approx 0.35 \pm 0.03$ ) de la phase hydratée supraconductrice. Remarquons que la majorité des sodiums des structures modulées étudiées sont dans les « domaines  $x=0.5$  » entre bandes Na2 supplémentaires de la modulation : ce sont probablement les sodiums vus ici<sup>16</sup>, au voisinage desquels l'évolution en  $x$  des états de charge des cobalts serait donc douce, sans effet du caractère commensurable ou non de la modulation. Un grand nombre de cobalts  $\approx 3.5+$  serait donc préservé. Cependant, dans la phase  $x=0.67$ , l'état 3+ a clairement été identifié [36], alors que pour  $x=0.5$  il n'est pas

<sup>16</sup>Il est possible que nous rations les sodiums des bandes Na2 supplémentaires.

présent. Il est donc nécessaire de regarder plus précisément l'évolution des états Co en fonction de  $x$ .

### IV.3.2.2 Impact de la modulation sur le cobalt

La Fig. IV.25 présente les spectres du cobalt vers 90 K, pour  $H$  parallèle à  $c$ , des phases hexagonales 0.5 à 0.61. Les trois phases 0.55/0.58/0.61 présentent des distributions quadripolaires électriques bien plus éclatées en surstructures que  $x=0.5$ , tandis que les raies centrales (cf. encart) sont similaires. Cette modulation de l'environnement quadripolaire électrique indique la présence d'une modulation de charge, qualitativement compatible avec les modulations détectées par RX à l'ambiante. Même la phase  $x=0.55$  présente une modulation, non vue par RX à 300 K. En soi, cela ne préjuge en rien de ce qui serait vu par RX à basse température, puisque la RMN est sensible à une modulation non-corrélée à trois dimensions, au contraire de la diffraction X. Cependant, l'allure très similaire à  $x=0.55$  et 0.58 suggère que les bandes Na2 supplémentaires dans  $x=0.55$  sont sensiblement corrélées de plan à plan, ainsi qu'elles le sont à  $x=0.58$  dès l'ambiante<sup>17</sup>.

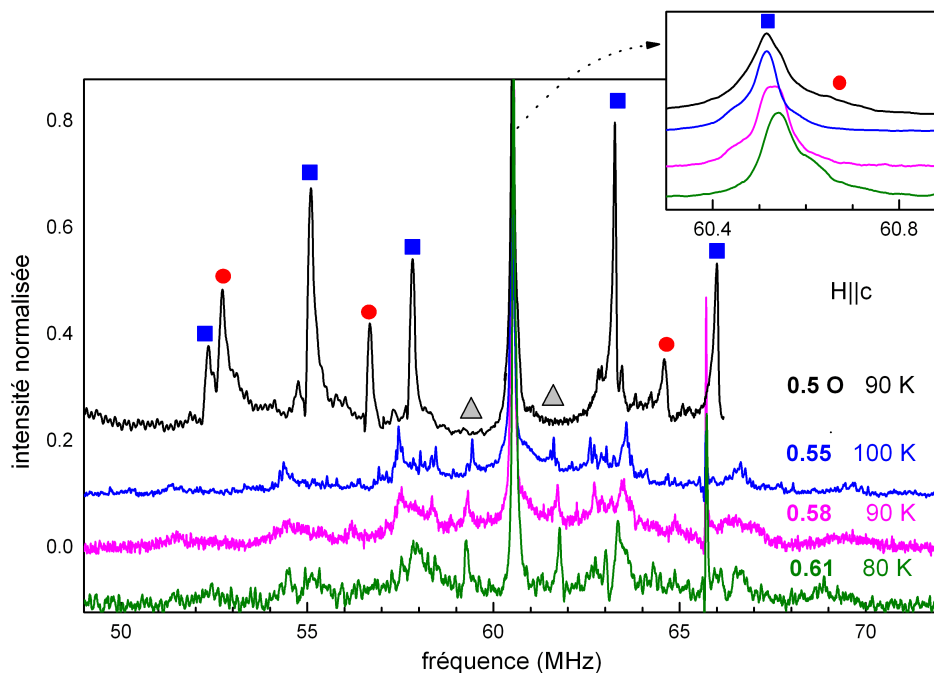


FIG. IV.25 – Spectres du cobalt pour  $x=0.5-0.67$ , vers 90 K. La raie centrale complète figure en encart.

Quantitativement, il semble que les singularités quadripolaires soient distribuées de part et d'autre des positions des pics à  $\nu_Q=2.7$  MHz (symboles carrés) de la phase  $x=0.5$ , avec peut-être une situation comparable mais moins claire pour les pics à  $\nu_Q=4$  MHz (symboles ronds). Cela laisserait supposer que l'incommensurabilité correspondrait à une simple modulation des environnements de charge existants à  $x=0.5$ . On remarque cependant l'apparition de satellites quadripolaires avec  $\nu_Q=1.2$  MHz (symboles triangulaires),

<sup>17</sup>Sinon la diffraction X ne verrait rien.



qui tendent à être plus marqués avec  $x$  croissant. Il y a donc apparition d'un environnement de charge nouveau et spécifique aux phases incommensurables, en proportion faible. Un candidat probable serait les sites cobalts au voisinage des bandes Na2 supplémentaires, qui n'existent pas à  $x=0.5$  et sont d'autant plus nombreuses que  $x$  est grand.

**Comparaison avec H selon  $ab$**  Une bonne façon d'affiner la comparaison des sites est d'utiliser les spectres avec H selon  $ab$ . En effet, nous avons vu que les déplacements suivant  $c$  des sites  $A_1$ ,  $A_2$  et B de la phase  $x=0.5$  sont peu différenciés, alors que d'importantes différences, notamment d'anisotropie, se manifestent dans le plan (cf. Annexe A pour le détail de l'étude). La Fig. IV.26 présente les spectres selon  $ab$  pour  $x=0.58/0.61$  à 10 K, comparé à  $x=0.5$ . Le spectre  $x=0.5$  est pris à 90 K pour être au-dessus de la température de Néel, mais la comparaison reste valable car la dépendance en  $T$  de l'allure générale est négligeable à cette échelle pour les deux autres phases. Deux délais entre impulsions de la séquence écho de spin ont été utilisés pour faire ressortir d'éventuelles différences de  $T_2$ . Qualitativement, les spectres 0.58 et 0.61 sont très similaires entre eux. Ils présentent une raie centrale assez proche de celle à  $x=0.5$ , à l'exception d'un pic fin vers 60.4 MHz avec  $K=1.97(2)\%$ . Les structures quadrupolaires paraissent dériver grossièrement de celle à  $x=0.5$ , avec quelques singularités communes mais une structure bien plus gommée, du fait de la modulation du gradient de champ électrique. Seul un pic vers 59.6 MHz fait figure de différence significative.

À  $x=0.5$ , les sites A sont responsables de la totalité des singularités quadrupolaires, le site B étant de structure très élargie. Il semble donc que l'on retrouve ces sites A ici. Pour ce qui est du site B, qui présente un  $T_2$  plus faible que le site A à  $x=0.5$  (cf. le contraste de  $T_2$  sur la raie centrale, indiqué par une flèche), la Fig. IV.26 montre un contraste de  $T_2$  peu clair à  $x=0.58$  et 0.61 : soit ce site est absent, soit il est simplement moins magnétique qu'à  $x=0.5$  d'où une absence de contraste. La seconde solution est plus vraisemblable vu la proximité structurale des phases incommensurables avec la phase  $x=0.5$ . Nous n'avons cependant pas expliqué les pics à 59.6 et 60.4 MHz qui relèveraient donc d'un autre site. Nous pouvons en fait faire du pic de gauche le satellite du pic central, par correspondance avec une singularité qui se trouve être symétrique donc indique l'absence d'anisotropie du déplacement dans le plan. On peut se convaincre de la présence de ce site par une mesure avec  $\tau=103 \mu s$ , tel que montré sur la Fig. IV.27 pour  $x=0.58$ , qui élimine tous les autres sites par contraste de  $T_2$ . Ce site a donc une relaxation sensiblement plus lente que celle des autres sites. La fréquence mesurée entre pics est de 0.60(1) MHz dans les deux phases. Nous évaluons la fraction présente à 9(3)%, sans différence nette entre les deux phases sur la base de ces spectres. Le pic se déplace légèrement de  $K=1.95(2)\%$  à 1.97(2)% entre 10 et 90 K (mesuré dans  $x=0.58$ ). Un examen précis des raies centrales pour H selon  $c$  (de déplacements alors très proches avec  $K \approx 2\%$ ) révèle la présence d'un léger épaulement au même déplacement  $K=1.94(2)\%$  vers 80 K, qui suit la raie centrale au moins jusqu'à 180 K dans  $x=0.58$ . Vu l'écart entre pics de 0.6 MHz selon  $ab$ , nous sommes tentés d'associer ce site aux pics à 1.2 MHz non attribués selon  $c$  (cf. Fig. IV.25), ce qui donnerait donc  $\nu_Q=1.20(1)$  MHz et  $\eta=0.00(2)$ . Ces satellites donnent eux aussi un déplacement suivant celui de la raie centrale. Notons que qu'ils ont aussi été vus à  $x=0.55$ , qui présenterait donc aussi ce nouveau site.



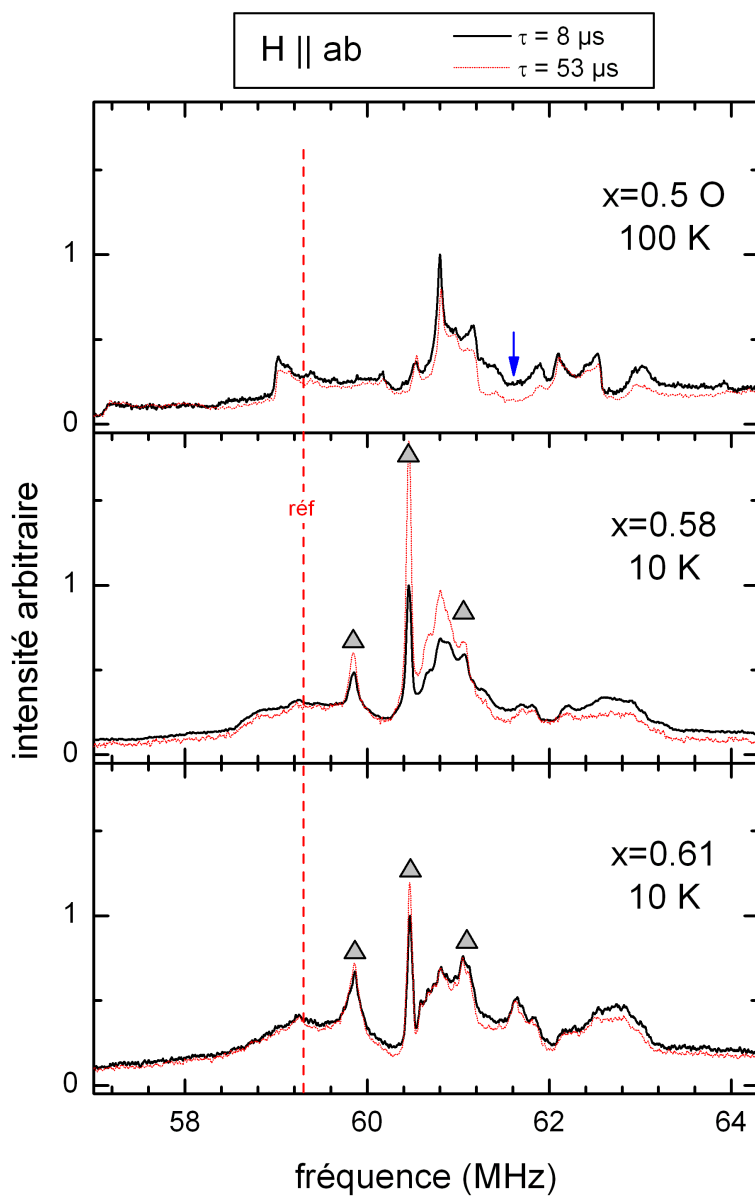


FIG. IV.26 – Spectres du cobalt avec  $\mathbf{H}$  selon  $ab$  pour  $x=0.58/0.61$  à 10 K, comparé à  $x=0.5$ .

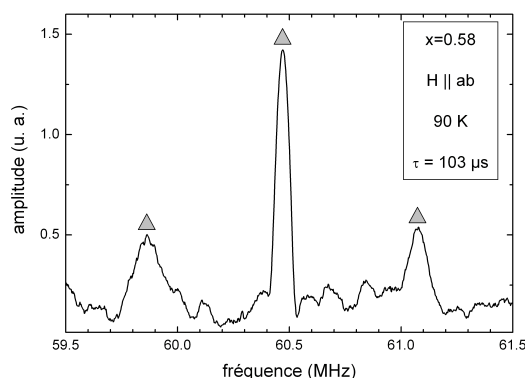


FIG. IV.27 – Zone de la raie centrale à  $x=0.58$ , avec mise en évidence par contraste de  $T_2$  du nouveau site.

L'ensemble de ces caractéristiques (valeur et isotropie du déplacement, relaxation lente) fait penser à des sites  $\text{Co}^{3+}$ . La dépendance en température du déplacement proviendrait alors de termes transférés. Il ne peut s'agir en tout cas d'une fraction de  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ , car on n'aurait alors aucune dépendance de  $K$  en  $T$  et  $\nu_Q=0.67$  MHz (cf. Chap. III), sans parler du fait que la synthèse de ces phases hexagonales ne fait intervenir à aucun moment la phase rhomboédrique  $x=1$ . Nous proposons dans le paragraphe qui suit un scénario justifiant l'apparition de l'état  $3+$  en fonction de  $x$ .

### IV.3.2.3 Influence des bandes Na2 supplémentaires

Dans le cas où les bandes Na2 supplémentaires liées à la modulation structurale sont corrélées de plan à plan, ce qui est vrai à longue distance à 300 K pour  $x=0.58$  et  $0.61$  d'après la diffraction X, il est possible d'obtenir une situation dans laquelle certains cobalts présentent une saturation des sites Na2 voisins comme dans  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ , tel que décrit sur la Fig. IV.28 : cela requiert que les bandes ségrègent au moins deux-à-deux dans le plan. Ces sites seraient donc probablement  $3+$ , mais avec une fréquence quadrupolaire différente par influence des bords de la bande et de l'empilement cristallin dans les plans adjacents. Les termes transférés assurant la dépendance en température du déplacement proviendraient des sites Co en bordure des bandes, ce qui est en défaveur d'un scénario où les bandes ségrégeraient plus massivement.

Par comparaison des aires des satellites à  $1.2$  MHz dans  $x=0.55/0.58/0.61$ , indexée sur les fractions grossières mesurées plus haut sur les raies centrales des spectres avec  $\mathbf{H}$  selon  $ab$ , nous obtenons la Fig. IV.29, qui donne la fraction de  $\text{Co}^{3+}$  en fonction de  $x$ . Nous avons fait figurer en trait plein la droite correspondant à la situation suivante : partant de  $x=0.5$  où tous les cobalts sont environ  $3.5+$ , nous maintenons cet état de valence inchangé en augmentant  $x$ , en assurant l'électroneutralité par la seule apparition d'une fraction de  $\text{Co}^{3+}$ , qui remplace peu à peu les cobalts  $3.5+$ . Cela donne effectivement assez bien la tendance générale, en accord avec le fait que les sites magnétiques à  $x=0.55/0.58/0.61$  paraissent proches en valence avec ceux à  $x=0.5$ , tandis qu'à  $x=0.67$  les sites se partagent aussi entre  $3+$  et  $3.3+/3.7+$  (ces derniers étant en fractions inégales, mais rappelons que les valences

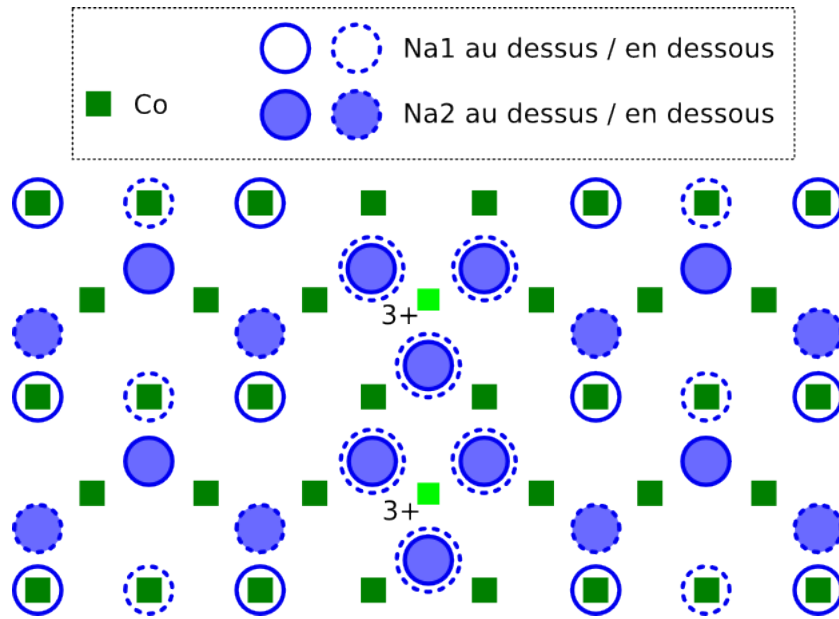


FIG. IV.28 – Obtention de sites avec saturation des sites Na2 voisins. Nous supposons que les bandes Na2 du plan sodium inférieur sont corrélées à celles visibles, donc situées juste derrière.

sont seulement indicatives donc potentiellement plus proches). Remarquons d'ailleurs qu'à  $x=0.67$  les sites  $3+$  présentent des caractéristiques quadrupolaires électriques [36] proches de celles que nous avons mesurées, si bien qu'un environnement analogue des sodiums est très probable.

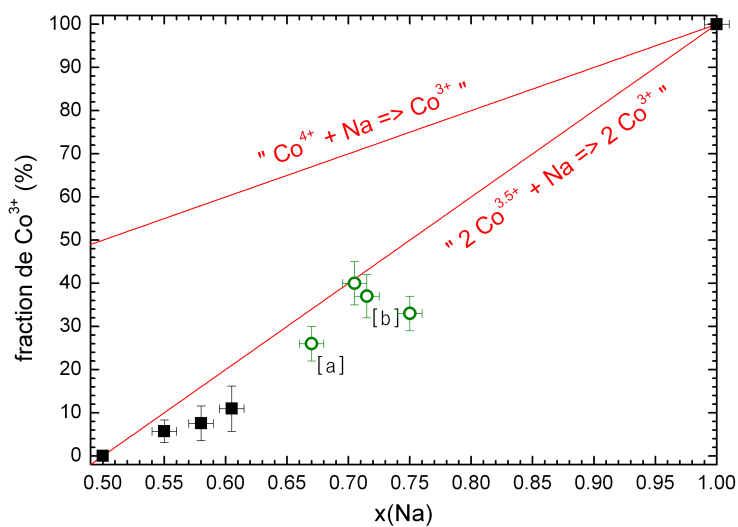
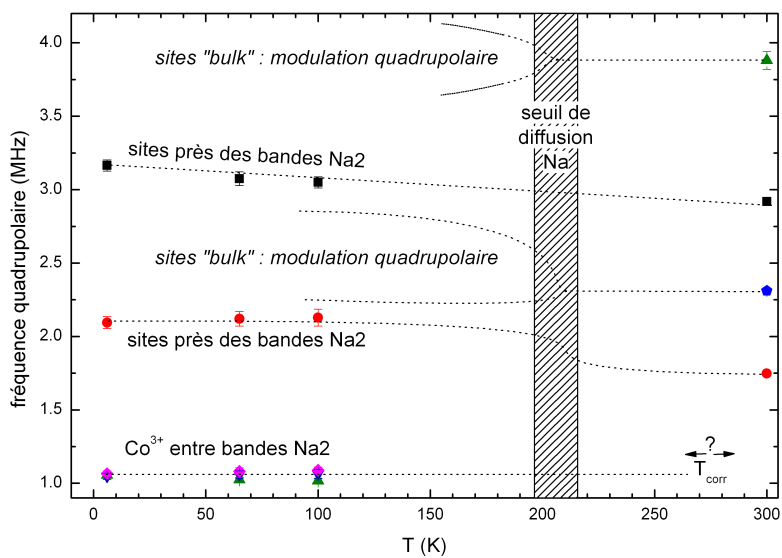
#### IV.3.2.4 Dépendance en température des effets structuraux

Afin de compléter nos observations, nous avons examiné les phases  $x=0.55$  et  $x=0.58$  à température ambiante, afin de voir si les états du cobalts sont altérés ou pas. En effet, alors que la diffraction X détecte encore la modulation à  $x=0.58$ , elle paraît avoir disparu à  $x=0.55$ , ce qui indiquerait peut-être la destruction des bandes Na2 supplémentaires donc la perte du site  $\text{Co}^{3+}$ .

Sans détailler l'analyse (fastidieuse) des spectres, nous dégageons la situation suivante :

- $x=0.55$  : à 300 K, les bandes Na2 existent encore mais sont peu corrélées, donc les sites  $\text{Co}^{3+}$  n'existent pas ou peu (à l'échelle de temps de la RMN) et la diffraction X ne voit plus la modulation. À plus basse température, les bandes Na2 se corrèlent de plan à plan et les sites  $\text{Co}^{3+}$  apparaissent.
- $x=0.58$  (et sans doute  $x=0.61$  où la modulation est détectée par RX à température ambiante) : à basse température comme à 300 K, les bandes Na2 ont toujours une corrélation interplan importante, si bien que l'on voit toujours les sites  $\text{Co}^{3+}$ .

Notons que ce scénario nécessite que la température de corrélation interplan  $T_{corr}$  soit supérieure à celle de diffusion ionique à  $x=0.58$  et  $0.61$  ( $T_{diff} \approx 200$  K). Cette dernière concernerait essentiellement les sodiums des « domaines  $x=0.5$  », pas ceux des bandes

FIG. IV.29 – Fraction de  $\text{Co}^{3+}$  en fonction de  $x$ . (a : [36], b : [166])FIG. IV.30 – Dépendance en température des effets quadrupolaires électriques à  $x=0.55$ , avec les sites cobalts correspondants.

Na2 supplémentaires. À  $x=0.55$ ,  $T_{corr}$  serait logiquement plus faible qu'à  $x=0.58$  et  $0.61$  puisque le nombre de bandes est moindre. L'évolution en  $T$  des fréquences quadrupolaires (donc des environnements de charge) à  $x=0.55$  est résumée sur la Fig. IV.30. Bien que ne disposant pas de toute l'information nécessaire, il est probable que l'on ait une situation similaire dans les phases  $x=0.58$  et  $0.61$  avec  $T_{corr} > 300$  K.

### IV.3.3 Analyse comparée des sites Co détectés

#### IV.3.3.1 Susceptibilité locale des différents cobalts à $x \neq 0.5$

Au contraire de la situation à  $x=0.5$  où la structure quadrupolaire est simple, le suivi de la dépendance en  $T$  de la susceptibilité locale des différents sites Co à  $x \neq 0.5$  est difficile. Nous avons néanmoins pu extraire certaines informations selon  $c$ , rassemblées sur la Fig. IV.31, avec des ajustements linéaires des mesures à  $x=0.5$  pour comparaison. Les phases  $x=0.55$ ,  $0.58$  et  $0.61$  présentent un comportement similaire à basse température, avec une pente deux fois inférieure à celle de  $x=0.5$  à  $T > 86$  K ( $T_N$ ). La comparaison avec la susceptibilité macroscopique à  $x=0.55$  et  $0.58$  indique que cela correspond à un couplage hyperfin environ deux fois inférieur (respectivement 81(12) et 70(10) kOe) à celui mesuré dans les deux phases  $x=0.5$  (environ 178 kOe). Par contre, nous constatons que les sites de  $x=0.58$  détectés au dessus de  $T \approx 130$  K paraissent très proches des sites à  $x=0.5$ . Bien que l'information soit plus lacunaire (un seul point à 300 K), on peut soupçonner le même comportement à  $x=0.55$ . Cela laisse supposer que l'on retrouve alors les couplages hyperfins mesurés à  $x=0.5$ , mais la vérification est impossible car le déplacement RMN reflète très mal la susceptibilité macroscopique dans cette gamme de température (nous avons déjà ce problème avec Na, cf. p. 101).

Cette cassure de pente entre basse et haute température indiquerait une évolution du magnétisme des cobalts. Or nous constatons une forte perte d'intensité, de l'ordre de 90%, des basses températures jusque vers  $T \approx 110$  K : à haute température, nous ne sondons qu'une petite partie des cobalts<sup>18</sup>. Les cobalts que nous ne détectons pas relaxent probablement trop vite ( $T_2$  très court), ce qui indiquerait un accroissement des fluctuations de spin en ces sites. En sachant trop peu sur cette évolution du magnétisme, nous ne pouvons préciser davantage. Notons enfin que s'agissant des sites  $\text{Co}^{3+}$  de ces phases, ils suivent bien la raie centrale, si bien qu'ils sont peu différenciables.

#### IV.3.3.2 Discussion des couplages hyperfins et du déplacement orbitalaire.

Pour comparer les différents sites Co rencontrés dans le diagramme de phase, nous pouvons utiliser le couplage hyperfin et le déplacement orbitalaire. Le couplage hyperfin reflète le magnétisme sur site, mais aussi des termes transférés. On a ainsi au site  $i$ , pour  $\mathbf{H}$  selon une direction propre  $\alpha$  supposée commune à tous les tenseurs intervenant :

$${}^{59}K_i^{\alpha\alpha} = {}^{59}K_{orb,i}^{\alpha\alpha} + {}^{59}K_{spin,i}^{\alpha\alpha} = {}^{59}K_{orb,i}^{\alpha\alpha} + \sum_j \frac{{}^{59}A_{hf,ij}^{\alpha\alpha}}{\mathcal{N}_A \mu_B} \cdot \chi_{spin,j}^{\alpha\alpha} \quad (\text{IV.8})$$

<sup>18</sup>Cela est susceptible d'expliquer la mauvaise correspondance avec la susceptibilité macroscopique, qui intègre nécessairement toutes les contributions.

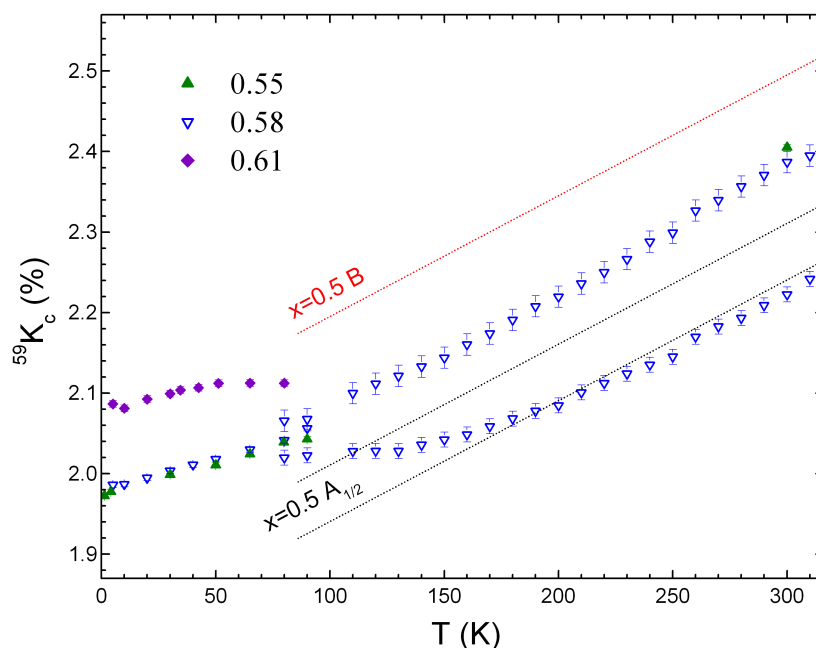


FIG. IV.31 – Dépendance en température du déplacement des sites Co vus dans  $x=0.55$ ,  $0.58$  et  $0.61$ , avec des ajustements linéaires des données à  $x=0.5$  pour comparaison. Les points à  $T \leq 80$  K sont obtenus par mesure du centre de gravité ou pointé du pic de la raie centrale, ceux à plus haute température par pointé ( $x=0.58$ , et un point à  $300$  K à  $x=0.55$ ).

où  $j$  décrit le site  $i$  (contribution sur site) et les cobalts voisins (termes transférés). Ce sont ces termes transférés qui expliquent le magnétisme des sites  $\text{Co}^{3+}$  détectés, en dépit d'un magnétisme sur site nul. Les contributions ne peuvent être séparées sans un calcul microscopique fin des couplages<sup>19</sup>. On mesure en fait généralement le rapport de couplages hyperfins  $\frac{59A_{hf}}{23A_{hf}}$  : comme chaque sodium sonde de nombreux cobalts, on suppose que c'est la meilleure mesure de la susceptibilité  $\chi_{spin}$  des plans Co, par opposition aux mesures par SQUID qui, si elles permettent a priori une comparaison directe de  $^{59}\text{K}$  avec  $\chi_{spin}$ , sont potentiellement entâchées de contributions parasites.

Le déplacement orbitalaire nous renseigne lui sur le remplissage de la couche  $t_{2g}$ . En faisant l'hypothèse que les trous de cette couche se répartissent inégalement entre les orbitales du multiplet, on peut s'attendre à ce que l'anisotropie du déplacement orbitalaire soit d'autant plus forte que la fraction de trous est grande [36]. Ce raisonnement est fiable dans la limite  $\text{Co}^{3+}$ , car la couche  $t_{2g}$  est alors pleine. L'anisotropie dépend alors des termes de Van Vleck issus du mélange  $t_{2g}/e_g$ , dont la séparation importante en énergie fait qu'ils sont très faibles. Par contre, dès qu'une fraction de trous apparaît, les termes de Van Vleck issus du mélange  $a_{1g}/e'_g$  sont bien plus significatifs, d'où l'anisotropie non-nulle, mais dépendent alors finement de petites modifications dans la structure électronique, qui amènent une variation de la séparation en énergie entre niveaux  $a_{1g}$  et  $e'_g$ . Il ne faudra donc pas se fier aveuglément aux comparaisons de déplacement orbitalaire, surtout dans les cas de forte anisotropie où les écarts sont d'interprétation hasardeuse.

<sup>19</sup>Un modèle de distribution de la susceptibilité (texture de spins, par exemple) peut de plus être nécessaire.

Afin d'extraire ces paramètres, nous pouvons tracer  $^{59}\text{K}$  en fonction de  $^{23}\text{K}$ . En effet, compte tenu de :

$$^{23}\text{K} = \frac{^{23}A_{hf}}{\mathcal{N}_A \mu_B} \cdot \chi_{spin} + ^{23}\text{K}_{chimique} \quad (\text{IV.9})$$

$$^{59}\text{K} = \frac{^{59}A_{hf}}{\mathcal{N}_A \mu_B} \cdot \chi_{spin} + ^{59}\text{K}_{orb} \quad (\text{IV.10})$$

nous avons :

$$^{59}\text{K} = \frac{^{59}A_{hf}}{^{23}A_{hf}} \cdot ^{23}\text{K} + ^{59}\text{K}_{orb} - \underbrace{\frac{^{59}A_{hf}}{^{23}A_{hf}} \cdot ^{23}\text{K}_{chimique}}_{\ll ^{59}\text{K}_{orb}} \quad (\text{IV.11})$$

Des exemples de courbes obtenues pour **H** selon  $c$  sont tracées sur la Fig. IV.32. Pour  $x=0.5$ , les deux sites Co et le sodium sondent bien la susceptibilité totale  $\chi_{spin}$  d'où une dépendance linéaire excellente. Pour  $x=0.58$ , la relation linéaire attendue est bien vérifiée à basse température, où sodium et cobalt sondent bien la même susceptibilité. Mais à haute température, ce n'est plus vrai (de même que Co et Na reflètent alors mal la susceptibilité macroscopique, comme mentionné précédemment). Nous ne pouvons donc extraire d'informations fiables de cette zone, et nous nous limiterons donc dans la discussion aux propriétés de basse température (typiquement  $T < T_S$ ) pour les phases incommensurables. Finalement les résultats de tous les ajustements linéaires ont été portés sur la Fig. IV.33, avec également les paramètres des sites à  $x=0.67$  [36] et  $x=1$ .

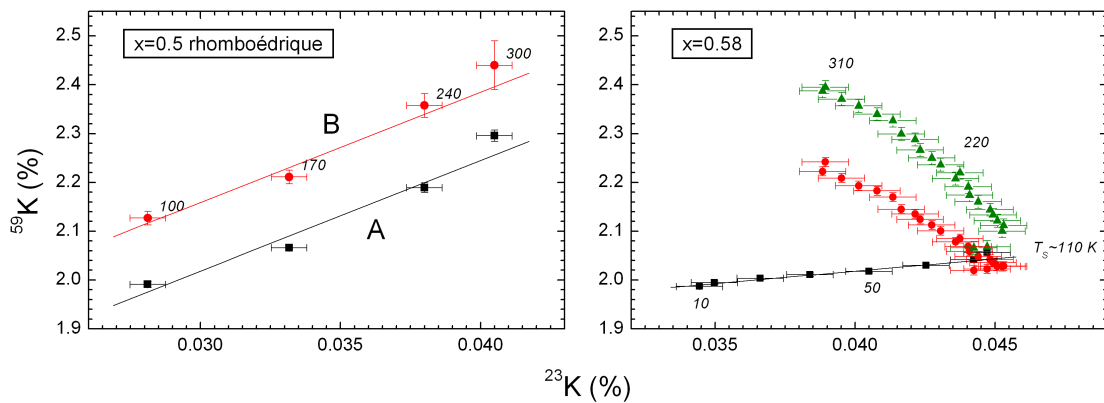


FIG. IV.32 – Exemples de dépendance du déplacement du cobalt vis-à-vis du déplacement du sodium, pour **H** selon  $c$ . Les nombres indiquent les températures correspondant aux points.

Sur la base du couplage hyperfin, on distingue deux groupes de cobalts :

– **Cobalts très magnétiques**

Les sites à  $x=0.5$  (O/R) et le site le plus magnétique (site 3) à  $x=0.67$  présentent des couplages similaires (nous supposons que les couplages dans le plan  $ab$  de la phase  $x=0.5$  rhomboédrique sont proches de ceux dans la phase orthorhombique). Le site B



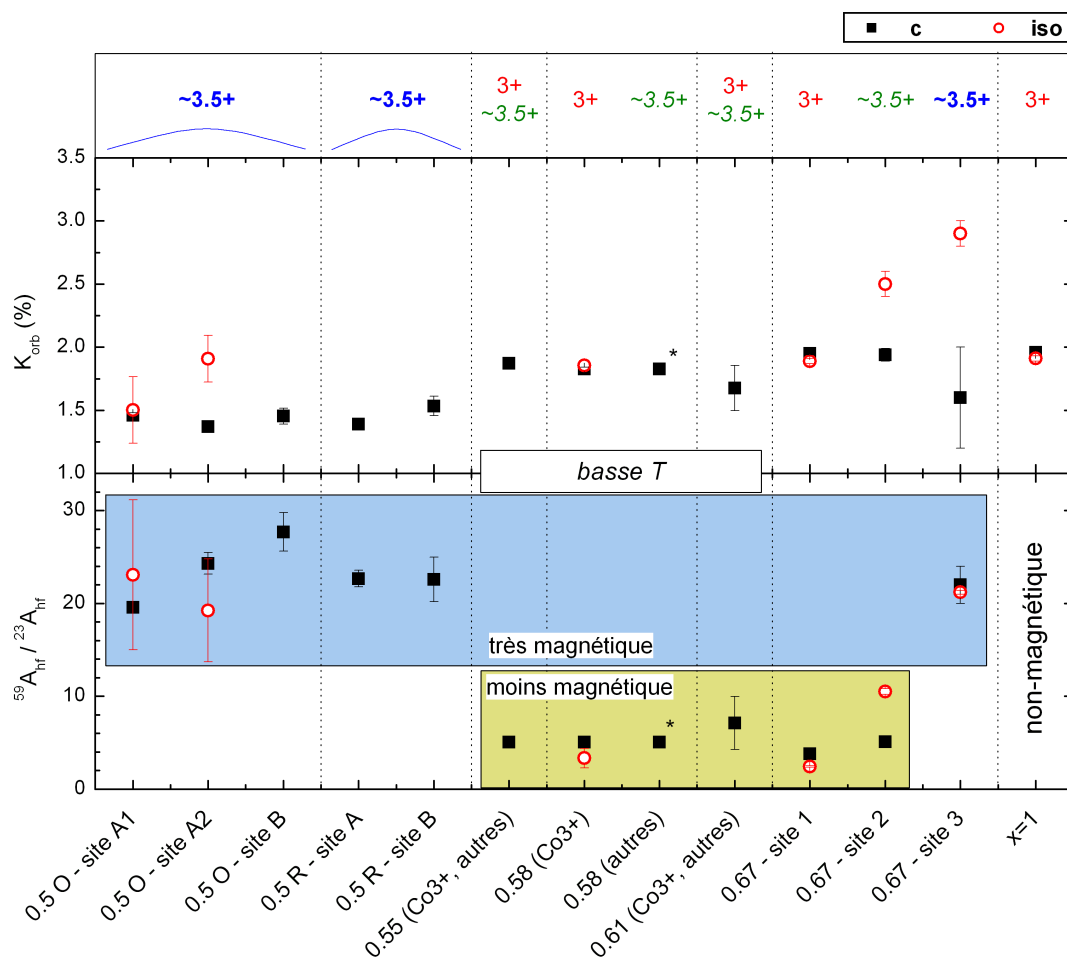


FIG. IV.33 – **(panneaux du milieu et du bas)** Composantes selon  $c$  et isotrope des couplages hyperfins et des déplacements orbitaux des différents sites détectés, comparés à ceux de  $x=0.67$  [36] et  $x=1$ . Le bandeau « basse  $T$  » indique les échantillons pour lesquels l'information n'est valable qu'à basse température (typiquement  $T < T_S$ ). Les points marqués d'une étoile pour  $x=0.58$  sont les mêmes que ceux des sites  $\text{Co}^{3+}$  de cette phase, faute de différenciation suffisante selon  $c$ . **(panneau du haut)** Résumé des états de valence et du magnétisme (voir texte) : les états 3.5+ peu/très magnétiques sont respectivement en italique/gras.

tel que vu dans la phase  $x=0.5$  (O) est particulièrement similaire au site 3 à  $x=0.67$ , puisqu'ayant des paramètres orbitaux identiques. La variation forte de ces paramètres dans les sites A à  $x=0.5$ , à magnétisme comparable, tendrait à indiquer que le lien entre état électronique et anisotropie orbitale devient fragile à fort dopage en trous.

– **Cobalts moins ou pas magnétiques**

- Les sites  $\text{Co}^{3+}$  à  $x=0.58$  et  $x=0.67$  (site 1) ont les mêmes paramètres orbitaux que dans  $x=1$  comme attendu. Ils présentent des termes transférés comparables, en accord avec une même position au sein de bandes Na2 accolées et entourées de cobalts plus magnétiques. On peut supposer que des mesures selon  $ab$  pour  $x=0.55/0.61$ , non-effectuées, donneraient les mêmes paramètres pour les  $\text{Co}^{3+}$  de ces phases.
- À  $x=0.55/0.58/0.61$ , nous avons un mélange de sites 3+ et de sites plus magnétiques (indiqués « autres » sur la figure), sans quoi les  $\text{Co}^{3+}$  ne verraient pas de terme transféré. La détection d'un couplage faible selon  $c$ , non-différenciable de celui des  $\text{Co}^{3+}$ , indique que le magnétisme de ces cobalts s'exprime plutôt dans le plan, bien que nous n'ayons malheureusement pas pu le mesurer. Il est donc tentant de penser que ces sites se rapprochent du site modérément magnétique (site 2) à  $x=0.67$ .

Nous pouvons compléter ces comparaisons par une évaluation des valences. Compte tenu des fractions de  $\text{Co}^{3+}$  mesurées à  $x=0.55/0.58/0.61$ , et en faisant l'hypothèse que les cobalts magnétiques de ces phases sont de valence identique à  $x$  donné, nous trouvons des valences respectives de 3.48(2)/3.45(3)/3.44(4). Si ces sites sont similaires au site 2 à  $x=0.67$  comme proposé ci-dessus, donc de même valence, alors les fractions mesurées à  $x=0.67$  [36] rendent le site 3 de cette phase également compatible avec une valence  $\approx 3.4$ . Pour  $x=0.67$ , le fait que les sites 2 et 3 soient de magnétisme sensiblement différents n'est pas incompatible avec des valences quasi-identiques, car l'augmentation du magnétisme avec la valence n'est a priori qu'une tendance, en particulier dans une description itinérante. À cela peuvent de plus s'ajouter des différences de terme transféré. Les regroupements de sites proposés plus hauts sont donc cohérents, et nous résumons les valences et le magnétisme dans le panneau supérieur de la Fig. IV.33. Au final, nous proposons que les cobalts magnétiques sur  $x=0.5-0.67$  sont de valences similaires, proches de 3.5+, avec un magnétisme dépendant du détail de la structure électronique. L'augmentation du taux de sodium provoque l'apparition graduelle de sites  $\text{Co}^{3+}$  du fait d'une présence croissante de bandes Na2.

Par ailleurs, la détection d'un unique état du cobalt à  $x \approx 0.35$  [36] et  $x=0$  [167], associé à la diminution de la longueur de liaison Co–O quand  $x$  passe de 0.5 à 0.3 [16], suggère que pour  $x \leq 0.5$  il y ait systématiquement un seul état de valence du cobalt, la seule inconnue étant la valence maximale atteinte quand  $x \rightarrow 0$ . Nous proposons donc sur la Fig. IV.34 un diagramme de phase du point de vue des états du cobalt.

Notons enfin, s'agissant des sites non-détectés à haute température dans  $x=0.55$ , 0.58 et 0.61, et probablement magnétiques, qu'il serait intéressant de voir si leurs caractéristiques ne rejoignent pas par exemple celles du site 3 de  $x=0.67$ , de  $T_2$  déjà faible à basse tempé-

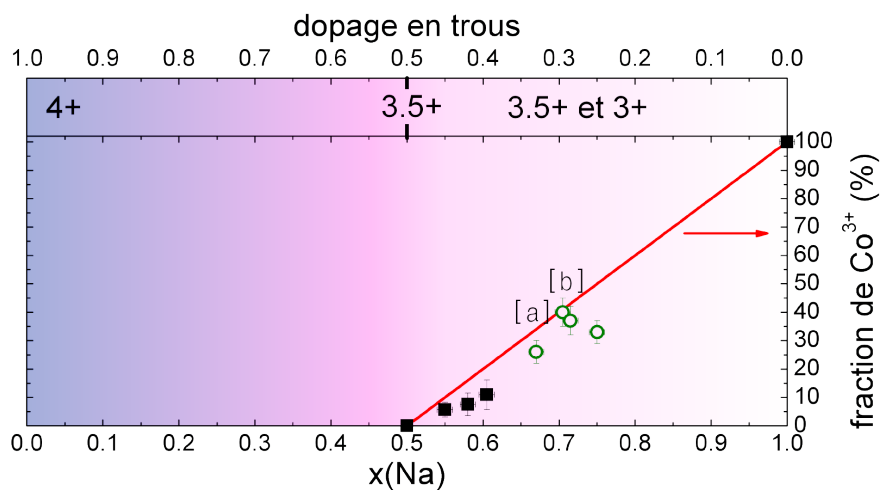


FIG. IV.34 – États du cobalt dans le diagramme de phase. (a : [36], b : [166])

rature et difficile à détecter. La température  $T_S$  de maximum de  $^{23}K$  pourrait être liée à un changement d'état de ces cobalts, avec accroissement de leur magnétisme et changement du régime de corrélations. L'origine de  $T_S$  est clairement une piste intéressante pour de futures études.

Par détermination de la susceptibilité macroscopique et par suivi de la susceptibilité locale de spin des plans cobalt par RMN du sodium, nous avons établi sans ambiguïté le changement de régime de corrélations entre la région  $x=0.35-0.61$  et la région  $x=0.67-0.87$ . Dans la région à plus fort taux de sodium, le suivi en  $x$  des corrélations vues par SQUID indique un comportement en cloche de la constante et de la température de Curie, susceptible de guider la compréhension du magnétisme anormalement élevé de cette zone du diagramme de phase. Dans la région à plus faible taux de sodium, au moins pour  $x \geq 0.5$ , la susceptibilité locale de spin présente systématiquement un maximum en fonction de la température, révélateur d'un gel progressif des excitations de basse énergie en dessous d'une température seuil  $T_S$ . Il existerait une échelle d'énergie dont la monotonie de  $T_S$  révèle qu'elle irait croissant avec  $x$  décroissant.

En suivant la relaxation du sodium par RMN, nous avons établi le caractère plutôt antiferromagnétique des fluctuations de spin pour  $0.44 < x < 0.58$ , par opposition à leur caractère ferromagnétique déjà connu à  $x=0.67-0.75$ . Nous suggérons que ce résultat reste valable vers les très faibles taux de sodium, ce qui favoriserait l'état singulet dans la phase supraconductrice et signifierait la division du diagramme de phase en deux grandes régions de corrélations de part et d'autre de  $x \approx 0.6$ .

Partant du cas particulier  $x=0.5$ , les phases  $0.4 < x \leq 0.6$  présentent d'après G. Collin une structure directement dérivée, faisant intervenir des bandes de sodium  $\text{Na}_2$  ou de lacunes additionnelles. Nous avons établi par RMN du sodium et du cobalt que ces phases présentaient effectivement une incommensurabilité structurale, vues par l'intermédiaire de la distribution de gradient de champ électrique.

Au contraire de l'image longtemps retenue d'états  $3+$  et  $4+$ , la RMN du cobalt établit la seule présence d'états proches de la valence  $3.5+$  dans  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ . Nous montrons la conservation de ces états pour  $x=0.55-0.61$ , et prouvons l'apparition croissante de l'état  $3+$  en parallèle, sous l'effet de la modulation structurale des plans Na. La détermination des couplages hyperfins des sites des différentes phases fait apparaître la similitude des cobalts  $3+$  d'une part, des cobalts  $3.5+$  d'autre part, sur la région  $x=0.5-0.67$ .

# Chapitre V

## Le magnétisme statique ordonné

Nous avons montré dans le précédent chapitre que le diagramme de phase pouvait être séparé en deux, de part et d'autre de  $x \approx 0.65$ , avec des régimes de corrélations planaires respectivement antiferromagnétiques/ferromagnétiques à faible/fort taux de sodium. Dans ces deux zones, il existe plusieurs phases ordonnées magnétiquement à longue distance à basse température, plus la phase supraconductrice où le rôle des corrélations magnétiques n'est pas clair, ainsi que des phases qui ne s'ordonnent pas jusqu'à très basse température. Il convient donc de s'interroger sur les mécanismes de mise en ordre magnétique, et sur leur origine ou non commune. En particulier, il se pose la question du lien entre les phases à fort taux de sodium, pour lesquelles  $T_N$  est non-monotone avec  $x$ , et la phase  $x=0.5$ . Une question potentiellement importante est le rôle joué par un ordre sodium spécifique.

Nous allons dans un premier temps revenir sur les résultats connus à  $x \geq 0.67$ , complétés par nos propres résultats, puis nous nous intéresserons aux phases  $x=0.5-0.61$  et en particulier à l'effet de la transition magnétique sur la structure électronique. Cela permettra d'introduire les principaux éléments d'information nécessaires à la discussion de l'ordre magnétique à  $x=0.5$  et de l'origine du magnétisme en général. Les résultats principaux concernant la phase  $x=0.5$  orthorhombique (y compris dans l'état paramagnétique) ont été publiés [195].

### V.1 Les phases Curie-Weiss : tour d'horizon

#### V.1.1 Mise en évidence des transitions magnétiques

Une recherche générale de transitions magnétiques peut être effectuée par mesures de susceptibilité macroscopique par SQUID. La Fig. V.1(a) présente ainsi la susceptibilité macroscopique pour  $x \geq 0.67$ , pour les basses températures où nous attendons les transitions<sup>1</sup>. Pour  $x=0.67/0.71$ , aucune signature (point anguleux, décrochement) d'une transition de phase n'est observé ici, de même que sur la dérivée  $\frac{\partial \chi}{\partial T}$ . Cette absence de transition est corroborée à  $x=0.71$  par une mesure de  $\mu$ SR de P. Mendels *et al.*, qui montre l'absence de tout magnétisme gelé jusqu'à  $T=22$  mK (non-publié). De même, Mukhamedshin *et al.* [166] n'observe aucun effet par RMN (élargissement, éclatement de raie...) jusqu'à 1.3 K. Un examen précis révèle la présence de transitions magnétiques à  $x=0.75/0.83/0.87$  vers

<sup>1</sup>Les données haute-température sont celles ayant été commentées au chapitre IV.

22/28/19 K, marquées par des astérisques dans l'encart de la figure, visible soit directement ( $x=0.83$ ) soit sur la dérivée  $\frac{\partial\chi}{\partial T}$  (Fig. V.1(b)). Ces transitions sont les mêmes que celles déjà connues et présentées dans le chapitre I. Par contre, l'ordre n'apparaît jamais à  $x=0.72$  (confirmé par RMN à 1.3 K), en dépit de l'inflexion constatée, encore mal expliquée.

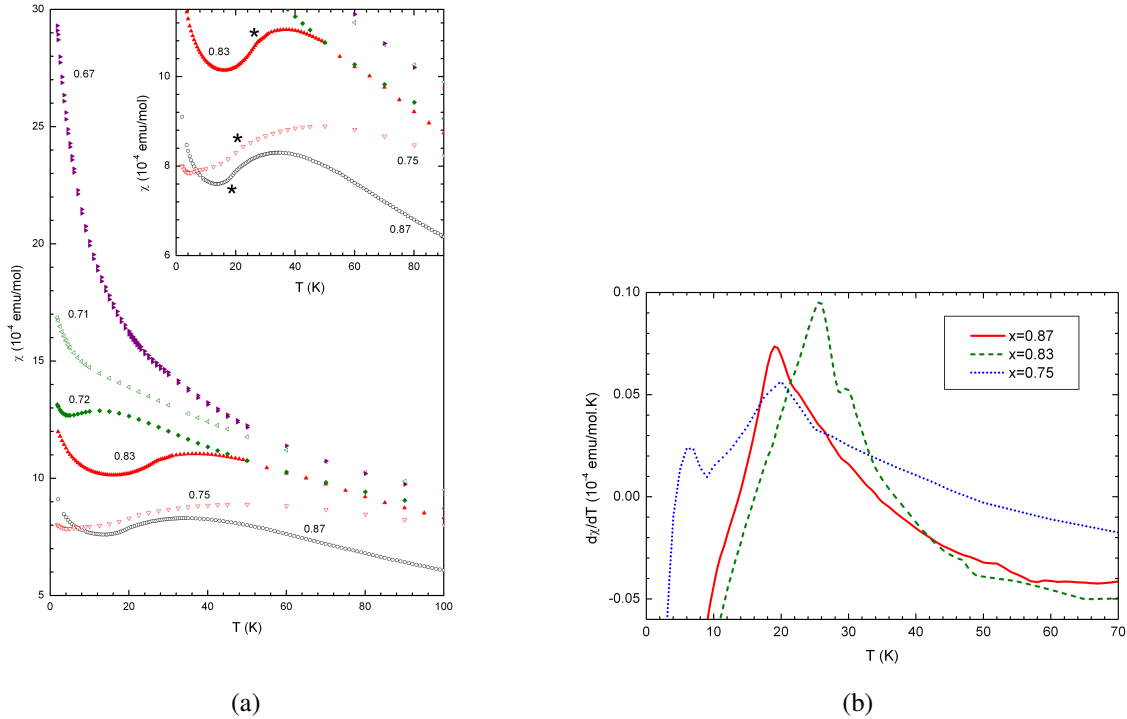


FIG. V.1 – (a) Susceptibilité magnétique macroscopique mesurée par SQUID des phases  $x=0.67-0.87$  (refroidissement sous champ  $H=10$  kG sauf  $x=0.87$  où  $H=1$  kG). Les transitions de phase connues sont marquées d'un astérisque. Certaines mesures sont de I. Mukhamedshin. (b) Dérivée du signal pour les phases gelées à basse température. Pour  $x=0.75$ , l'accident à  $T \approx 6$  K est probablement un artefact puisqu'aucune signature n'est trouvée en  $\mu$ SR.

## V.1.2 Caractérisation locale

Pour clarifier la situation, une excellente sonde de l'ordre magnétique gelé est la  $\mu$ SR, puisqu'elle est sensible à des moments de l'ordre de quelques millièmes de  $\mu_B$ . C'est donc bien plus sensible que la diffusion magnétique de neutrons, qui nécessite de plus des monocristaux là où la  $\mu$ SR peut se contenter de poudres. Rappelons le principe (cf Sec.II.2) : en implantant des muons polarisés en spin dans l'échantillon, nous pouvons suivre l'évolution temporelle de la polarisation des muons sous l'effet du champ magnétique interne à l'échantillon, et éventuellement d'un champ appliqué. Nous avons ainsi accès :

- en faible champ « transverse » appliqué, à la fraction volumique gelée de l'échantillon en fonction de  $T$ . Cela permet de vérifier qu'une transition a lieu sur tout le volume ou bien que l'on est en présence d'un mélange de phases, ce que le SQUID ne peut distinguer.

- en champ nul, à la distribution de champ interne aux sites cristallographiques occupés par les muons. L'ordre est ainsi partiellement caractérisé (commensurabilité, dépendance en température, amplitude du moment gelé).

L'une des premières phases à avoir été caractérisée est  $x=0.87$  ( $T_N=19$  K). Bayrakci *et al.* [53] ont ainsi montré la présence de trois fréquences caractéristiques de précession des spins des muons, comme indiqué sur la Fig. V.2(a). La somme de ces trois signaux permettant de reconstituer la totalité de la dépendance en temps de la polarisation, la compatibilité avec un ordre magnétique commensurable a été avancée. Les poids relatifs des fréquences étant 3:2:1, un simple triplement de la maille magnétique est a priori à écarter. Nous avons pu vérifier ces caractéristiques générales à l'aide d'un échantillon présentant 80–85% de phase magnétique (cf. Fig. V.2(b)). Notons la faible largeur de la transition, caractéristique comme nous le verrons de toutes les phases de cobaltates ordonnées magnétiquement : l'ordre magnétique est bien défini, et ces phases ne présentent pas des domaines de dopages voisins (avec des températures de transition voisines) mais un dopage homogène. Sur la Fig. V.2(c), nous avons représenté la transformée de Fourier du signal en champ nul à 5 K, c'est-à-dire la distribution de champ interne tel que vue aux sites des muons. Les fréquences indiquées sont celles extrapolées de la Fig. V.2(a). L'accord avec [53] est excellent, avec des fréquences bien piquées en accord avec le scénario d'un ordre magnétique commensurable aux sites des muons.

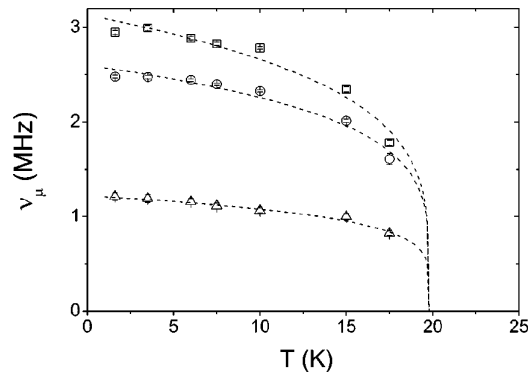
Nous pourrions cependant imaginer que les muons occupent des sites incommensurables de la structure cristalline, ce qui pourrait se produire si ces sites étaient des sites de lacune Na, et si le matériau subissait une modulation incommensurable de charge des plans Co ou d'occupation des plans Na. Mais d'après Mendels *et al.* [58], les muons sont au voisinage des oxygènes, et non pas sur des sites de lacune Na : dans ce dernier cas, la répulsion électrostatique serait défavorable, et la relaxation de la polarisation serait plus rapide que mesurée<sup>2</sup>. Par conséquent, l'ordre magnétique est probablement commensurable à la structure cristalline elle-même. Dans ce cas, Bayrakci *et al.* trouvent une fréquence de précession de 2 MHz si chaque cobalt porte  $0.3 \mu_B$ , en supposant un ordre antiferromagnétique (AF) de type A<sup>3</sup>. Un tel ordre est suggéré par les mêmes auteurs sur la base de mesures de diffusion de neutrons [57], avec cette fois-ci curieusement seulement  $0.13(2) \mu_B$  par Co. Tant les neutrons que la  $\mu$ SR indiquent l'alignement selon  $c$  des moments.

Les deux autres phases ordonnées connues,  $x=0.75$  et  $0.83$  ( $T_N=22$  K et 28 K), ont été caractérisées par  $\mu$ SR par Mendels *et al.* [58]. La Fig. V.3 montre ainsi la dépendance en  $T$  de la fraction paramagnétique, avec des transitions très marquées concernant la quasi-totalité de l'échantillon, et celle des fréquences de précession des muons. Ces dernières, de même qu'à  $x=0.87$ , suffisent à bien ajuster la totalité de la polarisation, d'où a priori un ordre commensurable. Pour  $x=0.75$ , une étude préliminaire de Sugiyama *et al.* [56] sur un échantillon hétérogène (fraction magnétique de 20%) donnait un résultat similaire. Un indice quant à l'ordre est donnée par la très faible aimantation spontanée ( $\approx 10^{-4} \mu_B/\text{Co}$  à 2 K) mesurée par SQUID par Motohashi *et al.* [55] : l'ordre serait essentiellement anti-

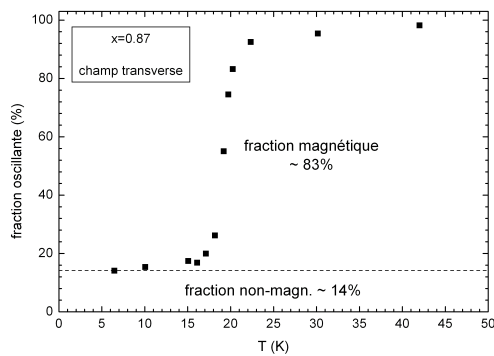
<sup>2</sup>Cette comparaison est faite pour  $x=0.5$ , mais ne dépend a priori pas beaucoup de  $x$  du fait de la faible variation mesurée du champ dipolaire nucléaire total.

<sup>3</sup>Dans cet ordre, les corrélations intraplans et interplans sont respectivement ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

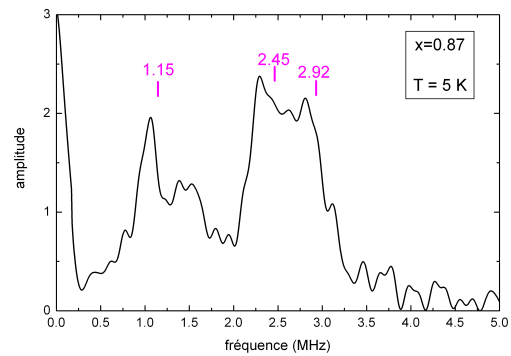




(a)



(b)



(c)

FIG. V.2 – Phase  $x=0.87$  avec  $T_N \approx 20$  K. **(a)** Dépendance en  $T$  des fréquences de précession des muons mesurées par Bayrakci *et al.* [53]. **(b)** Dépendance en  $T$  de la fraction paramagnétique dans notre échantillon. **(c)** Distribution des fréquences de précession des muons à 5 K, qui reflète la distribution de champ interne de l'échantillon. Les fréquences caractéristiques déterminées à  $x=0.87$  par Bayrakci *et al.* sont indiquées.

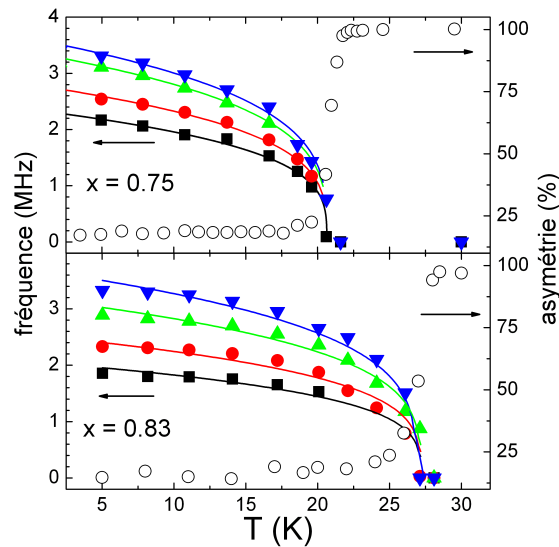


FIG. V.3 – Dépendance en  $T$  de la fraction paramagnétique et des fréquences caractéristiques vues par les muons sous l'effet du champ interne à  $x=0.75$  et  $x=0.83$  (d'après Mendels *et al.* [58]).

ferromagnétique (par ex. AF de type A) ou de type onde de densité de spin, avec une très faible composante ferromagnétique. Un tel ordre AF de type A est proposé par Helme *et al.* [196] suite à des mesures de diffusion de neutrons, sans préjuger d'un ordre plus complexe. Nous avons entrepris des mesures préliminaires de RMN, qui paraissent confirmer cet ordre.

Notons enfin pour conclure ce tour d'horizon, la mise en évidence par Sugiyama *et al.* [54], pour une phase annoncée à  $x=0.9$  avec  $T_N \approx 20$  K, d'un ordre type onde de densité spin incommensurable<sup>4</sup>. La fraction magnétique mesurée par  $\mu$ SR est proche de 50% donc cette transition est intrinsèque. Il est par contre surprenant qu'un unique site de muon (tel qu'ajusté) soit présent, par comparaison avec les autres phases magnétiques connues. De même qu'à  $x=0.87$ , les moments seraient dirigés selon  $c$ .

### V.1.3 Nouvelles phases

Nous avons pu mettre en évidence de nouvelles phases ordonnées magnétiquement, en partant d'échantillons obtenus par recuit de poudre à  $x=0.75$  afin de réhausser le taux de sodium. La première étape de recuit consiste à chauffer à 900–920°C et pendant 12 h environ un mélange de  $x=0.75$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en quantité telle que la stœchiométrie d'obtention de  $x=0.9$  soit respectée. Puis on itère en régénérant la quantité initiale de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le taux de sodium du produit obtenu grimpe en fait très peu à chaque recuit, voire recule si les conditions de réaction sont un peu altérées, si bien que jusqu'à 12–15 recuits d'un même échantillon ont pu avoir lieu. Nous notons recuits 0/1/2 par nombre croissant de recuits, recuit 0 étant un recuit minimal. La diffraction X montre un mélange de phases dans tous

<sup>4</sup>En dépit de  $T_N$  proches, cette phase est différente structuralement de celle à  $x=0.87$ .

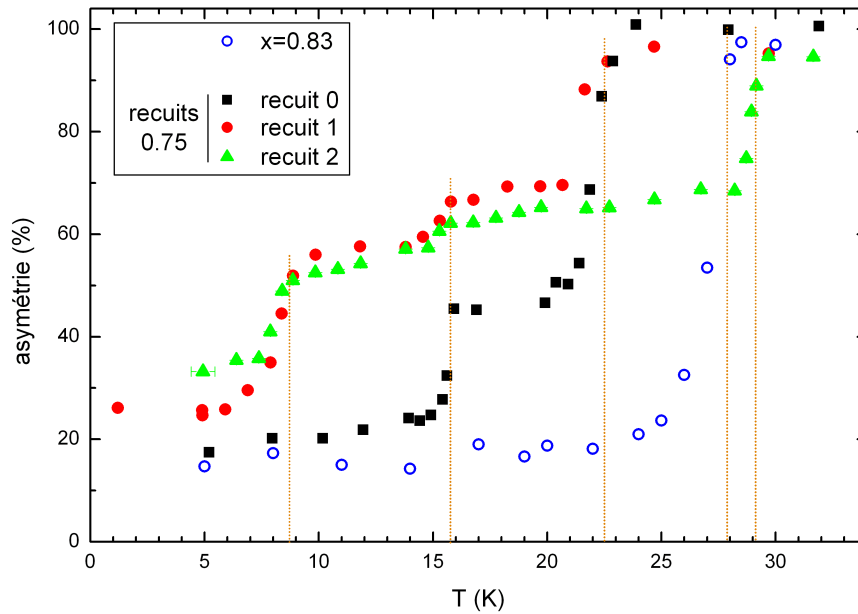
ces échantillons, avec des structures encore mal établies.

La susceptibilité macroscopique mesurée par SQUID indique un comportement Curie-Weiss, avec des signes d'une nouvelle transition vers 16 K, et peut-être aussi à 30 K pour le recuit maximal. Une caractérisation locale par  $\mu$ SR a donc été effectuée. La Fig. V.4(a) présente ainsi la dépendance en  $T$  de la fraction paramagnétique pour ces trois échantillons, mesurée en champ transverse appliqué. La fraction non-gelée à basse température correspond en bonne part à du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  n'ayant pas réagi, si bien que nous ne considérons pas cette fraction. Pour un recuit minimal (recuit 0), nous observons environ 2/3 de phase magnétique transitant vers 23 K (rappelant  $x=0.75$ ), et 1/3 vers 16 K (température jamais rencontrée jusqu'ici). Pour un recuit plus important, une phase transitant vers 9 K (également jamais rencontrée) se développe aux dépens des deux phases précédentes<sup>5</sup>. Enfin on observe la coexistence de phases transitant à 9/16/29 K pour le recuit 2 (ainsi peut-être qu'un peu de phase transitant à 19 K). Notons d'après la figure que la « phase 29 K » transite clairement plus haut que la phase  $x=0.83$  ( $T_N=28$  K). Bien que le mélange de phases ne facilite pas la tâche, une première caractérisation peut être effectuée par comparaison des distributions de champ interne, tel que montré sur la Fig. V.4(b). Nous retrouvons le profil déterminé par Mendels *et al.* [58] à  $x=0.75$ , mais constatons un net transfert de poids spectral vers les basses fréquences. Nous pouvons ainsi mettre en évidence des fréquences apparaissant en même temps que les nouvelles phases, qui sont donc caractéristiques de ces phases. Leur poids relatif dans le spectre ne correspond pas à la fraction totale mesurée en champ transverse (par exemple 17–20% pour les pics vers 1.7 et 1.9 MHz dans le recuit 0, contre 1/3 attendu). Il est probable qu'une partie du poids spectral soit contenu dans le massif à 2.2–2.6 MHz, puisque seule la partie haute fréquence de ce qui correspondrait à  $x=0.75$  s'effondre<sup>6</sup>. Les valeurs des moments dans ces phases seraient donc du même ordre de grandeur que dans les phases déjà connues, soit 0.1–0.3  $\mu_B$ . Notons enfin que le recuit 2 présente des fréquences du même ordre de grandeur que celles mesurées par Mendels *et al.* [58] à  $x=0.83$  (figure non-montrée), mais distribuées différemment, il s'agit donc bien d'une troisième nouvelle phase. Les nouvelles fréquences détectées étant bien définies, il semble que nous soyons à nouveau en présence d'ordres commensurables.

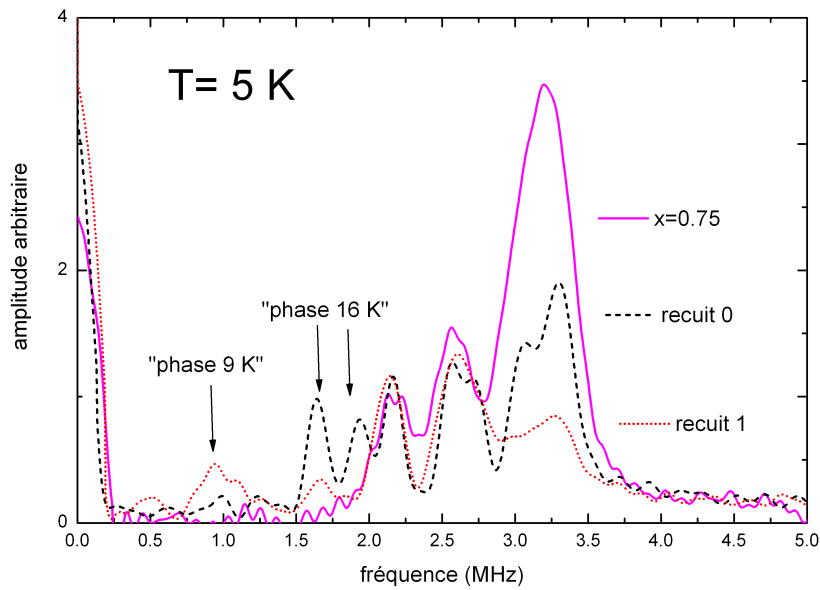
Le recuit 0 étant seulement biphasé avec une proportion élevée de phase 16 K, nous pouvons suivre le développement de l'ordre dans les deux phases. La Fig. V.5(a) donne ainsi l'évolution en  $T$  de la distribution de champ interne, avec l'apparition très claire des basses fréquences supplémentaires en dessous de 16 K. Un ajustement par une somme de gaussiennes donne alors la dépendance en  $T$  des fréquences caractéristiques, montrée sur la Fig. V.5(b). Le massif haute fréquence correspond bien aux mesures de Mendels *et al.* [58] si ce n'est que  $T_N$  est 1 à 2 K plus haut, ce qui est inexplicable compte tenu de ce que les deux transitions sont également étroites. Le massif basse-fréquence, en utilisant des guides visuels homothétiques de ceux de l'autre phase, donne bien la température de Néel observée en champ transverse.

<sup>5</sup>Ces échantillons n'étant pas issus de recuits successifs, nous ne nous hasarderons pas à discuter les équilibres relatifs des phases.

<sup>6</sup>Un autre effet possible serait une orientation partielle des cristallites au pastillage de la poudre, d'où des pondérations différentes des fréquences selon l'orientation du champ local par rapport à la direction d'orientation.

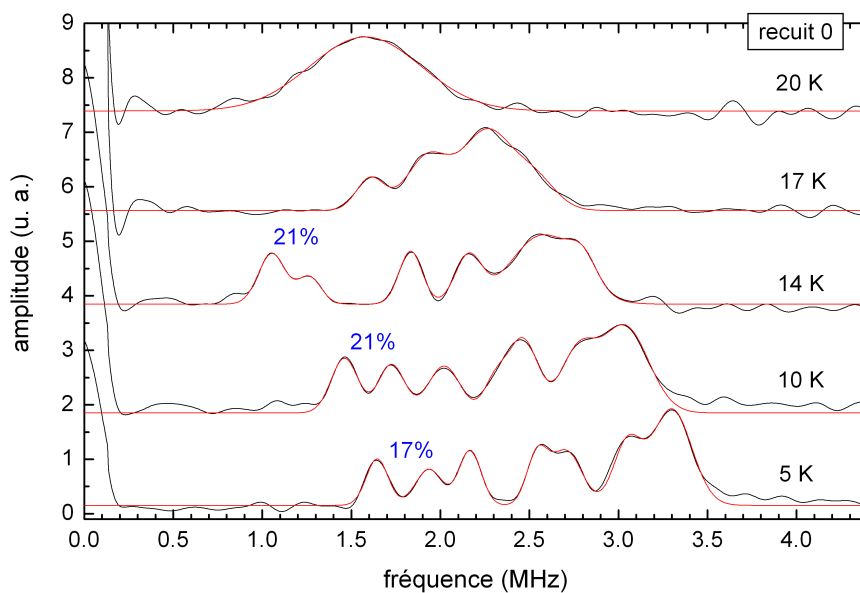


(a)

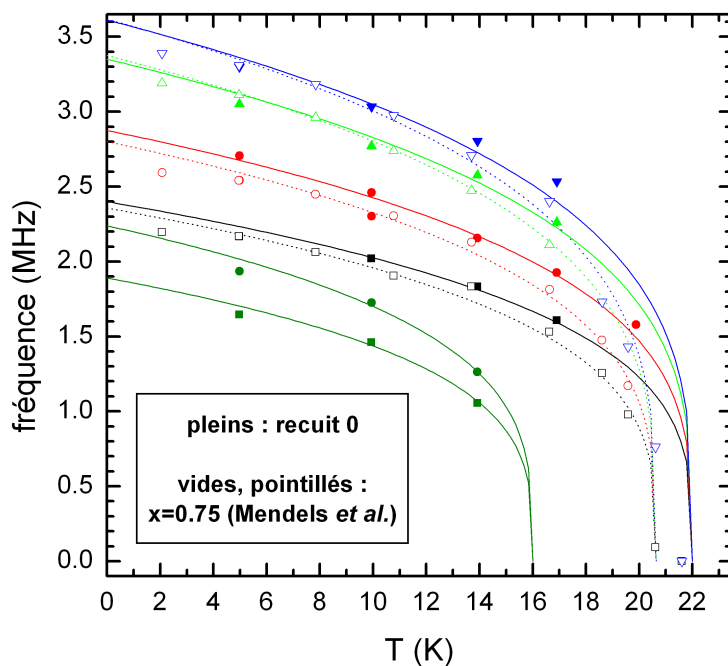


(b)

FIG. V.4 – (a) Dépendance en  $T$  de la fraction paramagnétique dans les recuits de  $x=0.75$  en excès de sodium, avec  $x=0.83$  pour comparaison (d'après [58]). (b) Distribution de champ interne des recuits 0 et 1 comparé à  $x=0.75$  (d'après [58]), avec ajustement des échelles pour faire ressortir les transferts de poids spectraux.



(a)



(b)

FIG. V.5 – (a) Distribution de champ interne du recuit minimal à  $x=0.75$  de part et d'autre de 16 K. Les pourcentages indiqués indiquent le poids total des deux nouvelles fréquences détectées. (b) Dépendance en  $T$  des fréquences détectées, comparée à celle à  $x=0.75$  [58].

L'observation de plusieurs phases dans un même échantillon soulève la question d'une séparation microscopique ou macroscopique de domaines, voire à l'échelle des grains du matériau. D'après la Fig. V.5, les muons voient tous un environnement bien défini ( $T_N$  et distribution de champ interne bien résolue), équivalent à celui rencontré dans les échantillons monophasés. Cela signifie que les ordres magnétiques sont bien établis, donc que les domaines magnétiques mesurent au minimum quelques dizaines de mailles. La  $\mu$ SR établit donc sans ambiguïté l'existence à part entière de ces nouvelles phases.

Il y a donc encore tout un champ d'investigation à explorer à fort taux de sodium, avec de nouveaux ordres potentiellement originaux. Un prérequis sera cependant de parvenir à obtenir des phases pures, ce qui pourrait nécessiter des voies de synthèse originales au vu de la coexistence constatée ici. Notons que les nouvelles phases montrées ici sont probablement les mêmes que celles récemment mises en évidence par Schulze *et al.* [197]. Ces derniers attribuent un taux de sodium  $x=0.95-1$  à la phase avec  $T_N=9$  K, cependant tant leur mesure du paramètre  $c$  que la nôtre ( $c$  passe de  $10.81$  Å pour  $x=0.75$  à  $10.77$  Å pour le recuit maximal) indiquent très clairement que le taux de sodium reste dans la région  $x=0.75-0.8$ . Nous pouvons donc au final proposer, pour  $x$  élevé, le diagramme de phase magnétique inversé de la Fig. V.6 : non seulement  $T_N$  n'est pas monotone avec  $x$ , mais il semble même ne pas y avoir d'évolution simple type cloche.

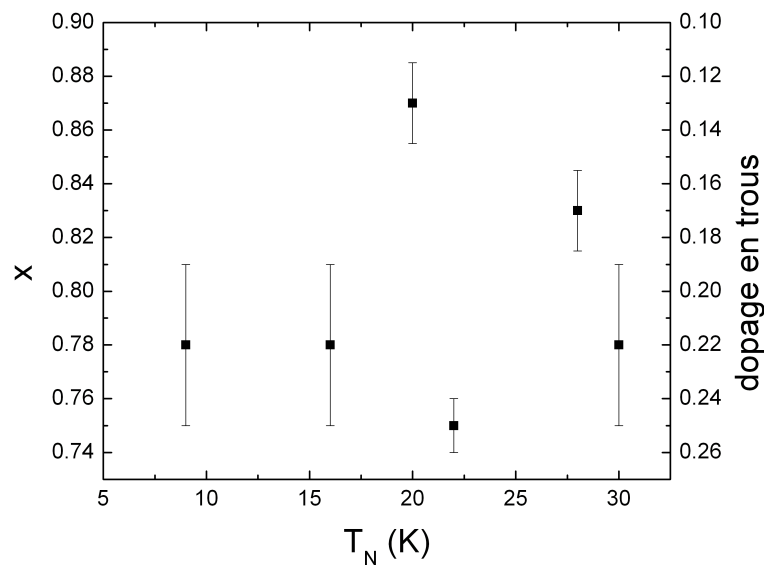


FIG. V.6 – Dépendance inversée entre dopage et température de Néel dans le domaine Curie-Weiss

## V.2 Les phases à $x=0.44-0.6$

### V.2.1 Mise en évidence des transitions magnétiques

La dépendance en température de la susceptibilité macroscopique mesurée par SQUID est donnée sur la Fig. V.7. Pour  $x=0.5$  orthorhombique (O), nous retrouvons bien les tran-

sitions connues vers 86 et 48 K (marquées par des astérisques), qui correspondraient respectivement à des transitions magnétiques et métal-isolant [29]. La phase  $x=0.5$  rhomboédrique (R) présente des transitions à des températures proches, ce qui laisse entendre que la différence d'empilement selon  $c$  n'est pas cruciale. Pour  $x=0.44$ , l'unique transition vers 54 K correspond probablement à la solidification d'une petite quantité d'oxygène piégé dans l'espace échantillon du SQUID, ce qu'il nous faudrait confirmer par une détermination locale (que nous n'avons pu faire faute de temps). Pour  $x=0.61$ , la bosse vers 40 K pourrait correspondre à une petite quantité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Enfin, pour les phases  $x=0.55/0.58$ , aucun signe de transition n'est présent. Au final, aucune transition nouvelle (par rapport à  $x=0.5$ ) ne paraît être clairement présente<sup>7</sup>.

## V.2.2 Première caractérisation par $\mu\text{SR}$

Une caractérisation locale systématique par  $\mu\text{SR}$ , en fonction de  $T$ , de la phase  $x=0.5$  orthorhombique a été effectuée par Mendels *et al.* [58]. Nous nous proposons ici d'y revenir, en la mettant en parallèle avec notre propre caractérisation de la phase  $x=0.5$  rhomboédrique. Dans cette dernière, nous avons mesuré en champ transverse appliqué une fraction magnétique proche de 90%, indiquant une très bonne homogénéité de l'échantillon, comparable à celle dans le cas orthorhombique.

Un premier point de comparaison entre les deux phases est la distribution de champ interne à température fixée. Nous voyons ainsi sur la Fig. V.8(a) que les deux structures présentent des fréquences bien définies, donc a priori un ordre magnétique commensurable. Mais la différence de distribution de champ interne entre les deux structures est grande. Une première possibilité serait que l'ordre magnétique soit sensiblement différent, cependant ce serait assez surprenant compte tenu de la similitude des températures de transition vues par SQUID. Une deuxième hypothèse serait que l'écart résulte de la seule différence d'empilement à trois dimensions (cf. Fig. IV.2) : dans la structure orthorhombique les cobalts sont alignés selon  $c$ , dans la structure rhomboédrique ils sont progressivement décalés avec une périodicité 3 selon  $c$ <sup>8</sup>. Si les muons s'implantent près des oxygènes (cf. plus bas), ils sont sensiblement plus proches du plan cobalt immédiatement adjacent que des plans Co suivants. Cette deuxième hypothèse peut donc être testée en comparant l'influence, sur un oxygène donné, des moments portés par les cobalts premiers voisins « intraplanaires » (le plan cobalt adjacent) avec celle des moments des cobalts premiers voisins des plans plus éloignés. En désignant ces moments respectivement par  $i$  et  $j$ , et sans faire d'hypothèses sur l'ordre (nous nous restreignons à la géométrie du système), nous calculons donc le rapport  $R = (\sum_i d_{\text{O}-i}^{-3}) / (\sum_j d_{\text{O}-j}^{-3})$ , les distances étant portées au cube pour tenir compte de l'interaction dipolaire. Pour une sphère de rayon 7.3 Å incluant les 11 premières sphères de coordination O-Co, nous trouvons  $R \approx 7$  dans les deux structures : les tout premiers voisins du plan Co le plus proche joue un rôle prépondérant. L'empilement joue donc probablement trop peu pour expliquer la différence de comportement entre les deux structures. Plus simplement, la différence de champ proviendrait de sites de muons différents dans les deux structures. En effet, ces sites sont déterminées par des considérations électrostatiques, donc la différence d'empilement des plans pourrait changer l'emplacement des points de

<sup>7</sup>La dérivée  $\frac{\partial \chi}{\partial T}$  ne donne aucune information supplémentaire.

<sup>8</sup>Nous justifierons plus bas le fait que cette situation n'ait pas d'impact sur les températures de transition.



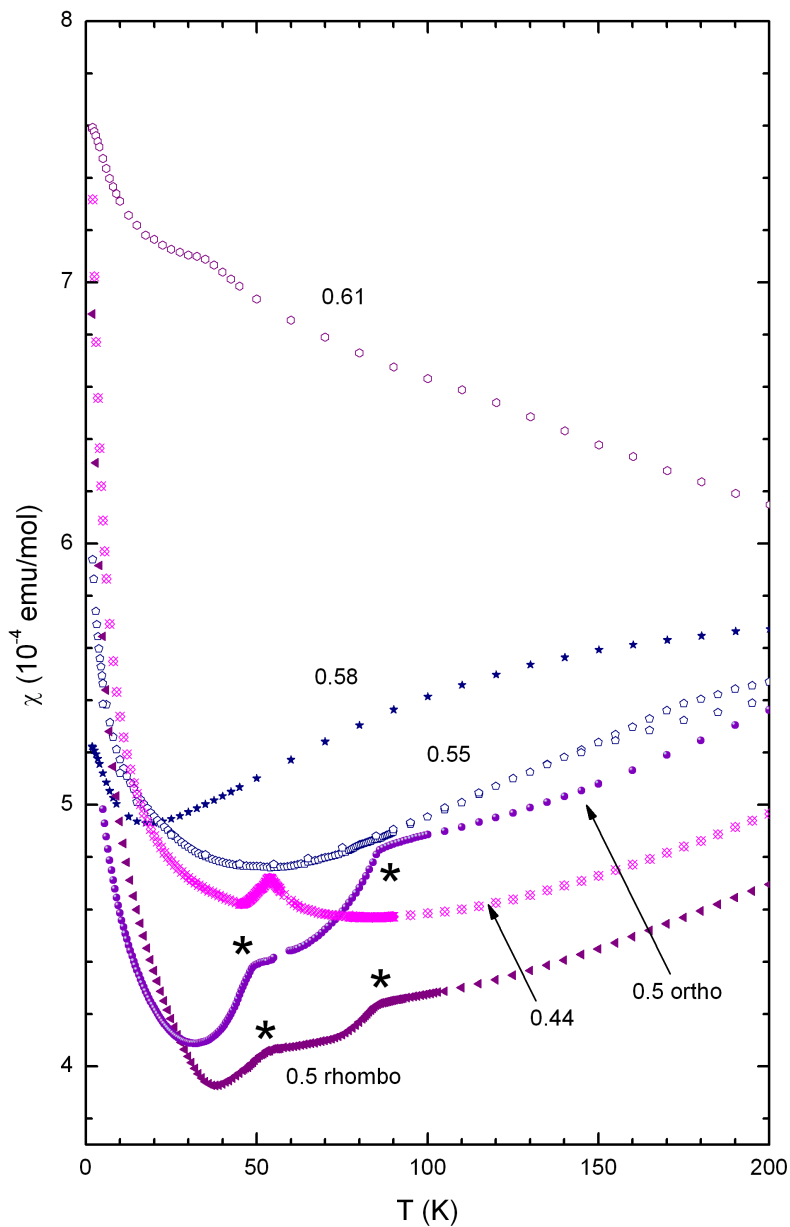
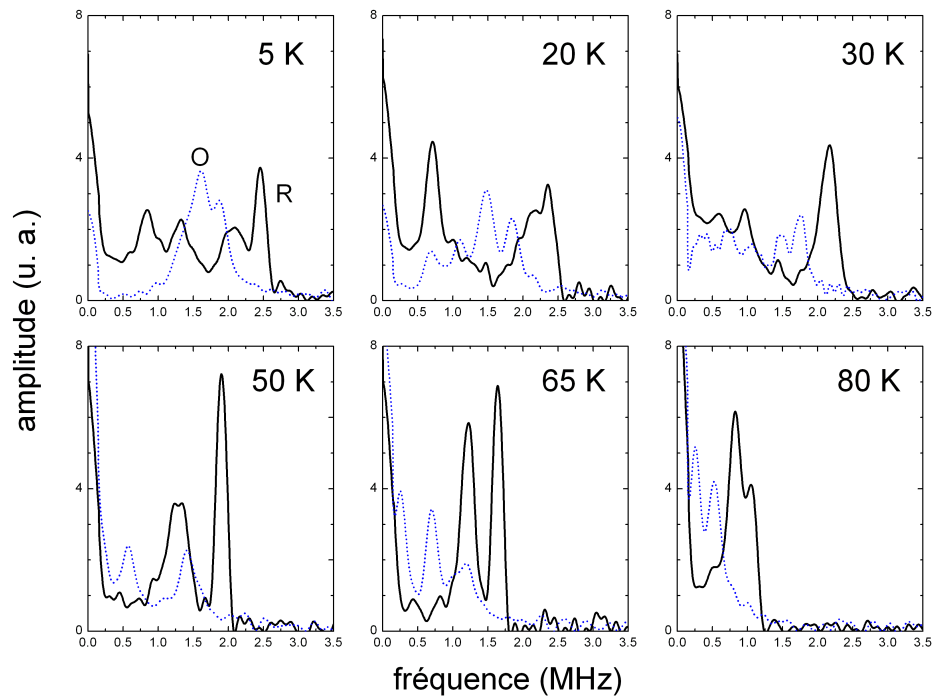
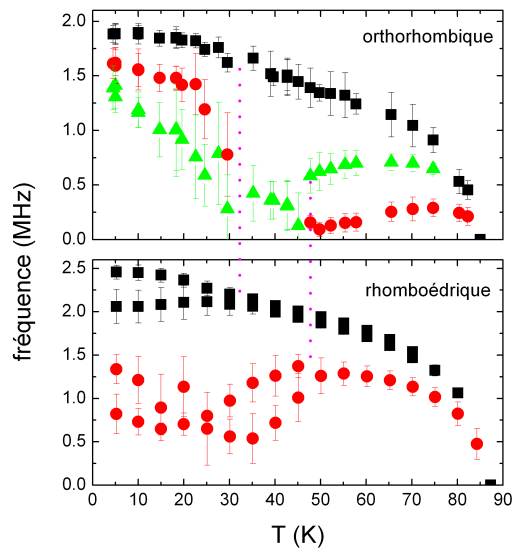


FIG. V.7 – Susceptibilité magnétique macroscopique mesurée par SQUID des phases  $x=0.44-0.61$  (refroidissement sous champ  $H=10$  kG sauf à  $x=0.58/0.61$  où  $H=50$  kG). Les transitions de phase connues sont marquées d'un astérisque.



(a)



(b)

FIG. V.8 – (a) Distribution de champ interne dans la phase  $x=0.5$  rhomboédrique (trait plein), comparée à celle dans la phase  $x=0.5$  orthorhombique (pointillés, d'après Mendels *et al.*). (b) Dépendance en  $T$  des fréquences caractéristiques de précession des muons dans les phases  $x=0.5$  orthorhombique (d'après [58]) et rhomboédrique. Ces fréquences ont été obtenues par ajustement des transformées de Fourier telles que sur la Fig. V.8(a), en utilisant des gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur fait office de barre d'erreur.

moindre répulsion. On sonderait donc des champs internes similaires, mais en des points différents. Cette comparaison à  $T$  fixée est donc trompeuse, et il vaut mieux comparer les effets qualitatifs en fonction de  $T$ .

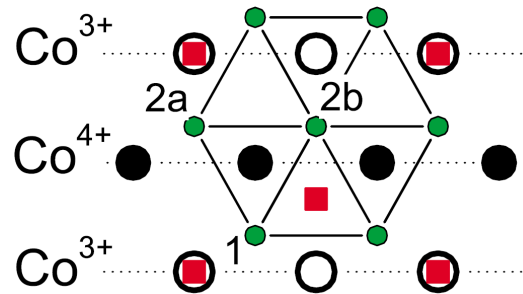


FIG. V.9 – Environnement magnétique des oxygènes dans l’hypothèse de rangées alternées de cobalts magnétiques (cercles pleins) et non-magnétiques (cercles vides). Les oxygènes sont indiqués par des petits cercles, avec la maille correspondante. Les sodiums sont indiqués par des carrés. (d’après Mendels *et al.* [58])

En effet, Mendels *et al.* ont montré que contrairement aux phases à  $x \geq 0.75$ , certaines fréquences caractéristiques de précession des muons de la phase  $x=0.5$  (O) sont non-monotones en  $T$ . C’est ce que nous voyons sur la Fig. V.8(b), en fait pour les deux structures. Nous voyons que la fréquence la plus haute suit assez correctement la croissance classique d’un paramètre d’ordre, ce qui laisse supposer que le champ en ce site a un comportement simple. Par contre, les autres fréquences présentent des comportements non-monotones, avec éventuellement quasi-annulation, reflétant une évolution plus complexe des moments. Plus précisément, nous constatons l’existence de trois zones, soit  $T < 30$  K,  $30 < T < 48$  K et  $48 < T < 86$  K. Toutes les fréquences y sont simultanément affectées ce qui indique que l’on a bien affaire à une seule phase dans chaque structure<sup>9</sup>. Mendels *et al.* proposent que ce comportement soit lié au fait que les muons au site haute fréquence voient essentiellement un seul moment (sans anomalie en valeur d’après l’expérience), tandis que les muons aux sites de plus basse fréquence verraient deux moments au moins. Ainsi, dans ce dernier cas, on pourrait obtenir la non-monotonie voire l’annulation par réorientation des moments. En postulant l’alternance de rangées magnétiques/non-magnétiques de cobalts (cf. Fig. V.9), ils constatent en effet qu’il existe deux sites oxygène voisins de deux cobalts magnétiques, et un site voisin d’un seul cobalt magnétique. Cette explication s’applique tout autant dans le cas de notre échantillon rhomboédrique. On peut alors aller jusqu’à l’annulation du champ avec des moments corrélés antiferromagnétiquement. La fréquence haute indiquerait un moment de  $0.3(1) \mu_B$  dans les deux structures, indicatif de fluctuations importantes ou du caractère itinérant du magnétisme. Notons enfin le léger dédoublement à basse température de la fréquence haute dans la phase rhomboédrique : cela pourrait simplement traduire l’influence des seconds voisins, ou bien l’apparition d’une modulation type onde de densité de spin commensurable (doublement de la maille).

<sup>9</sup>Le gel de tout l’échantillon à  $T_N=86$  K est déjà en soi un indice très fort de cela !

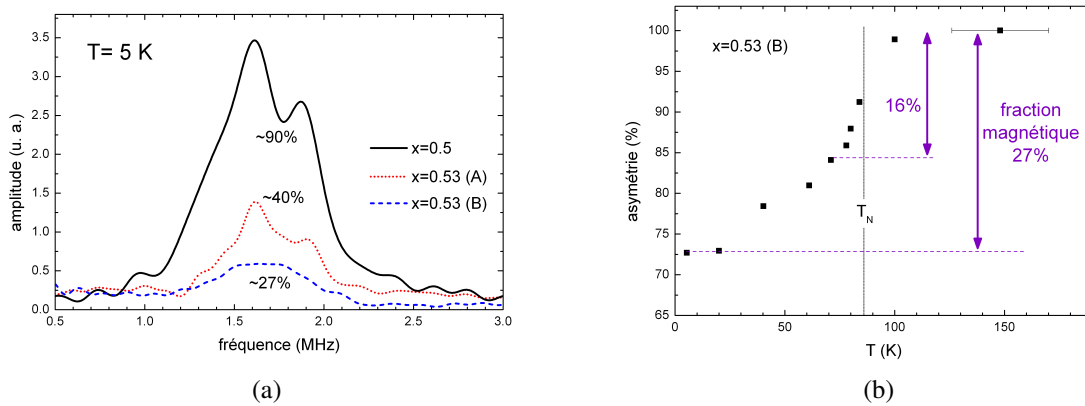


FIG. V.10 – **(a)** Distribution des fréquences de précession des muons à  $x=0.533$  à 5 K. Les pourcentages indiqués sont les fractions magnétiques de chaque échantillon. **(b)** Dépendance en  $T$  de la fraction paramagnétique à  $x=0.5334$ .

Au voisinage immédiat de la phase  $x=0.5$ , nous avons travaillé sur des matériaux préparés par mélange de  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  et de  $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ , ou de  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Les taux de sodium annoncés étaient d'environ 0.53, dans deux échantillons. Sur la Fig. V.10(a), nous voyons que la distribution de champ interne à  $T=5$  K de ces deux échantillons est très proche de celle à  $x=0.5$ , si ce n'est que le profil est gommé pour l'échantillon B. Les pourcentages indiqués sont les fractions gelées de chaque échantillon, déterminées par mesure en champ transverse, dont nous voyons qu'elles sont proches du rapport  $(0.55-x)/(0.55-0.5)$ . Cela indiquerait donc que l'on est en fait en présence d'un mélange de phases  $0.5+0.55$ , avec  $x=0.55$  non-magnétique. La dépendance en  $T$  de la fraction non-magnétique permet d'éclairer la situation dans l'échantillon B (Fig. V.10(b)) : environ 16% de l'échantillon transite un peu mollement à la température de Néel de la phase  $x=0.5$ , puis 11% de plus transitent très mollement jusqu'à 20 K environ. Cet étalement de la transition à  $x=0.5$  est probablement lié à l'existence de nanodomains issus du mélange de phases, ce qui expliquerait également le profil gommé sur la Fig. V.10(a). Une analyse par diffraction X paraît confirmer la situation. Au final, ces mesures montrent que  $x=0.55$  est non-ordonné jusqu'à 5 K, mais nous n'avons pas pu obtenir de phase à  $x$  intermédiaire. Pour d'aussi faibles variations de  $x$ , une technique de sonde locale comme la  $\mu\text{SR}$  est clairement nécessaire pour détecter des problèmes de mélange de phases, ce qui jette un doute sur les études publiées de grandeurs macroscopiques dans des gammes presque continues de  $x$  (voir par exemple [169]).

### V.2.3 Effet local sur le cobalt et régime de mise en ordre

Faute de bien connaître les sites des muons, la  $\mu\text{SR}$  ne nous permet pas d'extraire d'informations précises sur l'ordre magnétique à  $x=0.5$  sans faire d'hypothèses lourdes. La RMN lève par contre toute ambiguïté. De plus, par sensibilité au gradient électrique, elle permet de suivre simultanément l'évolution des états de charge dans les plans Co. Cela va nous permettre de nous pencher sur l'explication régulièrement suggérée [19, 28, 29] pour les transitions magnétique ( $T_N \approx 86$  K) et métal-isolant ( $T_{MIT} \approx 48$  K) : sous l'effet de la

surstructure des plans Na, il y aurait séparation de charge avec mise en ordre des plans Co selon des rangées alternées de  $\text{Co}^{3+}$  non-magnétiques et de  $\text{Co}^{4+}$  magnétiques. Ces cobalts correspondraient respectivement à ceux proches des sodiums et à ceux plus éloignés, soit les deux sites cristallographiques du cobalt. Un tel ordre de charge permettrait notamment des corrélations antiferromagnétiques dans le plan sans qu'il y ait frustration, puisque sur des rangées de  $\text{Co}^{4+}$  non-contiguës [198–200]. Prédit par certains calculs [30, 198, 201], il pourrait refléter davantage la physique intrinsèque des plans  $\text{CoO}_2$  à  $n=1.5$  que l'effet de l'ordre Na [199]. Notons d'ores et déjà que ce scénario de séparation de charge avec mise en ordre n'explique pas clairement pourquoi les deux transitions seraient distantes de plus de 30 K avec  $T_{MIT} < T_N$ , et pourquoi elles auraient lieu bien plus bas que la température de mise en ordre des sodiums vers  $T=250$  K.

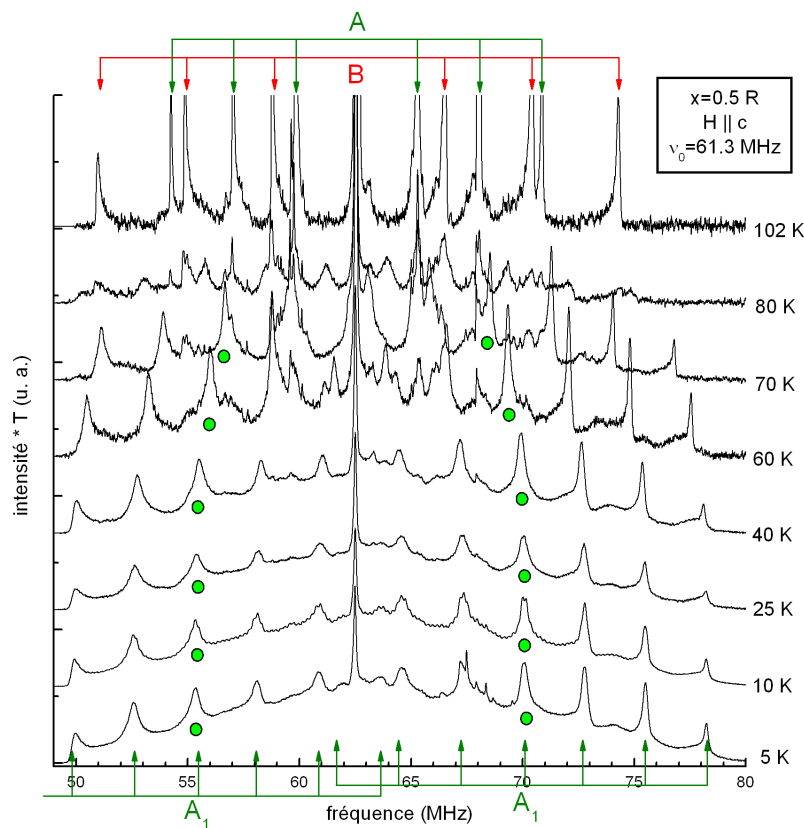


FIG. V.11 – Effet du passage des transitions sur le spectre RMN du cobalt dans  $x=0.5$  rhomboédrique. Les cercles indiquent la raie centrale éclatée en deux du site  $A_1$ .

D'après la  $\mu\text{SR}$ , au moins certains moments sont en interaction antiferromagnétique. Du point de vue de la RMN, cela implique donc que les moments magnétiques sur site perçus par certains des noyaux sondés exercent des champs hyperfins de signes opposés. On s'attend donc alors à un éclatement des raies correspondantes, selon un champ local  $\pm H_{\text{splitting}}$ .

La Fig. V.11 indique l'évolution du spectre du cobalt dans la phase rhomboédrique, dans la direction  $c$ , au passage des transitions. Nous rappelons la présence de deux sites

( $A_{1/2}$  et B) à  $T > T_N$  et renvoyons au Chap. IV pour l'analyse détaillée. Nous constatons dès  $T_N$  la perte du site B ( $\nu_Q = 4$  MHz), tandis que le site  $A_1$  ( $\nu_Q = 2.8$  MHz avec des satellites fins) est éclaté en deux par un champ interne  $\pm H_{splitting}$ , caractéristique de mises en ordre antiferromagnétiques. Les cercles sur la figure indiquent ainsi la position des deux raies centrales de  $A_1$ , dont on voit qu'elles nous permettent de suivre le paramètre d'ordre magnétique. Le site  $A_2$  ( $\nu_Q = 2.8$  MHz avec une surstructure quadrupolaire) ne voit par contre pas un tel effet, comme montré sur la Fig. V.12 pour les deux structures cristallines. Il est cependant bien intrinsèque puisque dans la phase rhomboédrique nous avons mesuré un élargissement en fonction de  $T$  suivant assez bien le paramètre d'ordre magnétique. Un tel élargissement est également mesuré pour les sites  $A_1$ .

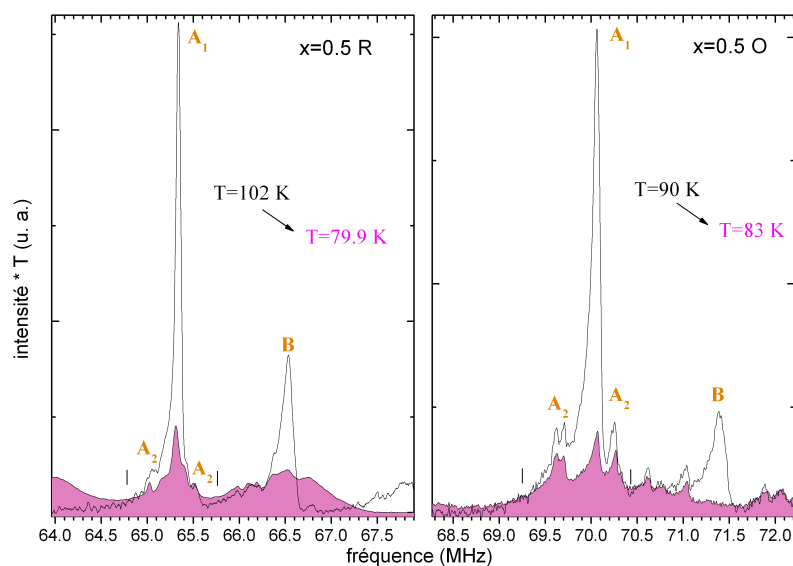


FIG. V.12 – Agrandissement de la région des premiers satellites ( $\nu_Q(A_{1/2}) = 2.8$  MHz et  $\nu_Q(B) = 4$  MHz) : effet du passage de la température de Néel dans les phases  $x = 0.5$  rhomboédrique (à gauche) et orthorhombique (à droite).

Nous pouvons d'ores et déjà commenter le scénario d'une mise en ordre de charge aux transitions. La Fig. V.13 présente ainsi la dépendance en  $T$  de la fréquence quadrupolaire électrique  $\nu_Q$  du site  $A_1$  et du champ interne en ce site ( $H_{splitting}$ ). Nous ne constatons aucun effet mesurable sur  $\nu_Q$  au passage des transitions. Or dans l'état paramagnétique, nous avons vu que tous les cobalts sont  $\approx 3.5+$  (cf Chap. IV). Une évolution vers des rangées  $3+/4+$  se traduirait donc par une variation de quelques dizaines de pourcents de la fréquence quadrupolaire électrique<sup>10</sup>. *Il n'y a donc pas de redistribution significative des charges, et la situation  $\approx 3.5+$  est conservée dans l'état gelé.* Par diffusion de neutrons, Williams *et al.* [118] obtiennent un résultat similaire : la géométrie des deux sites Co cristallographiques de la phase orthorhombique est très proche, et une estimation des charges formelles par une approche « bond valence sum » donnent des valences similaires pour les

<sup>10</sup>Le calcul précis par un modèle de charges ponctuelles est délicat du fait du non-remplissage de la couche de valence du cobalt.

deux sites à 10 et 300 K (au plus 0.1 d'écart de valence).

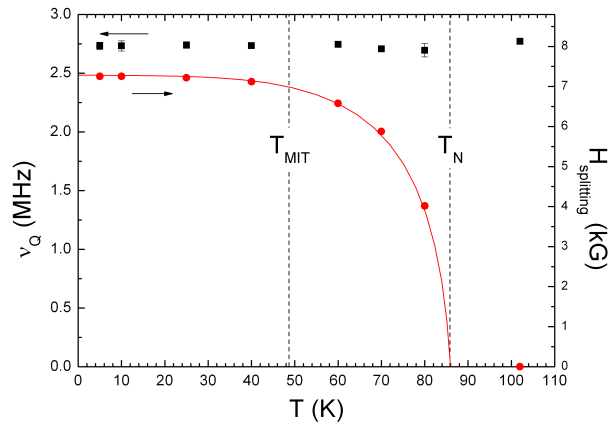


FIG. V.13 – Dépendance en  $T$ , dans  $x=0.5$  rhomboédrique, de la fréquence quadrupolaire électrique du site cobalt  $A_1$  et de la valeur du champ interne en ce site. La ligne continue est un guide visuel.

Intéressons-nous maintenant au type d'ordre magnétique. La  $\mu$ SR laisse entendre que cet ordre est complexe. Dans la direction  $c$ , la RMN montre que les sites  $A_1$  voient des moments de composante non-nulle selon  $c$ , alternés de site à site (éclatement à égalité vers les basses et hautes fréquences), et que les sites  $A_2$  ne portent pas de moment. S'agissant des sites B, leur disparition pourrait indiquer un étalement violent dû à des moments de composante variable selon  $c$ . Une dernière information nous est fournie par le déplacement RMN du cobalt (Fig. V.14), que nous mesurons pour  $A_1$  par suivi du point à mi-distance des composantes à  $\pm H_{splitting}$  d'une transition donnée, ce qui renseigne sur les variations du champ local hors éclatement. Pour le site  $A_1$ , nous constatons un effet réminescent du développement de l'ordre gelé, que nous attribuons donc à un « canting » dans le plan : la composante « intrinsèque » selon  $c$ , d'orientation alternée de site à site, est suppléée par une composante systématiquement dans le sens du champ appliqué donc certainement extrinsèque. Cet effet est curieusement absent dans la phase orthorhombique. La présence de ce « canting » impose que les moments des sites  $A_1$  ne soient pas strictement selon  $c$ . Aucun effet n'est constaté sur le site  $A_2$  ce qui compatible avec le fait qu'il ne porte pas de moment. La petite composante selon  $ab$  pour  $A_1$  pourrait provenir de petits termes transférés depuis les sites B. En effet, des mesures de Yokoi *et al.* [168] sur une gamme de champ appliqué plus étendue montrent que les sites B subissent un champ interne élevé, trois fois supérieur à  $H_{splitting}$ . Les sites B sont donc les plus magnétiques comme suggéré par l'étude de l'état paramagnétique, avec des moments essentiellement dans le plan, mais pas strictement sans quoi l'étalement selon  $c$  n'aurait pas lieu. Des mesures de susceptibilité macroscopique sont en accord avec de plus grands moments selon  $ab$  à  $T < T_N$  [168, 202].

Au final, nous aurions donc des moments principalement selon  $c$  pour les sites  $A_1$ , des moments essentiellement nuls pour les sites  $A_2$ , et des moments élevés principalement selon  $ab$  pour les sites B, avec un ordre analogue dans les structures orthorhombique et



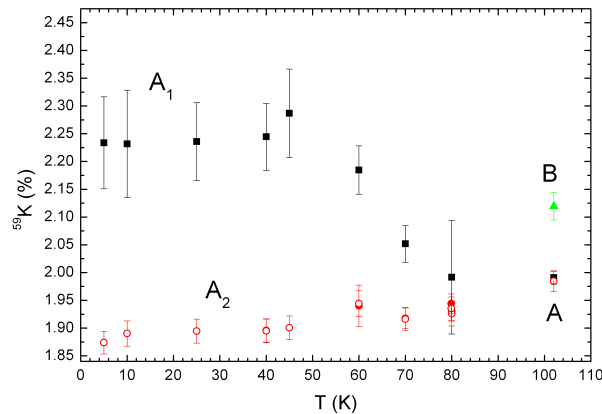


FIG. V.14 – Déplacement RMN du cobalt dans  $x=0.5$  rhomboédrique à basse température, pour  $H||c$ . Nous perdons le site B, tandis que le site  $A_2$  ne voit aucun effet. Le site  $A_1$  développe un « canting » sous l’effet du champ extérieur  $H \approx 6$  T.

rhomboédrique. À partir de la valeur à basse température de  $H_{splitting}$  et du couplage hyperfin de 178(14) kOe mesuré dans l’état paramagnétique selon  $c$  pour le site  $A_1$ , nous pouvons estimer que le moment sur ce site est de l’ordre de  $0.04 \mu_B$ , ce qui est la barre supérieure donnée par Gašparović *et al.* [202] (mesures par neutrons) et un peu éloigné de la valeur de  $0.11 \mu_B$  donnée par Yokoi *et al.* [168] (mesures par RMN et neutrons). S’agissant des sites B, la  $\mu$ SR nous indique un ordre de grandeur de  $0.3 \mu_B$ , proches des valeurs de  $0.34(3) \mu_B$  de Yokoi *et al.* et de  $0.26(2) \mu_B$  de Gašparović *et al.*

Notons que nous n’avons pas observé d’effet brutal aux transitions vers  $T=48$  et  $30$  K. Yokoi *et al.* [168] constatent par NQR un petit éclatement des raies du site  $A_1$  en dessous de  $48$  K (de l’ordre de quelques pourcents de  $H_{splitting}$ ), ce qui serait qualitativement compatible avec les effets de réorientation des moments suggérés par la  $\mu$ SR. Imai *et al.* [203] proposent que le système (plus spécialement le site A) présente des fluctuations de spin significatives jusqu’à  $48$  K, avec gel progressif en dessous jusque vers  $15$  K où le système est complètement gelé. Nos propres mesures laissent entendre une variété d’effets fins en fonction de la température, sur lesquels nous ne nous attardons pas.

## V.2.4 Informations complémentaires sur l’ordre à $x=0.5$

Une source supplémentaire d’informations pour décrire l’ordre est la RMN du sodium, sensible au magnétisme à travers des moments transférés. Étant situé entre les plans cobalts, le sodium est susceptible de nous renseigner sur le couplage interplan. De plus, dans les deux structures, le sodium ne voit pas les plans cobalts environnants de la même façon. Rappelons en effet que dans la structure orthorhombique il y a deux sites sodium (Na1 et Na2), tandis que dans la structure rhomboédrique il y a un seul site qui est Na1 vis-à-vis de l’un des plans adjacents et Na2 vis-à-vis de l’autre. Par conséquent, les sodiums des deux structures sondent différemment l’ordre des plans, ce qui fait que l’on obtient davantage d’informations.

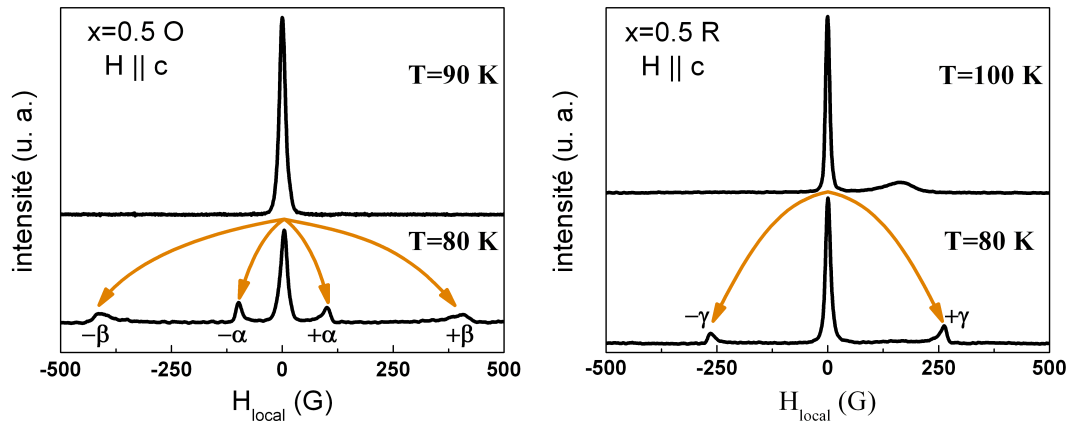


FIG. V.15 – Effet du passage de la température de Néel sur le spectre RMN du sodium dans les deux phases  $x=0.5$ .

La Fig. V.16 montre la raie centrale du sodium selon  $c$  dans les deux structures cristallographiques, au passage de la température de Néel. On constate un éclatement, affectant la moitié de la raie dans le cas orthorhombique (peu évident sur la figure par contraste de relaxation), avec 25% des sites voyant un champ  $\pm\alpha$  et 25% voyant un champ  $\pm\beta$ . Ces proportions confirment la commensurabilité de l'ordre, et sa relative simplicité. La proportion éclatée est comparable dans la phase rhomboédrique, avec un élargissement en fonction de  $T$  comparable pour les raies éclatée et non-éclatée qui appartiennent donc bien à la même phase. La dépendance en  $T$  des champs  $\alpha/\beta/\gamma$  est portée sur la Fig. V.16, qui montre l'absence d'effet à basse température, donc le fait que le sodium sonde de façon simple l'ordre. Remarquablement, le rapport  $\alpha/\beta$  est proche de 4, ce qui indique encore une commensurabilité simple.

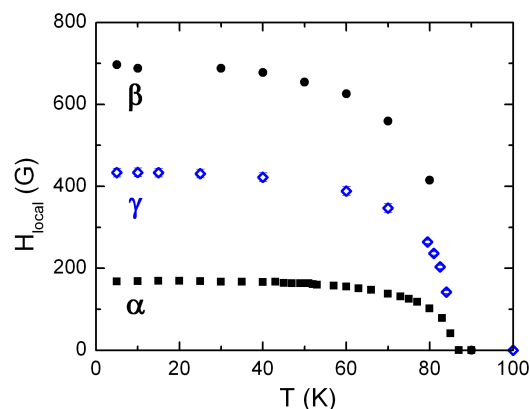


FIG. V.16 – Dépendance en température des champs locaux mesurés aux différents sites sodium.

### V.2.5 Anomalie basse-température à $x \neq 0.5$

Récemment, Shu *et al.* [46] ont mis en évidence, à  $x=0.5$ , une transition vers  $T=27$  K par mesures SQUID sous faible champ (100 G), et l'ont associée à une transition faiblement ferromagnétique. Tant par SQUID que par RMN, nous n'avons rien constaté de particulier à cette température, alors que la  $\mu$ SR indique l'existence d'une transition probablement liée à un réarrangement mineur des moments. Il semblerait donc que cette transition soit affectée par un champ appliqué trop élevé, puisqu'au contraire de la  $\mu$ SR, nos mesures par SQUID et RMN sont effectuées sous champ de un à plusieurs teslas.

De façon plus troublante, Shu *et al.* observent aussi cette transition pour  $x=0.55$ . De même, Wang *et al.* [204] observent une transition comparable vers 20–25 K par SQUID (toujours sous faible champ), également associée à un faible ferromagnétisme (dans le plan  $ab$ ), ainsi qu'une transition vers 77 K, proposée comme liée à celle à 86 K à  $x=0.5$ . La transition basse température marque également à  $x=0.55$  des maxima de résistivité et de magnétorésistance robustes en champ appliqué (plusieurs teslas) [204].

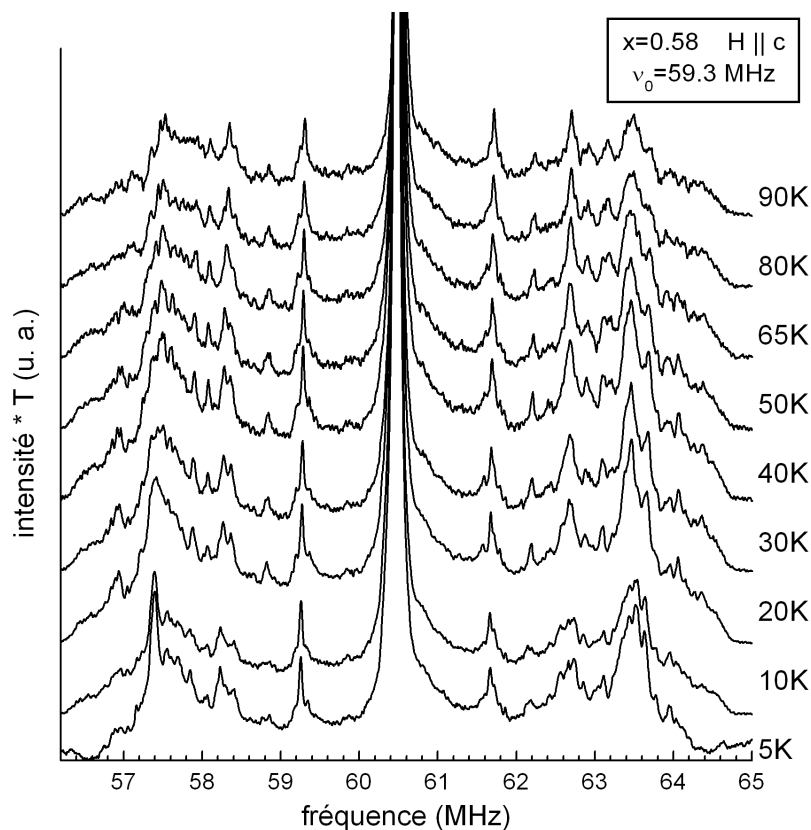


FIG. V.17 – Dépendance en température du spectre RMN du cobalt à  $x=0.58$ .

Ces résultats sont étonnants eu égard à l'absence de magnétisme à  $x=0.55$  montrée par nos mesures de  $\mu$ SR en champ nul ou très faible. Nous confirmons l'absence de toute transition magnétique par RMN du cobalt, comme montré sur la Fig. V.17 pour  $x=0.58$ , avec un résultat similaire à  $x=0.55$  et  $x=0.61$ . La bosse vue par SQUID à  $T \approx 40$  K pour

$x=0.61$  ne correspondant à aucune évolution du spectre RMN, il s'agit donc probablement d'une faible quantité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comme proposé, extrinsèque à la phase de cobaltate. Une mise en ordre type AF de grands moments dans le plan  $ab$  est au final à exclure pour  $x \neq 0.5$ , au contraire de ce qui est proposé à 77 K par Wang *et al.*. Par contre nous observons plusieurs effets à 27 K dans nos divers échantillons à  $x=0.55/0.58/0.61$ , sans qu'il y ait pour autant mise en ordre magnétique, avec par exemple des pics peu marqués d'intensité et de  $1/T_2$  de la raie centrale du sodium à  $x=0.61$  (non-montrés). Rappelons également le petit pic de  $1/T_1$  à  $x=0.58$  vu lors de l'analyse de la relaxation du sodium au Chap. IV. Cette transition serait donc sans rapport avec la mise en ordre magnétique à  $x=0.5$ , mais intrinsèque à toute cette région du diagramme de phase. En fort champ, elle serait entravée, se manifestant plutôt à travers les fluctuations de spin.

## V.3 Nature et origine du magnétisme ordonné

Au vu de nos mesures, nous pouvons discuter de la nature et du mécanisme d'apparition de l'ordre magnétique à  $x=0.5$ , et le comparer aux ordres observés dans les phases type Curie-Weiss à fort taux de sodium.

### V.3.1 Approche localisée

Une première approche à  $x=0.5$  consiste à considérer que, même sans ordre de charge marqué, l'ordre des sodiums fait apparaître une texture de spin ordonnée dans les plans Co. À partir de toutes les informations dont nous disposons, quelles structures magnétiques pouvons-nous envisager pour  $x=0.5$ ? Pour la structure orthorhombique, Yokoi *et al.* [168] ainsi que Gašparović *et al.* [202] proposent les ordres indiqués sur la Fig. V.18, commensurables comme requis. Les ordres de la Fig. V.18(a) sont compatibles avec les informations données par la RMN du cobalt, de même que celui de la Fig. V.18(b) s'il l'on fait abstraction de la non-détection des moments ordonnés selon  $c$  des cobalts moins magnétiques. Cependant, tous ces ordres présentent un couplage antiferromagnétique de plan à plan. Si tel était le cas, le moment transféré total sur chaque sodium serait nul, ce qui n'est clairement pas le cas d'après les mesures ci-dessus. Notons toutefois que le modèle de Gašparović *et al.* [202] tolère un débattement des moments de  $\pm 10^\circ$  hors du plan  $ab$  (en sus de  $\pm 30^\circ$  dans ce plan). Les modèles proposés pourraient donc au mieux constituer une approche « à l'ordre 0 » de l'ordre réel, avec l'absolue nécessité d'une description plus fine pour satisfaire aux conditions posées par le sodium.

S'agissant de la corrélation interplan, la similitude de nos résultats dans les structures orthorhombique et rhomboédrique laisse supposer que le couplage interplan joue un rôle mineur dans l'apparition (températures de transition) et la nature de l'ordre magnétique. Un résultat similaire a été obtenu par Watanabe *et al.* [205]. Quelle est l'implication du changement de structure sur le couplage interplan? En notant par exemple Na1/2 un sodium qui est Na1 par rapport à un plan Co et Na2 par rapport à l'autre (cas des sodiums dans la phase rhomboédrique), nous passons de chemins de super-échange Co–O–Na1/1–O–Co et Co–O–Na2/2–O–Co dans la phase orthorhombique à des chemins tous Co–O–Na1/2–O–Co dans la phase rhomboédrique (unique site Na cristallographique). Nous supposons

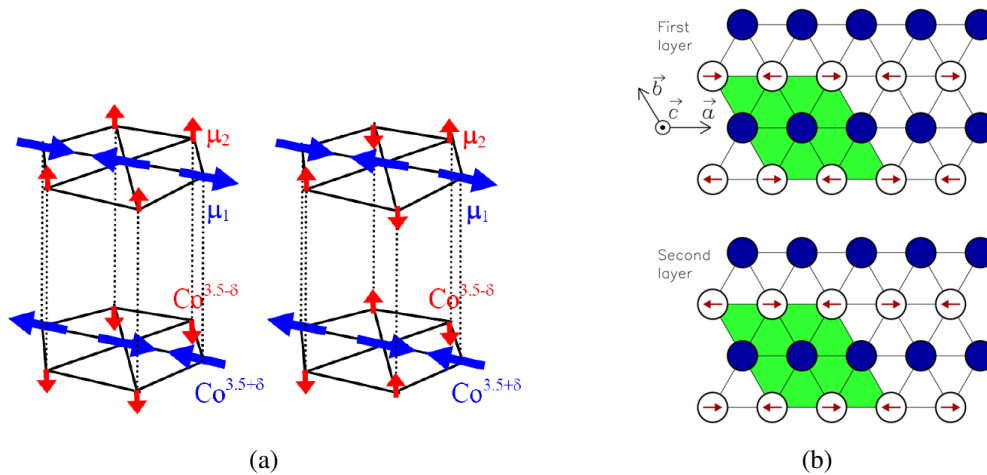


FIG. V.18 – Structures proposées pour l'ordre magnétique : (a) Yokoi *et al.* [168] (b) Gašparović *et al.* [202], avec une alternance de rangées magnétiquement ordonnées (les sites avec flèches) et désordonnées (les sites sans flèches).

que le super-échange passe essentiellement par l'orbitale  $2s$  du sodium<sup>11</sup>, isotrope, donc nous proposons que le seul critère à prendre en compte dans l'évaluation d'un chemin de super-échange soit les deux angles de liaison Co–O–Na intervenant. Les divers angles de liaison Co–O–Na1 et Co–O–Na2 sont très proches dans les deux structures, et les valeurs arrondies sont données sur la Fig. V.19, avec la multiplicité de chaque chemin. Nous avons ainsi quatre chemins différents, soit a priori quatre couplages hyperfins que nous ignorons, intervenant avec des multiplicités différentes. Il est donc improbable que les chemins complets des deux structures («  $79^\circ+79^\circ$  »/«  $79^\circ+132^\circ$  »/«  $132^\circ+132^\circ$  »/«  $95^\circ+95^\circ$  »/... dans la phase orthorhombique et «  $79^\circ+95^\circ$  »/«  $79^\circ+163^\circ$  »/... dans la phase rhomboédrique) se substituent les uns les autres<sup>12</sup>. Nous nous attendrions donc à ce que le couplage interplan, ramené par simplicité à une unique constante de couplage  $J'$ , soit différent, ce que ne semble pas refléter les températures de transition. Cependant, d'après Yasuda *et al.* [207] et pour un système quasi 2D, la température de Néel a une dépendance faible en  $J'/J$  ( $J$  étant le couplage intraplan) :  $T_N \propto (b - \ln(J'/J))$  avec  $b=2.43$  pour  $S=1/2$ . Ainsi, partant des cas  $J'/J=1/0.1/0.01$ , une chute de 20% de ce rapport entraîne des baisses respectives de 9/5/3% de  $T_N$ . Les  $T_N$  très proches entre structures orthorhombique et rhomboédrique s'expliquent donc si  $J'/J$  est inférieur à 0.1. Au contraire, un cas de grande diminution de  $J'$  est donné par Watanabe *et al.* [205], qui montrent la présence de transitions (semblables à celles de Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>) à 60 et 20 K dans K<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> orthorhombique, structuralement quasi-identique mais où l'espacement des plans CoO<sub>2</sub> est sensiblement accru par le potassium.

Par ajustement selon un modèle Heisenberg de la dispersion des ondes de spin mesurée par diffusion de neutrons à  $x=0.87$ , Bayrakci *et al.* [57] ont mesuré des couplages  $J=-4.5(3)$  meV et  $J'=3.3(3)$  meV, ce qui est étonnant vu la bidimensionnalité structurale du système. Un résultat analogue est obtenu par Helme *et al.* [196] à  $x=0.75$ . Bayrakci *et al.*

<sup>11</sup>Notons tout de même que Johannes *et al.* [206] suggèrent la prise en compte de l'hybridation  $s-p$ .

<sup>12</sup>Notons que l'analyse fine devrait aussi prendre en compte un terme de saut direct O–O interplan non-nul, comme avancé par Johannes *et al.* [206].

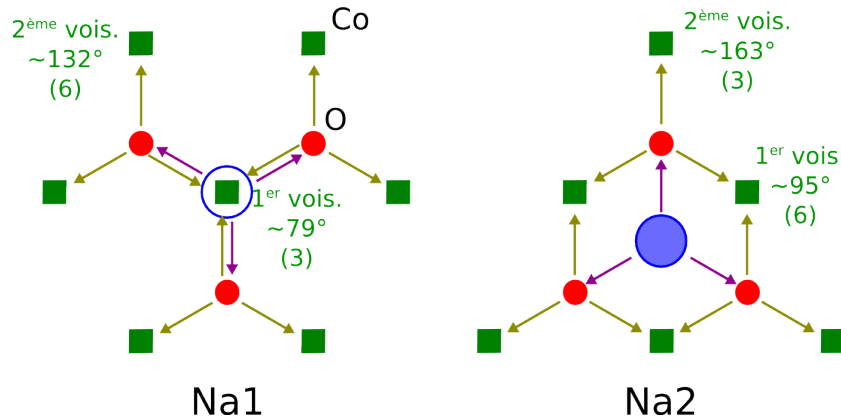


FIG. V.19 – Géométrie des chemins Co–O–Na pour les sodiums type Na1 et Na2, avec les angles de liaison correspondants et la multiplicité entre parenthèses.

proposent que la dilution des spins  $S=1/2$  provoque la chute de  $J$ , sans affecter autant  $J'$ . Ces valeurs proches de  $J$  et  $J'$  paraissent cependant improbables si on les extrapole à  $x=0.5$ , puisqu'il faudrait alors que  $J'$  ne varie que de 7% entre les deux structures pour que  $T_N$  varie de 3%. Une source d'erreur est que la modélisation employée dans l'analyse de la dispersion ne prend pas en compte la multiplicité des chemins de couplage interplans, explication retenue par Johannes *et al.* [206] dont le calcul montre le caractère plutôt 2D de l'échange. Mais surtout, de même que dans les modèles de la Fig. V.18, l'approche retenue suppose un magnétisme très localisé, peu naturel compte tenu du caractère métallique, et que ne paraissent pas avaliser les faibles valeurs de moments mesurés dans les différentes phases (cf. sections précédentes). Enfin, à  $x=0.5$ , ces approches localisées ne sont pas à même d'expliquer la transition métal-isolant à  $T < T_N$  avec le maintien de petites poches de porteurs [208], ni le changement de signe du coefficient de Hall  $R_H$  vers  $T_N$  [29]. Il faudrait donc plutôt aller vers une description itinérante.

### V.3.2 Emboîtement et ondes de densité

Même en l'absence d'effet dans l'espace direct, les plans Na jouent certainement un rôle dans le magnétisme à  $x=0.5$ . Ainsi, un lien définitif entre ordre Na et ordre magnétique est donné par des mesures de diffusion de neutrons [202] : l'analyse des effets du maillage montre la corrélation des intensités des pics relatifs aux deux ordres. Nous savons qu'un ordre de charge est à rejeter, mais un autre scénario est à envisager d'après la Fig. V.20 :

- Si nous considérons la maille losange correspondant aux cobalts seuls (supposés équivalents), nous obtenons à droite pour zone de Brillouin le grand hexagone, qui ne coupe pas du tout la surface de Fermi  $\mathcal{S}_F$  [44, 209].
- Par contre, si nous tenons compte de la surstructure introduite par les sodiums (maille 2D rectangulaire), alors la zone de Brillouin est un rectangle coupant  $\mathcal{S}_F$ . Une reconstruction est alors possible, par emboîtement selon les vecteurs suggérés (flèches en trait épais). Notons que le vecteur réel devrait être commensurable, compte tenu de nos observations par  $\mu$ SR et RMN, ce qui est assez bien vérifié par  $\mathbf{Q}_1 \approx (2/3; 1/3)$ . Emboîtant de larges zones, ce dernier serait susceptible d'agir à température élevée.



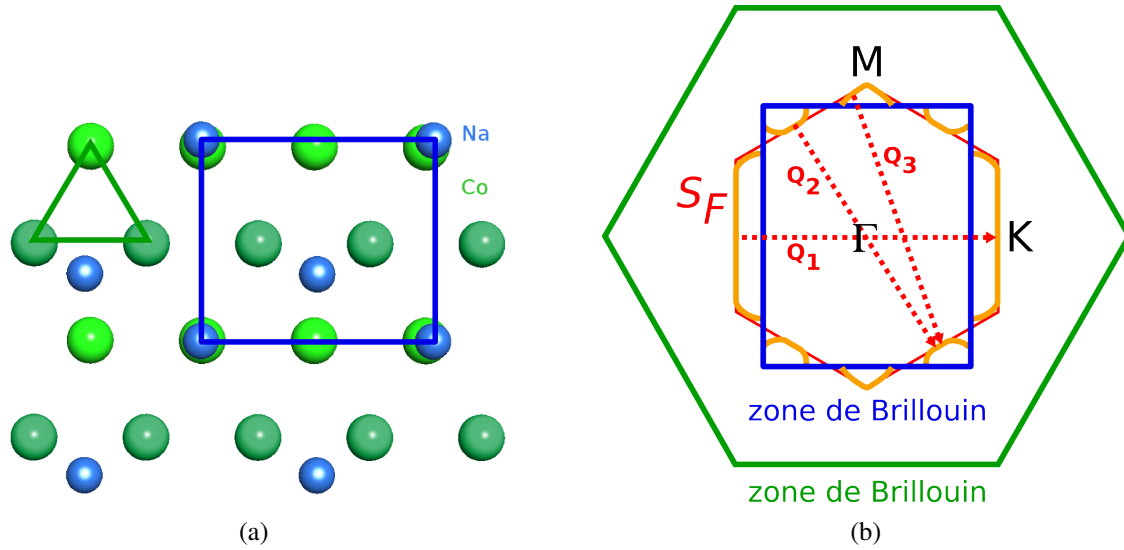


FIG. V.20 – (a) Surstructure du sodium à  $x=0.5$  et (b) conséquences sur la zone de Brillouin en terme d’emboîtement.

Nous pourrions donc envisager d’abord l’apparition d’une onde de densité de spin [210], correspondant à l’état gelé, a priori selon le vecteur d’emboîtement maximal  $Q_1$ . Dans ce cas on s’attendrait à des moments faibles, comme constaté expérimentalement. Une telle reconstruction de  $S_F$  pourrait par ailleurs provoquer un changement de signe des porteurs, ce qui expliquerait le changement de signe du coefficient de Hall près de  $T_N$  [29]. À plus basse température, une autre onde de densité (charge ou spin) apparaîtrait par emboîtement de poches issues de la première reconstruction. Cela aboutirait alors à la suppression d’une large part de  $S_F$  d’où la remontée significative de la résistivité mesurée [29], et éventuellement à un réarrangement de l’ordre magnétique (léger puisqu’une portion moindre de  $S_F$  serait affectée par la seconde transition). Notons qu’il a déjà été constaté la présence d’ondes de densités de charge successives, du fait de la reconstruction de  $S_F$ , dans  $NbSe_3$  (1D) et dans des bronzes de tungstène (2D), avec également le changement de signe de  $R_H$  à une transition [211–213]. Par contre, s’agissant de la dernière transition observée ici vers  $T=25-30$  K, sa présence apparente pour  $x=0.5-0.61$  (cf. plus haut) suggère qu’elle ait une origine différente, avec néanmoins un accroissement de pente de la résistivité à basse température [19, 29, 209].

D’autres éléments expérimentaux vont dans le sens d’une ouverture de gap partiel. Par des mesures d’ARPES, Qian *et al.* [209] ont mis en évidence une ouverture partielle de gap dans  $K_{0.5}CoO_2$ , comme montré sur la Fig. V.21. Elle serait plus prononcée selon  $\Gamma \leftrightarrow K$  que selon  $\Gamma \leftrightarrow M$ , variant entre 6 et 11 meV. Seule la bande  $a_{1g}$  (la poche centrale, seule au niveau de Fermi d’après l’ARPES) serait affectée. L’ouverture de gap près de 200 K en dessous de la température de mise en ordre des sodiums est expliquée par la nécessité d’une cohérence suffisante des quasiparticules. Par ailleurs, Balicas *et al.* [208] ont montré par mesure des oscillations Shubnikov-de Haas que la surface de Fermi subit une très forte suppression en dessous de la température de transition métal-isolant, mais qu’il reste quand



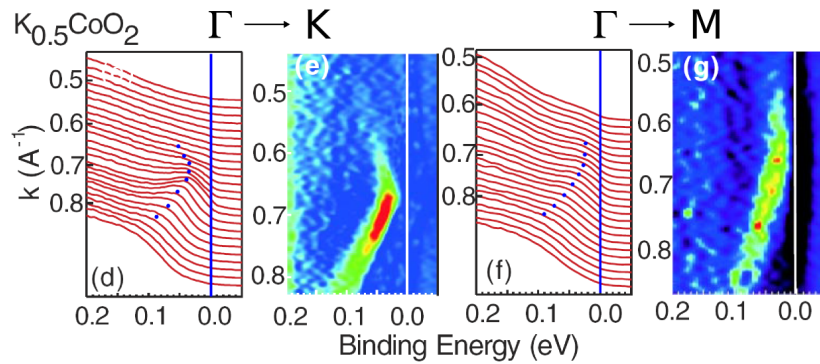


FIG. V.21 – Ouverture partiel de gap dans  $K_{0.5}CoO_2$ , mesuré à  $T=20$  K (d'après Qian *et al.* [209]).

même l'équivalent de 1% de l'aire de la zone de Brillouin orthorhombique. Cette valeur cadre d'ailleurs bien avec l'augmentation d'environ deux ordres de grandeur du coefficient de Hall dans cette gamme de température [29]. De plus, leurs mesures d'oscillations angulaires de la magnétorésistance (AMRO) indiquent que la surface de Fermi présente une symétrie deux aux basses températures, ce qui est la symétrie des plans Na et révèle donc leur rôle probable. Les mesures de spectroscopie infrarouge [45, 214, 215] s'accordent sur la présence d'un gap de 12–18 meV à  $T < T_{MIT}$ , compatible avec une modulation de charge peu marquée dans l'état isolant. Enfin, la diffusion inélastique de neutrons [216] mesure des excitations très caractéristiques d'un magnétisme itinérant. Par contre, la géométrie réelle de l'emboîtement demeure une énigme, puisque les vecteurs proposés ne sont pas compatibles avec les mesures de diffusion de neutrons donnant les ordres de la Fig. V.18 [168, 202].

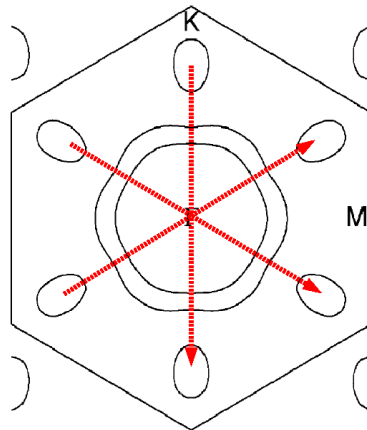


FIG. V.22 – Surface de Fermi à  $x=0.5$  calculée par LDA par Singh [38], avec des vecteurs d'emboîtement possibles.

Le scénario du nesting a été très tôt envisagé afin d'expliquer la supraconductivité de la phase hydratée [82, 83], mais en invoquant un emboîtement des poches  $e'_g$  prédites par LDA par Singh [38] (cf. Fig. V.22). Des travaux de Zhou et Wang [200], plus spécifiques

aux transitions de  $x=0.5$ , proposent qu'à  $T > T_N$  l'ordre des sodiums induise un ordre de charge très faible (1.6% de différenciation) des plans Co, sans ouverture de gap, comme indiqué en haut de la Fig. V.23(a). Puis à  $T = T_N$ , le système est stabilisé par une mise en ordre antiferromagnétique sans modification marquée du faible ordre de charge (cf. Fig. V.23(b)). La zone de Brillouin magnétique correspondante (hexagonale) est en excellent recouvrement avec  $\mathcal{S}_F$ , et il se produit une ouverture de gap importante mais incomplète du fait de zéros dans le facteur de structure magnétique. Puis à température plus basse, une nouvelle stabilisation a lieu avec réarrangement de l'ordre. Cela correspond cette fois à un facteur de structure magnétique qui permet une ouverture de gap presque complète. Notons qu'à  $T=0$ , la séparation de charge atteindrait 11% (cf. Fig. V.23(b)), ce qui demeure assez compatible avec nos résultats de RMN. La planéité de l'ordre proposé n'est pas compatible avec la RMN, mais c'est une contrainte (spins collinéaires) imposée par l'approche de Gutzwiller employée : une composante selon  $c$  n'est en fait pas interdite et il y a donc compatibilité avec nos résultats.

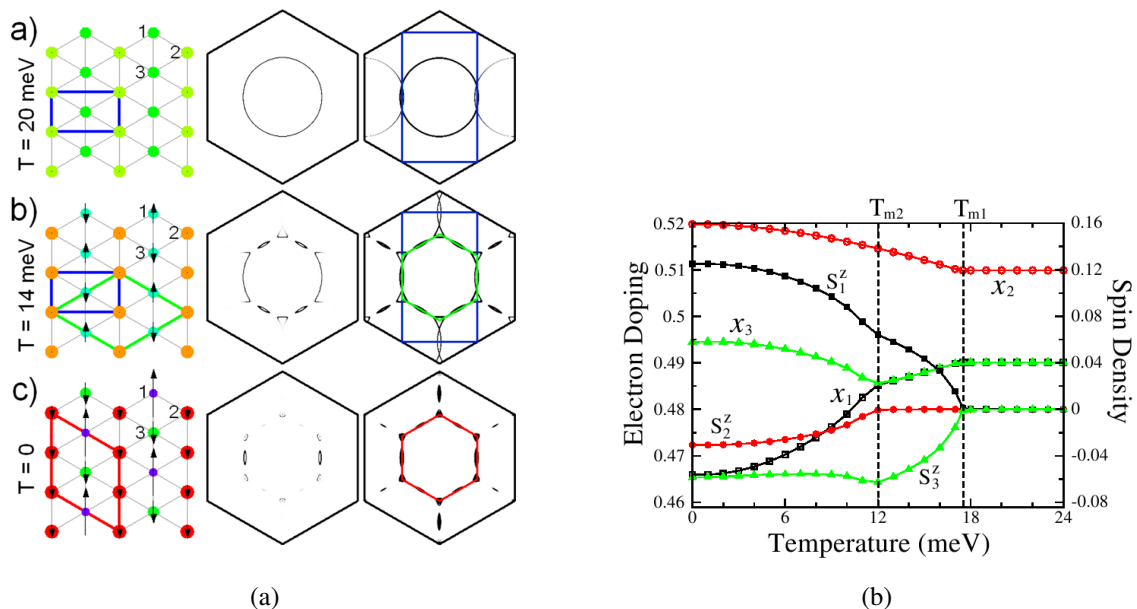


FIG. V.23 – D'après Zhou et Wang [200] : (a) Évolution en température de l'ordre calculé dans les plans cobalt (première colonne), avec les effets en terme d'ouverture de gap sur la surface de Fermi (deuxième colonne). La dernière colonne indique les repliements de bande aux limites de zone correspondant à l'ordre calculé. (b) Évolution en  $T$  des dopages et des densités de spin aux sites de la figure (a), avec  $T_{m1/2}$  pour marquer les deux transitions.

Enfin, s'agissant des phases à  $x=0.55-0.61$ , l'absence de magnétisme peut s'expliquer dans ce schéma par la perte de la condition d'emboîtement. Cependant une explication simple dans l'espace direct est peut-être à retenir : la présence de bandes de sodium supplémentaires (cf. Chap.IV) pourrait empêcher le développement de l'ordre dans le plan en le restreignant à des bandes trop minces selon l'axe de modulation  $b$ .

### V.3.3 Extension à $x$ élevé

Il est naturel de chercher à déterminer si les éléments établis à  $x=0.5$  peuvent nous éclairer sur le magnétisme ordonné à fort taux de sodium. Nous avons montré à  $x=0.5$  l'absence d'ordre de charge tant au dessus qu'en dessous de  $T_N$ . Williams *et al.* [118] montrent par ailleurs par diffusion de neutrons l'absence de tout effet structural significatif (abaissement de symétrie) entre 300 et 10 K. Ces résultats et les autres déjà mentionnés plus haut établissent à  $x=0.5$  l'absence de couplages significatifs entre degré de liberté de spin d'une part, et degrés de liberté de charge et orbitaire d'autre part. Il n'est cependant pas dit qu'un ordre de charge n'intervienne pas à plus fort  $x$ . Par des mesures de conductivité optique, Bernhard *et al.* [113] proposent ainsi qu'un ordre de charge  $\text{Co}^{3+}(S=1)/\text{Co}^{4+}(S=1/2)$  type Kagomé (magnétopolarons, cf. section IV.2.4.2) apparaisse pour  $x=0.87$  vers 280 K, avec une mise en ordre à longue distance à basse température de ces magnétopolarons. Les  $\text{Co}^{3+}$ , formant le réseau Kagomé, pourraient être frustrés donc participer à l'ordre seulement comme médiateur de l'interaction entre  $\text{Co}^{4+}$ , ce qui notons-le devrait favoriser  $J$  grand devant  $J'$ . Quoi qu'il en soit, ce type d'interprétation à partir de textures de spin tend à nous ramener vers une image localisée. C'est également dans cette image que se construisent les ordres antiferromagnétiques type A proposés à  $x=0.75$  et  $0.87$ , de même qu'est faite l'analyse des mesures de dispersion déjà évoquées et qui amènent à  $J \approx J'^{13}$ .

Pourtant les moments dans ces phases sont tout aussi faibles qu'à  $x=0.5$  (cf. Sec. V.1.2 et les fréquences de précession similaires en  $\mu\text{SR}$ ), donc sensiblement inférieurs aux valeurs attendues pour des spins localisés  $S=1/2$  ou  $1$ , et ces phases sont nettement métalliques. Il est donc probablement raisonnable de considérer une description itinérante. Sachant que ces phases présentent un ordre structural des plans Na, une reconstruction de la surface de Fermi est à nouveau à envisager. Cela pourrait expliquer la non-monotonie en  $x$  des températures de Néel. À  $x=0.75$ , Sales *et al.* [50] ont mesuré des comportements en chaleur spécifique, résistivité, magnétorésistance et pouvoir thermoélectrique qui sont incompatibles avec des moments locaux gelés et indiquent la présence d'une onde de densité de spin avec ouverture partielle de gap. L'axe facile serait selon  $c$  d'où la description localisée AF-A. Wooldridge *et al.* [219] observent une forte diminution du coefficient de chaleur spécifique électronique en passant des phases Curie-Weiss non-ordonnées ( $x \approx 0.7$ ) vers la phase ordonnée  $x=0.75$ , évolution dont ils suggèrent qu'elle puisse être la résultante de l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi. Ils émettent cependant un doute quant à la présence d'une onde de densité de spin, dans la mesure où  $T_N$  à  $x=0.75$  croît sous pression [219, 220]. Cela va à l'inverse du résultat dans les matériaux de basse dimensionnalité comme par exemple les composés 2D type  $(\text{ET})_2\text{X}$  [221]. Une explication possible serait que l'on part ici d'un nesting déjà très imparfait, d'où un effet peu prédictible lorsqu'une pression est appliquée. Mais c'est aussi tout simplement compatible avec un renforcement du couplage interplan dans une image localisée, d'où peut-être la nécessité d'une image mêlant les caractères itinérant et localisé [220].

<sup>13</sup>Notons tout de même que cette égalité pourrait peut-être être obtenue dans une description itinérante : une approche théorique de Merino *et al.* [217] suggère que le ferromagnétisme des plans à  $x=0.75$  et  $0.87$  soit de type Nagaoka [218], d'où une interaction effective dans le plan plus faible qu'attendue.

Dans le cadre d'une revue des phases Curie-Weiss présentant un ordre magnétique gelé à basse température, nous revenons sur les principales caractéristiques de ces ordres : commensurabilité et faible valeur des moments. Nous mettons en particulier en évidence des phases jusqu'ici inconnues avec  $T_N=9/16/30$  K, dont nous faisons une première caractérisation, et dont l'existence renforce l'absence de corrélation claire entre dopage et  $T_N$ .

Pour  $x=0.5$ , nous établissons par  $\mu$ SR le caractère similaire de l'ordre dans les structures orthorhombique et rhomboédrique, tandis qu'aucun magnétisme n'est détecté à  $x=0.55$ . Ce résultat est vérifié par RMN du cobalt, qui établit l'absence de magnétisme gelé pour  $x \neq 0.5$ . Grâce à sa sensibilité au gradient de champ électrique, la RMN montre à  $x=0.5$  que les états de valence du cobalt sont inchangés aux transitions magnétique et métal-isolant, c'est-à-dire que les valences  $\approx 3.5+$  de l'état paramagnétique sont essentiellement conservées, par opposition à l'ordre de charge  $3+/4+$  usuellement proposé.

La conjugaison de la RMN du cobalt et du sodium dans les deux structures à  $x=0.5$  permet d'établir la présence de 50% de cobalts très magnétiques et de 50% moins magnétiques, avec des contraintes sur l'ordre. En particulier, les modèles localisés déjà proposés sont insatisfaisants en l'état. Il est montré qu'une approche itinérante centrée autour d'ondes de densité successives, issues d'emboîtements de la surface de Fermi, est plus en accord avec l'expérience. L'extension de cette approche vers les forts taux de sodium est suggérée sur la base de similitudes entre ces deux régions du diagramme de phase, en particulier les faibles valeurs de moments.

# Conclusion

Du fait de la jeunesse de l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des cobaltates, c'est largement pendant cette thèse et la période qui l'a précédé que sont apparus les problèmes les plus pertinents. C'est ainsi qu'ont été dégagées les questions des états de charge et de spin du cobalt, de la nature des corrélations magnétiques et de l'importance de la structure des plans sodium sur ces deux points. Notre situation de départ, tel que résumée par Foo *et al.* [29], était qu'à  $x < 0.5$  les phases soient de type Pauli peu corrélées et qu'à  $x > 0.5$  elles soient de type Curie-Weiss, bien plus corrélées magnétiquement. La variation du taux  $x$  de sodium était assimilée à une proportion correspondante  $(1-x)$  de cobalts 4+ magnétiques. Nous avons donc concentré nos efforts sur un ensemble de compositions permettant une approche globale des questions ci-dessus. Une difficulté récurrente de cette étude a été la tendance aux mélanges de phases et aux phases parasites de ces matériaux fragiles et délicats à synthétiser et doper, justifiant l'utilisation des techniques de sonde locale que sont la  $\mu$ SR et la RMN.

---

Dans la phase  $x=1$ , nous montrons l'absence de tout magnétisme (Chap. III), c'est-à-dire que la RMN du sodium indique une susceptibilité de spin électronique très proche de zéro. Les cobalts sont donc tous bien 3+ bas-spin  $S=0$  comme attendu dans la description simple et localisée des états électroniques. Cette phase valide donc la limite isolant de bande du diagramme de phase, et rend d'autant plus surprenant le magnétisme marqué des phases voisines  $x \approx 0.8$ . Par RMN du cobalt, nous confirmons cet état et caractérisons son déplacement orbitalaire, ce qui facilite son identification dans d'autres phases. Enfin, par analyse des gradients de champ électrique mesurés, le caractère clairement covalent de ces matériaux est confirmé.

En dopant en trous depuis  $x=1$ , on passe dans le domaine Curie-Weiss ( $0.67 \leq x \leq 0.87$ ), où les fluctuations électroniques sont ferromagnétiques et où au moins deux types de sites cobalt sont présents, différenciés par leur magnétisme faible ou fort. Nous montrons par mesures d'aimantation un comportement en cloche de la constante et de la température de Curie (Chap. IV), pouvant guider l'interprétation du magnétisme anormalement élevé de cette zone. Plusieurs de ces phases Curie-Weiss s'ordonnent magnétiquement à basse température, et nous mettons en évidence des phases ordonnées inconnues jusqu'ici, qui renforcent l'absence de lien clair entre dopage et température de Néel (Chap. V). La caractérisation par  $\mu$ SR révèle un magnétisme toujours commensurable, avec des moments faibles a priori incompatibles avec un simple modèle localisé et laissant supposer une description itinérante, les mises en ordre pouvant peut-être être liées à des reconstructions ou

emboîtements de la surface de Fermi.

En réduisant encore  $x$ , il se produit à  $x \approx 0.6$  un changement assez brutal de régime de corrélations (Chap. IV), puisque la susceptibilité de spin passe d'un comportement Curie-Weiss à un comportement bien moins dépendant en température, et croît avec la température jusqu'à un maximum à  $T=T_S$  où elle semble retrouver un comportement Curie-Weiss, au moins pour  $0.5 \leq x \leq 0.61$ . Ce maximum qui croît quand  $x$  décroît révèle un gel progressif des excitations de basse énergie rappelant le comportement pseudogap dans les cuprates sous-dopés. Nous montrons parallèlement qu'au moins à basse température les fluctuations de spin sont principalement non-ferromagnétiques. Concernant les états du cobalt responsables de ces comportements, la RMN établit pour la structure ordonnée et commensurable de référence  $x=0.5$  la présence de deux états similaires de valence  $\approx 3.5+$ , malgré l'ordre des sodiums qui tendrait à favoriser une séparation  $3+/4+$ . Ces états paraissent préservés pour  $x=0.55-0.61$ , avec en plus l'apparition de sites  $\text{Co}^{3+}$  peu magnétiques dont le nombre croît avec  $x$ . Ces nouveaux sites s'expliquent par une modulation incommensurable spécifique des plans Na, suggérée par les mesures structurales et bien identifiée par RMN. L'analyse comparée des sites cobalt de la région  $x=0.5-0.67$  fait apparaître la similitude entre cobalts d'une part  $3+$  peu magnétiques, d'autre part  $3.5+$  plus magnétiques, de part et d'autre du seuil  $x \approx 0.6$  entre régimes de corrélations. Seule la phase  $x=0.5$  s'ordonne à basse température (Chap. V), et la RMN montre la conservation des états Co quasi-homogènes détectés dans l'état paramagnétique, y compris au passage de la transition métal-isolant. Cela invalide le scénario souvent proposé d'un ordre de charge  $3+/4+$ . Les contraintes sur l'ordre imposées par la RMN font que les modèles localisés déjà proposés sont partiellement inadéquats. Les valeurs de moments, à nouveau faibles, plaident pour une approche itinérante. En particulier, l'ordre des plans Na serait susceptible de provoquer une reconstruction de la surface de Fermi avec développement d'ondes de densité successives.

---

À la lumière de ces résultats et d'autres auxquels nous avons fait référence au fil de ce mémoire, nous sommes amenés à proposer (Fig. CC.1) un nouveau diagramme de phase en lieu et place du diagramme de phase « canonique » de Foo *et al.* [29]. En partant du haut, ce diagramme décrit successivement les corrélations, les états du cobalt et les états ordonnés (magnétisme et supraconduction).

Plusieurs nouvelles questions sont donc soulevées par cette étude :

- L'origine des corrélations magnétiques et leur évolution en fonction du dopage sont plus subtiles qu'on pouvait le penser. Non seulement le changement de régime à  $x \approx 0.6$  mais aussi la présence du maximum de susceptibilité à  $T=T_S$  ouvrent la voie à de nouvelles interprétations. Expérimentalement, l'étude par RMN est parfois entravée à haute température par la diffusion ionique du sodium, si bien qu'une autre approche est nécessaire. Une étude par diffusion inélastique de neutrons de  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  permettrait de déterminer la structure exacte des corrélations et d'éclaircir ainsi leur origine.
- Bien que des corrélations entre ordre structural des plans Na et ordre de charge des plans Co soient connues, ce lien est là encore plus subtil que prévu, comme nous

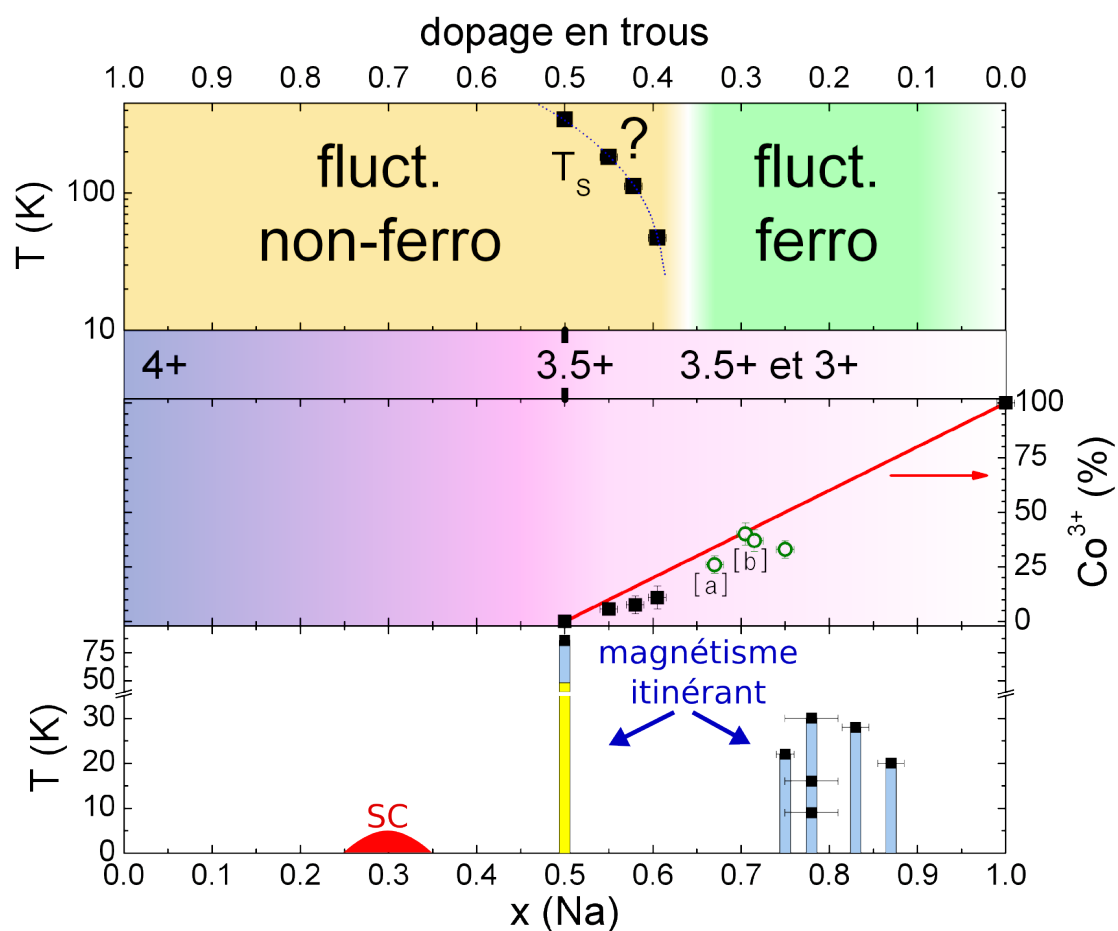


FIG. CC.1 – Nouveau diagramme de phase proposé : **(haut)** corrélations magnétiques et température  $T_S$  de maximum de  $\chi_{spin}$ , **(milieu)** états du cobalt avec la fraction de  $\text{Co}^{3+}$  (a,b : [36, 166]), **(bas)** états magnétiquement ordonnés et supraconducteur, plus la transition métal-isolant à  $T_{MIT}=48$  K pour  $x=0.5$ . Les trois nouvelles phases à  $x \approx 0.78$  sont superposées faute de caractérisation suffisante.



l'avons montré par exemple à  $x=0.5$ . Le dopage est en tout cas bien moins inhomogène que supposé initialement, si bien que l'étude de l'ordre dans les plans Co s'oriente peut-être vers des effets plus fins, notamment orbitaux. Par une détermination fiable de l'ordre spatial des sodiums à fort taux de sodium, on pourra espérer comprendre les différents sites cobalt que nous avons observés, ce qui devrait ouvrir la voie à des approches théoriques plus réalistes.

- Bien que la nature itinérante du magnétisme ordonné à  $x=0.5$  soit bien cernée, l'extension de ce résultat pour expliquer les ordres observés à fort taux de sodium requiert des caractérisations plus poussées, en particulier par diffusion de neutrons. Idéalement, l'étude par rayons X pourrait également permettre une mise en évidence d'ondes de densité dans ces phases. L'ouverture de gap partielle pour  $x=0.5$  est un premier indice fort de l'origine du magnétisme, et une étude systématique en fonction de la température de l'évolution de la surface de Fermi des phases ordonnées magnétiquement serait là aussi riche en enseignements. Cependant, si tel que supposé à  $x=0.5$  l'ordre Na devait être décisif, la connaissance des ordres structuraux du sodium serait ici aussi un nécessaire préalable.
- S'agissant de la phase supraconductrice, la question même d'un mécanisme conventionnel ou exotique n'est pas complètement tranchée. Si ce mécanisme est bien exotique, comme semble le suggérer la nature du gap, le lien éventuel avec les corrélations magnétiques demeure peu clair, comme le reflètent les résultats controversés sur l'état des paires. Le degré de similitude avec les cuprates à haute température critique est également inconnu. Récemment, il a été suggéré des liens étroits entre magnétisme ordonné et supraconductivité [222], voire une compétition dans la région  $x \approx 0.4$  [223, 224], avec peut-être à la clé une description plus unifiée du diagramme de phase. Comprendre l'origine de cette supraconductivité reste donc un problème ouvert.

Comme nous l'avons montré dans ce manuscrit, en dépit des difficultés expérimentales inhérentes à cette famille de matériaux, l'étude des cobaltates de sodium a rapidement progressé depuis la découverte de la phase supraconductrice. Alors qu'en 2004 le diagramme de phase était très sommairement caractérisé, la nature des corrélations et des états du cobalt commence à être bien déterminée grâce à nos mesures et à celles menées parallèlement par de nombreux autres groupes, avec des axes d'étude aujourd'hui bien définis. Une avancée particulièrement importante a été l'amélioration de la qualité de synthèse et de caractérisation, et la stabilisation de nouvelles phases.

En l'état actuel des connaissances sur le diagramme de phase, il est aujourd'hui possible de se tourner vers les problèmes physiques plus fondamentaux évoqués ci-dessus. En particulier, il devrait maintenant être possible de tenter des comparaisons plus poussées avec les supraconducteurs à haute température critique, mais aussi avec d'autres systèmes fortement corrélés tels les conducteurs organiques ou les systèmes géométriquement frustrés, sur la base des emprunts que les cobaltates paraissent susceptibles de faire aux uns et aux autres. Le diagramme de phase et la physique des cobaltates sont d'une richesse étonnante, que nous sommes encore loin d'avoir comprise.

# Annexe A

## Distributions de poudres

Ayant travaillé sur des poudres non-orientées (poudre 3D) ou alignées selon  $c$  (poudre 2D, cf A.3), nous devons tenir compte des effets de distribution de la résonance induits par la distribution angulaire, comme introduit au II.1.4.2. Nous donnons ici les expressions formelles des dépendances angulaires d'origine hyperfine magnétique et quadrupolaire électrique, puis montrons quelques simulations de spectres. Un cas complexe rencontré au cours de notre étude est également présenté.

### A.1 Expression formelle des distributions

#### A.1.1 Distribution magnétique

Il existe un repère normé  $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$  dans lequel  $\bar{\mathcal{K}}$  est diagonal. Ce repère n'est pas nécessairement selon les axes du cristal, bien que la structure de ce dernier demeure déterminante (chemins d'hybridation, par exemple). Exprimons alors le déplacement  $K_z$  mesuré selon  $\mathbf{H}_0$  en fonction des valeurs propres du tenseur hyperfin magnétique :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = K_z = \mathcal{K}_{XX}\mathbf{X} \cdot \mathbf{z} + \mathcal{K}_{YY}\mathbf{Y} \cdot \mathbf{z} + \mathcal{K}_{ZZ}\mathbf{Z} \cdot \mathbf{z} \quad (\text{A.1})$$

Explicitons cela en fonction de l'orientation de  $\mathbf{H}_0$  dans  $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ , avec la convention  $(\mathbf{Z}, \mathbf{z}) = \theta$  et  $(\mathbf{X}, \text{projeté de } \mathbf{z} \text{ sur } (\mathbf{X}, \mathbf{Y})) = \phi$  [225] :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \mathcal{K}_{XX} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \mathcal{K}_{YY} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \mathcal{K}_{ZZ} \cos^2 \theta \quad (\text{A.2})$$

Cette expression ne faisant pas apparaître clairement l'effet de l'anisotropie éventuelle du tenseur, il est utile d'utiliser les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} K_{iso} &= \frac{1}{3}(K_{XX} + K_{YY} + K_{ZZ}) \\ K_{aniso} &= \frac{1}{2}(K_{YY} - K_{XX}) \\ K_{axial} &= \frac{1}{6}(2K_{ZZ} - K_{XX} - K_{YY}) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

D'où finalement :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = K_{iso} + K_{axial}(3 \cos^2 \theta - 1) + K_{aniso} \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad (\text{A.4})$$

Le terme isotrope correspond à un déplacement de la raie, sans effet d'élargissement par orientation aléatoire. Les termes axial et anisotrope ont une moyenne angulaire nulle (pour une poudre « 3D », ce sera généralement faux pour une poudre « 2D ») donc n'induisent aucun déplacement du centre de gravité de la raie, par contre ils donnent lieu à un élargissement.

### A.1.2 Distribution quadrupolaire électrique

Le tenseur quadrupolaire électrique  $\bar{V}$  est également diagonalisable dans un repère orthonormé  $(\mathbf{X}', \mathbf{Y}', \mathbf{Z}')$ , a priori différent de celui du tenseur hyperfin magnétique. Rappelons, tels qu'introduits dans la Sec. II.1.1.3, les paramètres caractérisant  $\bar{V}$  de valeurs propres  $|V_{X'X'}| \leq |V_{Y'Y'}| \leq |V_{Z'Z'}|$  :

$$\begin{cases} \nu_Q = \frac{3eQV_{Z'Z'}}{2I(2I-1)\hbar} & \text{fréquence quadrupolaire} \\ \eta = (V_{X'X'} - V_{Y'Y'})/V_{Z'Z'} & \text{paramètre d'asymétrie } (0 \leq \eta \leq 1) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

En notant  $\theta'$  et  $\phi'$  les angles d'Euler définis de façon analogue à  $\theta$  et  $\phi$ , le calcul au premier ordre en perturbation donne pour la transition  $m_{I-1} \leftrightarrow m_I$  :

$$\nu_{m_I}^{(1)} = -\frac{1}{2}\nu_Q(3\cos^2\theta' - 1 + \eta\sin^2\theta'\cos 2\phi')(m_I - \frac{1}{2}) \quad (\text{A.6})$$

Il y a donc distribution angulaire de la résonance dès lors que  $m_I \neq 1/2$ , c'est-à-dire pour toutes les raies satellites mais pas la raie centrale. En utilisant la relation de Poisson  $V_{X'X'} + V_{Y'Y'} + V_{Z'Z'} = 0$ , on pourra vérifier la similitude attendue de la dépendance angulaire avec celle du déplacement hyperfin magnétique (éq. A.4).

Au deuxième ordre en perturbation, la formule générale peut être trouvée dans [226], nous ne donnons ici que le résultat pour la raie centrale car c'est pour cette transition que la correction est la plus importante, et c'est la seule que nous avons eu à évaluer :

$$\nu_{1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{6\nu_0} \left( I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (A(\phi')\cos^4\theta' + B(\phi')\cos^2\theta' + C(\phi')) \quad (\text{A.7})$$

$$\text{avec } \begin{cases} A(\phi') = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta\cos 2\phi' - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\phi' \\ B(\phi') = \frac{30}{8} - \frac{1}{2}\eta^2 - 2\eta\cos 2\phi' + \frac{3}{4}\eta^2\cos^2 2\phi' \\ C(\phi') = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 - \frac{\eta}{4}\cos 2\phi' - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\phi' \end{cases}$$

## A.2 Simulation pour ajustement

On peut simuler de telles distributions en calculant l'histogramme des fréquences de résonance obtenues par balayage uniforme des angles d'Euler. Toutes nos simulations ont été menées en faisant deux hypothèses simplificatrices :

1. coïncidence des axes propres des tenseurs  $\bar{K}$  et  $\bar{V}$ ,
2.  $\mathbf{c} = \mathbf{Z} = \mathbf{Z}'$  (ne concerne pas les poudres 3D mais seulement 2D, pour lesquelles  $\mathbf{c}$  a été placé parallèlement ou perpendiculairement à  $\mathbf{H}_0$ )

Cela n'a pas posé de problème majeur dans notre cas, et a évité d'introduire un nombre de paramètres démesuré par rapport à l'information disponible sur le spectre, soit « seulement » cinq paramètres ( $K_{x,y,z}, \nu_Q, \eta$ ). Le calcul pourrait être fait pour des orientations arbitraires des tenseurs par rapport aux axes cristallins (voir par ex. [227]).

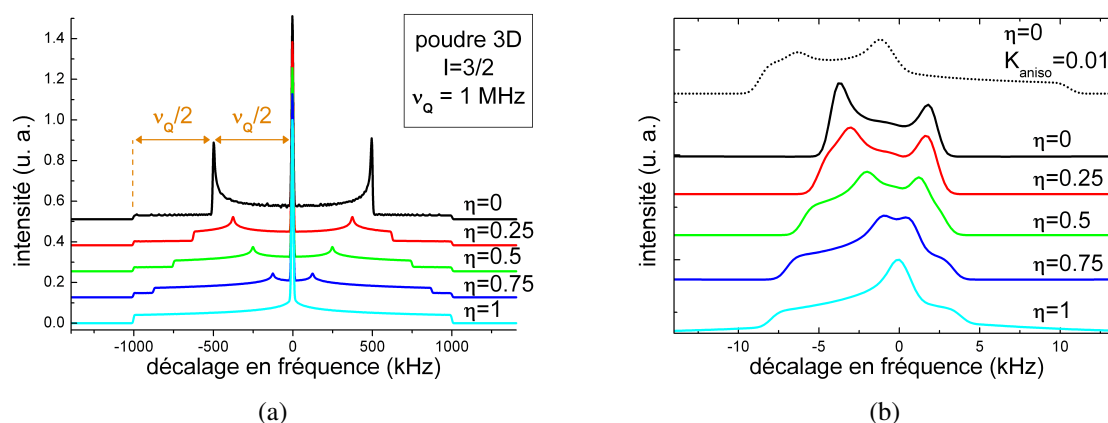


FIG. A.1 – Ex. de distributions de poudres 3D pour  $I = 3/2$  ( $\nu_0 \approx 84$  MHz) : **(a)** spectre complet avec distribution quadrupolaire. L'intensité des satellites par rapport à la raie centrale est volontairement exagérée pour faire ressortir la structure. **(b)** raie centrale.

Nous présentons quelques exemples simulés de distribution quadrupolaire 3D sur la figure A.1(a). Des exemples de raie centrale sont présentés sur la figure A.1(b). On voit apparaître des singularités liées aux valeurs propres des tenseurs magnétique et quadrupolaire, qui seront plus ou moins bien résolues expérimentalement car convoluées par la largeur intrinsèque des raies. On se référera à [226] pour l'expression analytique de ces singularités en fonction des paramètres magnétiques et quadrupolaires. Pour peu que le matériau présente plusieurs sites avec des paramètres différents, la situation devient rapidement très difficile. Dans le cas d'une poudre 2D, la situation sera plus simple :

- Pour  $H_0$  selon  $c$ , on retrouve idéalement la situation d'un monocristal.
- Pour  $H_0$  dans le plan  $ab$  on a une distribution de poudre 2D moins complexe qu'une distribution 3D.

### A.3 Obtention de poudres 2D pour la RMN

Pour simplifier les spectres RMN, à défaut de monocristaux, il est souhaitable de travailler sur des poudres 2D, obtenues par alignement des axes  $c$  des cristallites. Or nous savons que les cobaltates présentent une susceptibilité magnétique un peu anisotrope (cf. Chap. I). Nous utilisons donc des alignements sous champ magnétique dans une résine à prise lente (ici, Stycast 1266).

La totalité des échantillons mentionnés dans cette étude ont subi ce traitement, qui les protège de plus de l'environnement, mis à part la phase  $x=1$  que cela détériore. Grâce à cet alignement, nous pouvons étudier indépendamment la direction  $c$  et le plan  $ab$ .

## A.4 Exemple pratique

Nous donnons dans cette section un exemple concret de situation rencontrée dans une poudre 2D, avec  $\mathbf{H}_0$  selon  $ab$ . Il s'agit de la phase  $x=0.5$  orthorhombique dans l'état paramagnétique, étudiée au Chap. IV. Rappelons que selon  $c$  le spectre se décompose ainsi :

- 25% de sites  $A_1$  de fréquence quadrupolaire  $\nu_Q=2.7$  MHz.
- 25% de sites  $A_2$  de même fréquence quadrupolaire.
- 50% de sites B avec  $\nu_Q=4$  MHz.

La Fig. A.2(a) présente le spectre à  $T=100$  K, mesuré avec deux délais différents ( $\tau=8$  et  $53 \mu\text{s}$ ) entre les deux impulsions de la séquence écho de spin, ce qui permet de contraster les contributions des différents sites sous réserve d'éventuelles différences de temps de relaxation  $T_2$ . Les échelles ont été ajustées arbitrairement. Du fait de la présence d'au moins deux sites (trois si  $A_1$  et  $A_2$  sont bien différenciés), il y a en fait superposition d'autant de distributions de poudre, ce qui rend très délicat l'ajustement du spectre.

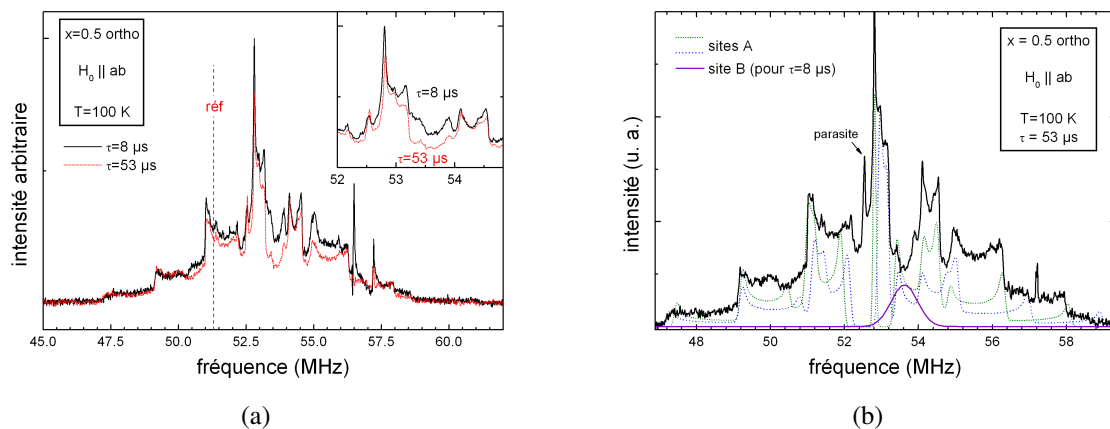


FIG. A.2 – Spectre RMN du cobalt pour  $x=0.5$  orthorhombique à  $T=100$  K, avec  $\mathbf{H}_0$  selon  $ab$  : **(a)** avec contraste de  $T_2$ . En encart, agrandissement de la région de la raie centrale. **(b)** avec ajustement à deux sites du spectre à  $\tau=53 \mu\text{s}$ . Le petit pic à 52.6 MHz, de relaxation lente et ne bougeant pas en température, est probablement une impureté isolante.

À l'aide notamment du contraste de  $T_2$  et grâce aux contraintes imposées par le grand nombre de singularités, nous obtenons un ajustement satisfaisant à deux sites du spectre à  $\tau=53 \mu\text{s}$ , tel que montré sur la Fig. A.2(b). Nous constatons que l'essentiel de la structure est pris en compte par ces deux sites dont les fréquences quadrupolaires sont celles des sites  $A_1$  et  $A_2$  tels que vus pour  $\mathbf{H}_0$  parallèle à  $c$ . À  $\tau=8 \mu\text{s}$ , on doit de plus ajouter une raie centrale élargie (donc de structure quadrupolaire effacée) qui correspond au site B, centrée vers 53.5 MHz et grossièrement représentée par une gaussienne sur la figure. Nous résumons les paramètres déterminés à plusieurs températures dans le Tab. A.1.

	A <sub>1</sub>				B
T	$K_x$ (%)	$K_y$ (%)	$\nu_Q$ (MHz)	$\eta$	$K_{xy}$ (%)
100 K	2.11(7)	2.30(7)	2.50(5)	0.42(2)	3.77(20)
140 K	2.20(10)	2.25(10)	2.50(5)	0.43(2)	3.85(20)
270 K	2.40(10)	2.50(10)	2.10(5)	0.45(2)	-
	A <sub>2</sub>				
T	$K_x$ (%)	$K_y$ (%)	$\nu_Q$ (MHz)	$\eta$	
100 K	2.32(6)	2.95(6)	2.60(5)	0.50(5)	
140 K	2.32(6)	2.98(6)	2.60(5)	0.50(5)	
270 K	2.54(6)	3.06(6)	2.27(5)	0.57(5)	

TAB. A.1 – Paramètres des ajustements de sites de  $x=0.5$  orthorhombique pour  $\mathbf{H}_0$  selon  $ab$ . Ne pouvant déterminer dans une poudre 2D les axes propres dans le plan du tenseur magnétique, nous ne sommes pas en mesure de dire si les valeurs propres  $K_x$  et  $K_y$  peuvent s'écrire  $K_a$  et  $K_b$ .





## Annexe B

### Calcul du gradient de champ électrique

La RMN nous donne accès à la fréquence quadrupolaire électrique  $\nu_Q$  d'un site nucléaire, proportionnelle au gradient de champ électrique en ce site. Il peut être intéressant de chercher à retrouver cette valeur par le calcul : cela permet de valider ou non une distribution de charge postulée.

Nous donnons dans cet annexe les éléments de base concernant le calcul de ce gradient, dans le cadre de l'approche de « charges ponctuelles » employée au Chap. III pour la cobaltate  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$ . Quelques pistes bibliographiques de sources possibles d'erreurs sont proposées.

#### B.1 Généralités

Afin de calculer le gradient de champ électrique, une hypothèse très simplificatrice est de supposer que le système étudié est parfaitement ionique. Alors, au site  $S$  étudié et avec  $(i, j) \in \{x, y, z\}^2$  (la base  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  étant arbitraire), les sites  $S' \neq S$  créent un gradient de champ électrique [228, 229] :

$$V_{ij}^{S,ext} = \sum_{\text{sites } S'} \left[ \underbrace{K_{ij}^{SS'} Q_0^{S'}}_{\text{contrib. monopolaire}} + \underbrace{\sum_{k=x,y,z} K_{ij,k}^{SS'} Q_k^{S'}}_{\text{c. dipolaire}} + \underbrace{\sum_{k,l=x,y,z} K_{ij,kl}^{SS'} Q_{kl}^{S'}}_{\text{c. quadrupolaire}} + \dots \right] \quad (\text{B.1})$$

où  $Q_0^{S'}$  est la charge électrique au site  $S'$ ,  $Q_k^{S'}$  est la composante selon  $k$  du moment dipolaire électrique et  $Q_{kl}^{S'}$  est la composante selon  $kl$  du moment quadrupolaire électrique. Les facteurs  $K^{SS'}$ , qui prennent en compte la géométrie du système, lient ces divers moments aux gradients de champ individuels créés au site  $S$ . Les contributions dipolaires et quadrupolaires sont liées à la polarisabilité des atomes, avec dans l'approximation linéaire :

$$Q_k^{S'} = -\alpha_D V_k^{S'} \quad Q_{kl}^{S'} = -\alpha_Q V_{kl}^{S'} \quad (\text{B.2})$$

avec  $V_k^{S'}$  et  $V_{kl}^{S'}$  les composantes selon  $k$  du champ électrique et selon  $kl$  du gradient de champ électrique ( $k, l = x, y, z$ ). Bien que les contributions dipolaires et quadrupolaires issues d'atomes polarisables (tel l'oxygène) puissent être significatives [228, 229], il est

fréquent de les négliger (approximation de charges ponctuelles). Il ne reste alors que l'effet des charges qui, avec  $S$  à l'origine, contribuent chacune par un terme [122] :

$$K_{ij}^{SS'} Q_0^{S'} = \frac{q(S')}{r^3} \left( \frac{3x_i x_j}{r^2} - \delta_{ij} \right) \quad (\text{B.3})$$

avec  $x_i$  et  $x_j$  les coordonnées de  $S'$ ,  $r$  la distance à  $S$ , et  $q(S')$  la charge au site  $S'$ .

Il est cependant nécessaire de prendre aussi en compte la distribution électronique au site  $S$ . Par proximité au noyau, on attendrait qu'elle joue un rôle majeur sauf si de symétrie sphérique : sa contribution serait alors nulle. On attendrait donc un effet seulement dans le cas de couches électroniques ouvertes, correspondant à une contribution du type de l'Éq. B.3 mais prenant en compte explicitement la fonction d'onde électronique, puisque l'approximation de charge ponctuelle est clairement inadéquate sur site.

Puisque des effets orbitaux subtils sont susceptibles d'intervenir, il est préférable si possible de se restreindre au calcul en des sites dont les couches électroniques sont fermées. Une complication intervient pourtant, qui fait que  $\overline{\mathbf{V}}^S \neq \overline{\mathbf{V}}^{S,\text{ext}}$  : sous l'effet de la distribution de charge extérieure à l'ion  $S$ , la distribution électronique en ce site est déformée, perdant sa symétrie sphérique. Par proximité au noyau, l'effet est drastique et l'on doit introduire la correction [230, 231] :

$$\overline{\mathbf{V}}^S = (1 - \gamma_\infty) \overline{\mathbf{V}}^{S,\text{ext}} \quad (\text{B.4})$$

où  $\gamma_\infty$  est le facteur d'anti-écranage de Sternheimer. Concrètement, on calcule  $\overline{\mathbf{V}}^{S,\text{ext}}$  par sommation sur une sphère centrée en  $S$  suffisamment grande (typiquement quelques dizaines d'angströms). Le tenseur de gradient de champ électrique obtenu est diagonalisé dans sa base propre ( $\mathbf{X}'$ ,  $\mathbf{Y}'$ ,  $\mathbf{Z}'$ ). On peut alors calculer la fréquence quadrupolaire  $\nu_Q$  (sans oublier le facteur correctif  $(1-\gamma_\infty)$ ) et l'asymétrie  $\eta$  telles que définies à la section II.1.1.3.

## B.2 Sources importantes d'erreurs

### B.2.1 Facteur de Sternheimer

Afin de comparer différentes déterminations de  $\gamma_\infty$ , nous prenons ici l'exemple de  $\text{Na}^+$  qui est le noyau pour lequel nous avons effectué des calculs de  $\overline{\mathbf{V}}$ . Plusieurs déterminations théoriques ont été effectuées, avec par exemples des jeux de fonctions d'onde initiales différents, pour des ions dans divers environnements, qui donnent des valeurs de  $\gamma_\infty(\text{Na}^+)$  dans l'intervalle -4.1 à -5.9 [232–239]. Ces valeurs sont à comparer avec la détermination expérimentale  $\gamma_\infty = -5.36$  dans  $\text{Na}_3\text{OCl}$  [240], composé dont la structure se prête particulièrement bien à une description de charges ponctuelles (notamment, les anions polarisables O et Cl occupent des sites cubiques donc ne présentent pas de moments induits). Une variabilité de composé à composé est attendue, mais elle est modérée pour un cation comme  $\text{Na}^+$  avec par exemple  $\gamma_\infty = -5.06/-5.00$  calculé dans  $\text{NaCl}/\text{NaBr}$  [239].

### B.2.2 Distribution de charge réelle

Comme déjà mentionné, nous négligeons les effets de polarisation. Par ailleurs, d'autres effets sont susceptibles d'intervenir :

- Pour de gros ions au voisinage du site sondé, l'étendue spatiale de la distribution de charge est susceptible d'avoir un effet significatif [241].
- Sous l'effet des charges environnantes, les distributions de charge aux sites sur lesquels on somme peuvent être déformées, ce qui joue sur l'effet ci-dessus. Cet effet est important s'il y a recouvrement orbitalaire (voir par ex. [242]).
- Dans certains cas, on aboutit alors à une covalence par transfert de charge, qui fait que les couches électroniques fermées cessent de l'être. Le gradient de champ électrique est alors fortement altéré [243].

Plus généralement, les systèmes covalents type métaux ou matériaux organiques se prêtent mal à ces calculs, et imposent au minimum de recourir à des distributions plus complexes de charge, incluant des transferts de charge ou par exemple des charges au niveau des liaisons attendues [244], voire nécessitent d'établir des cartes de densité électronique.



## Références

- [1] C. Fouassier, G. Matjeka, J.-M. Reau, and P. Hagenmuller. Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \leq 1$ ). Le système cobalt-oxygène-sodium. *J. Solid State Chem.*, 6 :532, 1973.
- [2] J. Molenda, C. Delmas, P. Dordor, and A. Stoklosa. Transport properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ . *Solid State Ionics*, 12 :473, 1984.
- [3] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals. *Phys. Rev. B*, 56 :R12685, 1997.
- [4] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki. Superconductivity in two-dimensional  $\text{CoO}_2$  layers. *Nature*, 422 :53, 2003.
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, 64 :189, 1986.
- [6] M. J. Geselbracht, T. J. Richardson, and A. M. Stacy. Superconductivity in the layered compound  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$ . *Nature*, 345 :324, 1990.
- [7] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*, 372 :532, 1994.
- [8] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mézière, M. Fourmigué, and P. Batail. Mott transition, antiferromagnetism, and unconventional superconductivity in layered organic superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :5420, 2000.
- [9] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito. Spin liquid state in an organic mott insulator with a triangular lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :107001, 2003.
- [10] P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, and C. Baines. Quantum magnetism in the paratacamite family : Towards an ideal kagomé lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :077204, 2007.
- [11] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) : A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, 15 :783, 1980.
- [12] J. M. Paulsen, J. R. Mueller Neuhaus, and J. R. Dahn. Layered  $\text{LiCoO}_2$  with a different oxygen stacking ( $\text{O}_2$  structure) as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 147 :508, 2000.
- [13] J.-M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414 :359, 2001.
- [14] Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, and I. Terasaki. Specific-heat evidence for strong electron correlations in the thermoelectric material  $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B*, 60 :10580, 1999.
- [15] Q. Huang, M. L. Foo, Jr. R. A. Pascal, J. W. Lynn, B. H. Toby, Tao He, H. W. Zandbergen, and R. J. Cava. Coupling between electronic and structural degrees of freedom in the triangular lattice conductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 70 :184110, 2004.
- [16] L. Viciu, J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, Q. Huang, M. L. Foo, S. Ishiwata, A. P. Ramirez, M. Lee, N. P. Ong, and R. J. Cava. Crystal structure and elementary properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.32, 0.51, 0.6, 0.75, \text{ and } 0.92$ ) in the three-layer  $\text{NaCo}_2\text{O}_2$  family. *Phys. Rev. B*, 73 :174104, 2006.
- [17] R. J. Balsys and R. L. Davis. Refinement of the structure of  $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$  using neutron powder diffraction. *Solid State Ionics*, 93 :279, 1996.
- [18] C. Delmas, A. Maazaz, C. Fouassier, J.-M. Réau, and P. Hagenmuller. Influence de l'environnement de l'ion alcalin sur sa mobilité dans les structures à feuillets  $\text{A}_x(\text{L}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ . *Mater. Res. Bull.*, 14 :329, 1979.
- [19] Q. Huang, M. L. Foo, J. W. Lynn, H. W. Zandbergen, G. Lawes, Yuyu Wang, B. H. Toby, A. P. Ramirez, N. P. Ong, and R. J. Cava. Low temperature phase transitions and crystal structure of  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ . *J. Phys. : Condens. Matter*, 16 :5803, 2004.
- [20] Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii, and T. Kajitani. Crystal structure, electric and magnetic properties of layered cobaltite  $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ . *J. Solid State Chem.*, 166 :177, 2002.
- [21] M. Jansen and R. Hoppe. Notiz zur Kenntnis der Oxocobaltate des Natriums. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 408 :104, 1974.
- [22] Y. Takahashi, Y. Gotoh, and J. Akimoto. Single-crystal growth, crystal and electronic structure of  $\text{NaCoO}_2$ . *J. Solid State Chem.*, 172 :22, 2003.
- [23] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein.  $\text{CoO}_2$ , the end member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  solid solution. *J. Electrochem. Soc.*, 143 :1114, 1996.
- [24] J. M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel, and G. Amatucci. In situ structural and electrochemical study of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  metastable oxides prepared by soft chemistry. *J. Solid State Chem.*, 147 :410, 1999.
- [25] S. Venkataraman and A. Manthiram. Synthesis and characterization of P3-type  $\text{CoO}_{2-\delta}$ . *Chem. Mater.*, 14 :3907, 2002.
- [26] J. D. Jorgensen, M. Avdeev, D. G. Hinks, J. C. Burley, and S. Short. Crystal structure of the sodium cobaltate deuterate superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 4x\text{D}_2\text{O}$  ( $x \approx \frac{1}{3}$ ). *Phys. Rev. B*, 68 :214517, 2003.
- [27] J. W. Lynn, Q. Huang, C. M. Brown, V. L. Miller, M. L. Foo, R. E. Schaak, C. Y. Jones, E. A. Mackey, and R. J. Cava. Structure and dynamics of superconducting  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  hydrate and its unhydrated analog. *Phys. Rev. B*, 68 :214516, 2003.
- [28] H. W. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar, and R. J. Cava. Sodium ion ordering in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  : Electron diffraction study. *Phys. Rev. B*, 70 :024101, 2004.
- [29] Maw Lin Foo, Yuyu Wang, Satoshi Watauchi, H. W. Zandbergen, Tao He, R. J. Cava, and N. P. Ong. Charge ordering, commensurability, and metallicity in the phase diagram of the layered  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 92 :247001, 2004.
- [30] P. Zhang, R. B. Capaz, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Theory of sodium ordering in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 71 :153102, 2005.
- [31] M. Roger, D. J. P. Morris, D. A. Tennant, M. J. Gutmann, J. P. Goff, J.-U. Hoffmann, R. Feyerherm, E. Dudzik, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, N. Shannon, B. Lake, and P. P. Deen. Patterning of sodium ions and the control of electrons in sodium cobaltate. *Nature*, 445 :631, 2007.
- [32] P. Zhang, W. Luo, V. H. Crespi, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Doping effects on the electronic and structural properties of  $\text{CoO}_2$  : An LSDA + U study. *Phys. Rev. B*, 70 :085108, 2004.
- [33] Y. S. Meng, A. Van der Ven, M. K. Y. Chan, and G. Ceder. Ab initio study of sodium ordering in  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  and its relation to  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  charge ordering. *Phys. Rev. B*, 72 :172103, 2005.
- [34] J. Geck, M. v. Zimmermann, H. Berger, S. V. Borisenko, H. Eschrig, K. Koepernik, M. Knupfer, and B. Büchner. Stripe correlations in  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 97 :106403, 2006.
- [35] I. R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard. Na NMR evidence for charge order and anomalous magnetism in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 93 :167601, 2004.
- [36] I. R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard.  $^{59}\text{Co}$  NMR study of the Co states in superconducting and anhydrous

- cobaltates. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :247602, 2005.
- [37] W. Koshibae and S. Maekawa. Electronic state of a  $\text{CoO}_2$  layer with hexagonal structure : a kagomé lattice structure in a triangular lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :257003, 2003.
- [38] D. J. Singh. Electronic structure of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B*, 61 :13397, 2000.
- [39] W. B. Wu, D. J. Huang, J. Okamoto, A. Tanaka, H.-J. Lin, F. C. Chou, A. Fujimori, and C. T. Chen. Orbital Symmetry and Electron Correlation in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94 :146402, 2005.
- [40] T. Kroll, M. Knupfer, J. Geck, C. Hess, T. Schwieger, G. Krabbes, C. Sekar, D. R. Batchelor, H. Berger, and B. Büchner. X-ray absorption spectroscopy of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  layered cobaltates. *Phys. Rev. B*, 74 :115123, 2006.
- [41] K. Aryanpour, W. E. Pickett, and R. T. Scalettar. Dynamical mean-field study of the Mott transition in the half-filled Hubbard model on a triangular lattice. *Phys. Rev. B*, 74 :085117, 2006.
- [42] B. Kyung. Electronic properties of the Hubbard model on a frustrated triangular lattice. *Phys. Rev. B*, 75 :033102, 2007.
- [43] P. W. Anderson. Resonating valence bonds : A new kind of insulator ? *Mater. Res. Bull.*, 8 :153, 1973.
- [44] H.-B. Yang, Z.-H. Pan, A. K. P. Sekharan, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, A. V. Fedorov, Z. Wang, and H. Ding. Fermi surface evolution and Luttinger theorem in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  : a systematic photoemission study. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :146401, 2005.
- [45] J. Hwang, J. Yang, T. Timusk, and F. C. Chou. Infrared conductivity of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  : evidence of gapped states. *Phys. Rev. B*, 72 :024549, 2005.
- [46] G. J. Shu, A. Prodi, S. Y. Chu, Y. S. Lee, H. S. Sheu, and F. C. Chou. Searching for stable Na-ordered phases in single crystal samples of  $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ . *arXiv :0708.0280v1*.
- [47] T. Kawata, Y. Iguchi, T. Itoh, K. Takahata, and I. Terasaki. Na-site substitution effects on the thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B*, 60 :10584, 1999.
- [48] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong. Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ . *Nature*, 423 :425, 2003.
- [49] H. Sakurai, N. Tsujii, and E. Takayama Muromachi. Thermal and electrical properties of  $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.70 \leq x \leq 0.78$ ). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73 :2393, 2004.
- [50] B. C. Sales, R. Jin, K. A. Affholter, P. Khalifah, G. M. Veith, and D. Mandrus. Magnetic, thermodynamic, and transport characterization of  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  single crystals. *Phys. Rev. B*, 70 :174419, 2004.
- [51] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong. Anomalous high-temperature Hall effect on the triangular lattice in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *arXiv :cond-mat/0305455v1*.
- [52] Minhyea Lee, L. Viciu, Lu Li, Yayu Wang, M. L. Foo, S. Watauchi, R. A. Pascal Jr, R. J. Cava, and N. P. Ong. Large enhancement of the thermopower in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  at high Na doping. *Nat. Mater.*, 5 :537, 2006.
- [53] S. P. Bayrakci, C. Bernhard, D. P. Chen, B. Keimer, R. K. Kremer, P. Lemmens, C. T. Lin, C. Niedermayer, and J. Strempler. Bulk antiferromagnetism in  $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$  single crystals. *Phys. Rev. B*, 69 :100410, 2004.
- [54] J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, B. Hitti, M. Mikami, Y. Mori, and T. Sasaki. Electron correlation in the two-dimensional triangle lattice of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 69 :214423, 2004.
- [55] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi. Unconventional magnetic transition and transport behavior in  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 67 :064406, 2003.
- [56] J. Sugiyama, H. Itahara, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, T. Motohashi, M. Karppinen, and H. Yamauchi. Static magnetic order in  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  detected by muon spin rotation and relaxation. *Phys. Rev. B*, 67 :214420, 2003.
- [57] S. P. Bayrakci, I. Mirebeau, P. Bourges, Y. Sidis, M. Enderle, J. Mesot, D. P. Chen, C. T. Lin, and B. Keimer. Magnetic ordering and spin waves in  $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94 :157205, 2005.
- [58] P. Mendels, D. Bono, J. Bobroff, G. Collin, D. Colson, N. Blanchard, H. Alloul, I. Mukhamedshin, F. Bert, A. Amato, and A. D. Hillier. Cascade of bulk magnetic phase transitions in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  as studied by muon spin rotation. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :136403, 2005.
- [59] Q. Huang, B. Khaykovich, F. C. Chou, J. H. Cho, J. W. Lynn, and Y. S. Lee. Structural transition in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  with  $x$  near 0.75 due to Na rearrangement. *Phys. Rev. B*, 70 :134115, 2004.
- [60] F. C. Chou, J. H. Cho, P. A. Lee, E. T. Abel, K. Matan, and Y. S. Lee. Thermodynamic and transport measurements of superconducting  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  single crystals prepared by electrochemical deintercalation. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :157004, 2004.
- [61] R. Jin, B. C. Sales, P. Khalifah, and D. Mandrus. Observation of bulk superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{D}_2\text{O}$  powder and single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :217001, 2003.
- [62] R. E. Schaak, T. Klimczuk, M. L. Foo, and R. J. Cava. Superconductivity phase diagram of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Nature*, 424 :527, 2003.
- [63] G. Baskaran. How ice enables superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  by melting charge order : Possibility of novel electric field effects. *cond-mat/0306569v2*.
- [64] D. P. Chen, H. C. Chen, A. Maljuk, A. Kulakov, H. Zhang, P. Lemmens, and C. T. Lin. Single-crystal growth and investigation of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  and  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 70 :024506, 2004.
- [65] B. Lorenz, J. Cmaidalka, R. L. Meng, and C. W. Chu. Effect of hydrostatic pressure on the superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 68 :132504, 2003.
- [66] H. Sakurai, K. Takada, S. Yoshii, T. Sasaki, K. Kindo, and E. Takayama Muromachi. Unconventional upper- and lower-critical fields and normal-state magnetic susceptibility of the superconducting compound  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 68 :132507, 2003.
- [67] H. D. Yang, J.-Y. Lin, C. P. Sun, Y. C. Kang, C. L. Huang, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama Muromachi. Evidence of nodal superconductivity in  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  : A specific-heat study. *Phys. Rev. B*, 71 :020504, 2005.
- [68] A. Kanigel, A. Keren, L. Patlagan, K. B. Chashka, P. King, and A. Amato. Muon spin relaxation measurements of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 92 :257007, 2004.
- [69] T. Fujimoto, G. q. Zheng, Y. Kitaoka, R. L. Meng, J. Cmaidalka, and C. W. Chu. Unconventional superconductivity and electron correlations in the cobalt oxyhydrate  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  from nuclear quadrupole resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :047004, 2004.
- [70] Y. Kobayashi, H. Watanabe, M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Mori, and M. Sato.  $^{59}\text{Co}$ -NMR Knight shift of aligned crystals and polycrystalline samples of superconducting  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 :1800, 2005.



- [71] G. q. Zheng, K. Matano, D. P. Chen, and C. T. Lin. Spin singlet pairing in the superconducting state of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  : Evidence from a  $^{59}\text{Co}$  Knight shift in a single crystal. *Phys. Rev. B*, 73 :180503, 2006.
- [72] Y. Ihara, K. Ishida, H. Takeya, C. Michioka, M. Kato, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama Muromachi. Anisotropic behavior of Knight shift in superconducting state of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75 :013708, 2006.
- [73] R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray, and S. Nakamura.  $^{59}\text{Co}$  NMR studies of metallic  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B*, 59 :9454, 1999.
- [74] J. L. Gavilano, D. Rau, B. Pedrini, J. Hinderer, H. R. Ott, S. M. Kazakov, and J. Karpinski. Unconventional charge ordering in  $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  below 300 K. *Phys. Rev. B*, 69 :100404, 2004.
- [75] P. Carretta, M. Mariani, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, I. Bradarić, I. Savić, A. Feher, and J. Šebek. Mesoscopic phase separation in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.65 \leq x \leq 0.75$ ). *Phys. Rev. B*, 70 :024409, 2004.
- [76] Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, H. Sakurai, and E. Takayama Muromachi. Magnetic fluctuations in the metallic state of  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  revealed by  $^{23}\text{Na}$  nuclear magnetic resonance. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73 :2963, 2004.
- [77] O. I. Motrunich and P. A. Lee. Possible effects of charge frustration in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  : Bandwidth suppression, charge orders, and resurrected resonating valence bond superconductivity. *Phys. Rev. B*, 69 :214516, 2004.
- [78] F. L. Ning, T. Imai, B. W. Statt, and F. C. Chou. Spin dynamics in the carrier-doped  $S = (1/2)$  triangular lattice of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 93 :237201, 2004.
- [79] F. L. Ning and T. Imai.  $^{17}\text{O}$  NMR studies of a triangular-lattice superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94 :227004, 2005.
- [80] K. Kuroki, Y. Tanaka, and R. Arita. Possible spin-triplet f-wave pairing due to disconnected Fermi surfaces in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 93 :077001, 2004.
- [81] M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata. Ferromagnetic fluctuation and possible triplet superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  : Fluctuation-exchange study of the multiorbital Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :147005, 2005.
- [82] M. D. Johannes, I. I. Mazin, D. J. Singh, and D. A. Papaconstantopoulos. Nesting, spin fluctuations, and odd-gap superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 93 :097005, 2004.
- [83] M. D. Johannes, I. I. Mazin, D. J. Singh, and D. A. Papaconstantopoulos. Erratum : Nesting, spin fluctuations, and odd-gap superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [Phys. Rev. Lett. 93, 097005 (2004)]. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :169901, 2005.
- [84] M. Z. Hasan, Y.-D. Chuang, D. Qian, Y. W. Li, Y. Kong, A. Kuprin, A. V. Fedorov, R. Kimmerling, E. Rotenberg, K. Rossnagel, Z. Hussain, H. Koh, N. S. Rogado, M. L. Foo, and R. J. Cava. Fermi surface and quasiparticle dynamics of  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :246402, 2004.
- [85] H.-B. Yang, S.-C. Wang, A. K. P. Sekharan, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Takeuchi, J. C. Campuzano, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, Z. Wang, and H. Ding. ARPES on  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  : Fermi surface and unusual band dispersion. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :246403, 2004.
- [86] J. Laverock, S. B. Dugdale, J. A. Duffy, J. Wooldridge, G. Balakrishnan, M. R. Lees, G. q. Zheng, D. Chen, C. T. Lin, A. Andrejczuk, M. Ito, and Y. Sakurai. Elliptical hole pockets in the Fermi surfaces of unhydrated and hydrated sodium cobalt oxides. *Phys. Rev. B*, 76 :052509, 2007.
- [87] D. J. Singh and Deepa Kasinathan. Destruction of the small Fermi surfaces in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  by disorder. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :016404, 2006.
- [88] A. Chainani, T. Yokoya, Y. Takata, K. Tamasaku, M. Taguchi, T. Shimojima, N. Kamakura, K. Horiba, S. Tsuda, S. Shin, D. Miwa, Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama Muromachi. Bulk electronic structure of  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 69 :180508, 2004.
- [89] D. J. Singh. Quantum critical behavior and possible triplet superconductivity in electron-doped  $\text{CoO}_2$  sheets. *Phys. Rev. B*, 68 :020503, 2003.
- [90] K.-W. Lee, J. Kuneš, and W. E. Pickett. Charge disproportionation and spin ordering tendencies in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 70 :045104, 2004.
- [91] M. D. Johannes and D. J. Singh. Comparison of the electronic structures of hydrated and unhydrated  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  : The effect of  $\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 70 :014507, 2004.
- [92] P. Zhang, W. Luo, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Fermi surface of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 93 :236402, 2004.
- [93] S. Landron and M.-B. Lepetit. Ab initio evaluation of the local effective interactions in the superconducting compound  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 74 :184507, 2006.
- [94] H. Ishida, M. D. Johannes, and A. Liebsch. Effect of dynamical coulomb correlations on the Fermi surface of  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94 :196401, 2005.
- [95] W. Koshibae, A. Oguri, and S. Maekawa. Hall effect in  $\text{CoO}_2$  layers with a hexagonal structure. *Phys. Rev. B*, 75(20) :205115, 2007.
- [96] N. Bulut, W. Koshibae, and S. Maekawa. Magnetic correlations in the Hubbard model on triangular and kagomé lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :037001, 2005.
- [97] S. Zhou, M. Gao, H. Ding, P. A. Lee, and Z. Wang. Electron correlation and Fermi surface topology of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94 :206401, 2005.
- [98] A. Bourgeois, A. A. Aligia, T. Kroll, and M. D. Núñez Regueiro. Electronic structure and Fermi-surface topology of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 75(17) :174518, 2007.
- [99] B. Kumar and B. S. Shastry. Superconductivity in  $\text{CoO}_2$  layers and the resonating valence bond mean-field theory of the triangular lattice t-J model. *Phys. Rev. B*, 68 :104508, 2003.
- [100] B. Kumar and B. S. Shastry. Erratum : Superconductivity in  $\text{CoO}_2$  layers and the resonating valence bond mean-field theory of the triangular lattice t-J model [Phys. Rev. B 68, 104508 (2003)]. *Phys. Rev. B*, 69 :059901, 2004.
- [101] Q.-H. Wang, D.-H. Lee, and P. A. Lee. Doped t-J model on a triangular lattice : Possible application to  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_{1-x}\text{TiO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 69 :092504, 2004.
- [102] W. Higemoto, K. Ohishi, A. Koda, S. Ranjan Saha, R. Kadono, K. Ishida, K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama Muromachi, and T. Sasaki. Possible unconventional superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  probed by muon spin rotation and relaxation. *Phys. Rev. B*, 70(13) :134508, 2004.
- [103] Y. Tanaka, Y. Yanase, and M. Ogata. Superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  due to charge fluctuation. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73 :319, 2004.
- [104] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata. Role of spin-orbit coupling on the spin triplet pairing in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  : I. d-vector



- under zero magnetic field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 :2568, 2005.
- [105] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata. Role of spin-orbit coupling on the spin triplet pairing in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  II : Multiple phase diagram under the magnetic field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 :3351, 2005.
- [106] G. Khaliullin, W. Koshibae, and S. Maekawa. Low energy electronic states and triplet pairing in layered cobaltate. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :176401, 2004.
- [107] D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, R. Coldea, and N.R. Charnley. Crystal growth of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  under different atmospheres. *J. Cryst. Growth*, 271 :74, 2004.
- [108] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, and P. Hagenmuller. Electrochemical intercalation of sodium in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  bronzes. *Solid State Ionics*, 3-4 :165, 1981.
- [109] H. Ohta, S.-W. Kim, S. Ohta, K. Koumoto, M. Hirano, and H. Hosono. Reactive solid-phase epitaxial growth of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \approx 0.83$ ) via lateral diffusion of Na into a cobalt oxide epitaxial layer. *Cryst. Growth Des.*, 5 :25, 2005.
- [110] Y. Krockenberger, I. Fritsch, G. Christiani, H.-U. Habermeyer, Li Yu, C. Bernhard, B. Keimer, and L. Alff. Superconductivity in epitaxial thin films of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{D}_2\text{O}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 88 :162501, 2006.
- [111] W. J. Chang, C. C. Hsieh, T. Y. Chung, S. Y. Hsu, K. H. Wu, T. M. Uen, J.-Y. Lin, J. J. Lin, C.-H. Hsu, Y. K. Kuo, H. L. Liu, M. H. Hsu, Y. S. Gou, and J. Y. Juang. Fabrication and low temperature thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x=0.68$  and  $0.75$ ) epitaxial films by the reactive solid-phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :061917, 2007.
- [112] C. de Vaulx. *Étude RMN des cobaltates  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$* . PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2007.
- [113] C. Bernhard, A. V. Boris, N. N. Kovaleva, G. Khaliullin, A. V. Pimenov, Li Yu, D. P. Chen, C. T. Lin, and B. Keimer. Charge ordering and magnetopolarons in  $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 93 :167003, 2004.
- [114] J. L. Luo, N. L. Wang, G. T. Liu, D. Wu, X. N. Jing, F. Hu, and T. Xiang. Metamagnetic transition in  $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$  single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :187203, 2004.
- [115] J. Wooldridge, D. M<sup>c</sup>K. Paul, G. Balakrishnan, and M. R. Lees. Investigation of the spin density wave in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :707, 2005.
- [116] M.-H. Whangbo, D. Dai, and R. K. Kremer. On the origin of the metallic and anisotropic magnetic properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \approx 0.75$ ). *Inorg. Chem.*, 45 :5989, 2006.
- [117] D. Wu, J. L. Luo, and N. L. Wang. Electron-boson mode coupling and the pseudogap of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  by infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 73 :014523, 2006.
- [118] A. J. Williams, J. P. Attfield, M. L. Foo, L. Viciu, and R. J. Cava. High-resolution neutron diffraction study of possible charge ordering in  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 73 :134401, 2006.
- [119] L.-P. Lévy. *Magnétisme et supraconductivité*. InterÉditions / CNRS Éditions, Paris, 1997.
- [120] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod (Paris), 7<sup>ème</sup> édition, 1998.
- [121] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [122] C. P. Slichter. *Principles of magnetic resonance*. Springer-Verlag, Berlin, third edition, 1989.
- [123] E. Fukushima and S. B. W. Roeder. *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley, 1981.
- [124] T. Moriya. The effect of electron-electron interaction on the nuclear spin relaxation in metals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 18 :516, 1963.
- [125] F. Mila and T. M. Rice. Analysis of magnetic resonance experiments in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Physica C*, 157 :561, 1989.
- [126] L. C. Hebel and C. P. Slichter. Nuclear spin relaxation in normal and superconducting aluminum. *Phys. Rev.*, 113 :1504, 1959.
- [127] A. G. Redfield. Nuclear magnetic resonance saturation and rotary saturation in solids. *Phys. Rev.*, 98 :1787, 1955.
- [128] V. F. Mitrović, E. E. Sigmund, and W. P. Halperin. Progressive saturation NMR relaxation. *Phys. Rev. B*, 64 :024520, 2001.
- [129] E. R. Andrew and D. P. Tunstall. Spin-lattice relaxation in imperfect cubic crystals and in non-cubic crystals. *Proc. Phys. Soc.*, 78 :1, 1961.
- [130] W. W. Simmons, W. J. O'Sullivan, and W. A. Robinson. Nuclear spin-lattice relaxation in dilute paramagnetic sapphire. *Phys. Rev.*, 127 :1168, 1962.
- [131] A. F. McDowell. Magnetization-recovery curves for quadrupolar spins. *J. Magn. Reson.*, A113 :242, 1996.
- [132] M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, Z. Fisk, K. C. Ott, and J. D. Thompson.  $^{17}\text{O}$  NMR study of local spin susceptibility in aligned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  powder. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1865, 1989.
- [133] <http://www.pascal-man.com/periodic-table/periodictable.html> ; <http://www.bruker-nmr.de/guide/eNMR/chem/NMRnuclei.html>.
- [134] W. G. Clark, M. E. Hanson, F. Lefloch, and P. Ségransan. Magnetic resonance spectral reconstruction using frequency-shifted and summed Fourier transform processing. *Rev. Sci. Instrum.*, 66 :2453, 1995.
- [135] R. Kreis, T. Ernst, and B. D. Ross. Absolute quantitation of water and metabolites in the human brain. II. Metabolite concentrations. *J. of Mag. Res., Series B*, 102 :9, 1993.
- [136] S. L. Lee, S. H. Kilcoyne, and R. Cywinski, editors. *Muon science : Muons in physics, chemistry and materials*. SUSSP Publications and Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1999.
- [137] S.J. Blundell. Spin-polarized muons in condensed matter physics. *Contemporary Physics*, 40 :175, 1999.
- [138] J. Chappert. *Muons and pions in materials research*, chapter Principles of the  $\mu\text{SR}$  technique. North Holland (Amsterdam), 1984.
- [139] R. L. Garwin, L. M. Lederman, and M. Weinrich. Observations of the failure of conservation of parity and charge conjugation in meson decays : the magnetic moment of the free muon. *Phys. Rev.*, 105 :1415, 1957.
- [140] S. F. J. Cox. Implanted muon studies in condensed matter science. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 20 :3187, 1987.
- [141] J. H. Brewer, R. F. Kiefl, J. F. Carolan, P. Dosanjh, W. N. Hardy, S. R. Kreitzman, Q. Li, T. M. Riseman, P. Schleger, H. Zhou, E. J. Ansaldo, D. R. Noakes, L. P. Le, G. M. Luke, Y. J. Uemura, K. Hepburn Wiley, and C. E. Stronach. Site of the positive muon in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Hyperfine Interactions*, 63 :177, 1990.
- [142] N. Nishida and H. Miyatake. Positive muon sites and possibility of anyons in the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  system. *Hyperfine Interactions*, 63 :183, 1990.
- [143] E. Holzschuh, A. B. Denison, W. Kündig, P. F. Meier, and B. D. Patterson. Muon-spin-rotation experiments in orthoferrites. *Phys. Rev. B*, 27 :5294, 1983.
- [144] L. I. Ponomarev. Muon catalysed fusion. *Contemporary Physics*, 31 :219, 1990.
- [145] J. E. Sonier. Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance ( $\mu\text{SR}$ ) (<http://musr.org/intro/musr/muSRBrochure.pdf>).
- [146] A. Amato, R. Feyerherm, F. N. Gygax, A. Schenck, H. v. Löhneysen, and H. G. Schlager. Muon-spin-relaxation studies on the

- heavy-fermion system with non-Fermi-liquid behavior  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ . *Phys. Rev. B*, 52 :54, 1995.
- [147] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, and R. Kubo. Zero-and low-field spin relaxation studied by positive muons. *Phys. Rev. B*, 20 :850, 1979.
- [148] R. Kubo and T. Toyabe. *Magnetic resonance and relaxation*, page 810. North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [149] G. M. Luke, J. H. Brewer, S. R. Kreitzman, D. R. Noakes, M. Celio, R. Kadono, and E. J. Ansaldo. Muon diffusion and spin dynamics in copper. *Phys. Rev. B*, 43 :3284, 1991.
- [150] V. G. Storchak and N. V. Prokof'ev. Quantum diffusion of muons and muonium atoms in solids. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :929, 1998.
- [151] A. Keren. *Antiferromagnetism in the super-degenerate kagomé lattice and cuprates*. PhD thesis, Columbia University, 1994.
- [152] G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, and G. Collin. Evidence of a single nonmagnetic  $\text{Co}^{3+}$  state in the  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  cobaltate. *Phys. Rev. B*, 72 :094404, 2005.
- [153] R. Siegel, J. Hirschinger, D. Carlier, M. Ménétrier, and C. Delmas.  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{23}\text{Na}$  NMR and electric field gradient calculations in the layered cobalt oxides  $\text{NaCoO}_2$  and  $\text{HCoO}_2$ . *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 23 :243, 2003.
- [154] C. de Vaulx, M.-H. Julien, C. Berthier, M. Horvatic, P. Bordet, V. Simonet, D. P. Chen, and C. T. Lin. Nonmagnetic insulator state in  $\text{Na}_1\text{CoO}_2$  and phase separation of Na vacancies. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :186405, 2005.
- [155] J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, H. Itahara, T. Tani, M. Mikami, Y. Mori, T. Sasaki, S. Hebert, and A. Maignan. Dome-shaped magnetic phase diagram of thermoelectric layered cobaltites. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :017602, 2004.
- [156] H. Koller, G. Engelhardt, A. P. M. Kentgens, and J. Sauer.  $^{23}\text{Na}$  NMR spectroscopy of solids : Interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts. *J. Phys. Chem.*, 98 :1544, 1994.
- [157] R. E. Walstedt and L. R. Walker. Nuclear-resonance line shapes due to magnetic impurities in metals. *Phys. Rev. B*, 9 :4857, 1974.
- [158] A. J. Freeman and R. E. Watson. *Magnetism*, volume IIA, page 291. Academic Press, New York, 1965.
- [159] A. Narath and D. C. Barham. Nuclear magnetic resonance of  $^{59}\text{Co}$  in dilute  $\text{AuCo}$  alloys. *Phys. Rev. B*, 7 :2195, 1973.
- [160] E. Uchida, N. Fukuoka, H. Kondoh, T. Takeda, Y. Nakazumi, and T. Nagamiya. Magnetic anisotropy measurements of  $\text{CoO}$  single crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 19 :2088, 1964.
- [161] R. P. Gupta and S. K. Sen. Sternheimer shielding-antishielding. II. *Phys. Rev. A*, 8 :1169, 1973.
- [162] Liang-Jian Zou, J.-L. Wang, and Z. Zeng. Electronic structure and states in two-dimensional triangular cobalt oxides : The role of electronic correlation. *Phys. Rev. B*, 69 :132505, 2004.
- [163] C. A. Marianetti, G. Kotliar, and G. Ceder. Role of hybridization in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  and the effect of hydration. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :196405, 2004.
- [164] T. Kroll, A. A. Aligia, and G. A. Sawatzky. Polarization dependence of x-ray absorption spectra of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  : Electronic structure from cluster calculations. *Phys. Rev. B*, 74 :115124, 2006.
- [165] A. Olariu, P. Mendels, F. Bert, B. G. Ueland, P. Schiffer, R. F. Berger, and R. J. Cava. Unconventional dynamics in triangular Heisenberg antiferromagnet  $\text{NaCrO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 97 :167203, 2006.
- [166] I. R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, and N. Blanchard. Influence of charge order on the magnetic properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  for  $x > 0.65$ . *arXiv :cond-mat/0703561v1*.
- [167] C. de Vaulx, M.-H. Julien, C. Berthier, S. Hebert, V. Pralong, and A. Maignan. Electronic correlations in  $\text{CoO}_2$ , the parent compound of triangular cobaltates. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :246402, 2007.
- [168] M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, M. Soda, Y. Yasui, M. Sato, and K. Kakurai. Magnetic correlation of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  and successive phase transitions of  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  -NMR and neutron diffraction studies-. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 :3046, 2005.
- [169] D. Yoshizumi, Y. Muraoka, Y. Okamoto, Y. Kiuchi, J.-I. Yamaura, M. Mochizuki, M. Ogata, and Z. Hiroi. Precise control of band filling in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76 :063705, 2007.
- [170] W. A. Harrison. *Electronic structure and the properties of solids*. Dover (New York), 1989.
- [171] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels.  $^{89}\text{Y}$  NMR evidence for a Fermi-liquid behavior in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1700, 1989.
- [172] A. Roscher, L. Emsley, and C. Roby. The effect of imperfect saturation in saturation-recovery  $T_1$  measurements. *Journal of Magnetic Resonance*, A118 :108, 1996.
- [173] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73 :679, 1948.
- [174] H. Huber, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann. Test of diffusion models for the superionic conductor  $\beta\text{-Ag}_3\text{SBr}$  by silver NMR at 1 bar and 7 kbar. *Phys. Rev. B*, 37 :1441, 1988.
- [175] K. Nakamura, M. Yamamoto, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi, and T. Kanashiro. NMR investigation on the motion of  $\text{Li}^+$  defects in  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ . *Solid State Ionics*, 121 :301, 1999.
- [176] K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, and T. Kanashiro.  $^7\text{Li}$  NMR study on  $\text{Li}^+$  ionic diffusion and phase transition in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . *Solid State Ionics*, 177 :821, 2006.
- [177] A. Narath and H. T. Weaver. Effects of electron-electron interactions on nuclear spin-lattice relaxation rates and Knight shifts in alkali and noble metals. *Phys. Rev.*, 175 :373, 1968.
- [178] T. Moriya. *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism*. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [179] Y. Ihara, K. Ishida, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama Muromachi.  $^{17}\text{O}$  NMR measurements on superconducting  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 :2177, 2005.
- [180] G. q. Zheng, K. Matano, R. L. Meng, J. Cmaidalka, and C. W. Chu. Na content dependence of superconductivity and the spin correlations in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :L63, 2006.
- [181] M. M. Korshunov and I. Eremin. Dynamical magnetic susceptibility in the lamellar cobaltate superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *arXiv :0708.0807v1*.
- [182] K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama Muromachi. Unconventional superconductivity and nearly ferromagnetic spin fluctuations in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72 :3041, 2003.
- [183] J. O. Haerter, M. R. Peterson, and B. Sriram Shastry. Finite-temperature properties of the triangular lattice t-J model and applications to  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 74 :245118, 2006.
- [184] T. Takeuchi, M. Matoba, T. Aharen, and M. Itoh. Magnetic anomalies in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x=0.75$ ). *Physica B*, 312–313 :719, 2002.
- [185] M. Daghofer, P. Horsch, and G. Khaliullin. Magnetic properties of spin-orbital polarons in lightly doped cobaltates. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :216404, 2006.

- [186] J. Chaloupka and G. Khaliullin. Spin polaron theory for the photoemission spectra of layered cobaltates. *arXiv :0708.0543v1*.
- [187] G. Khaliullin and J. Chaloupka. The origin of strong correlations and superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *arXiv :0707.2364v1*.
- [188] C. A. Marianetti and G. Kotliar. Na-induced correlations in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 98 :176405, 2007.
- [189] M. M. Korshunov, I. Eremin, A. Shorikov, V. I. Anisimov, M. Renner, and W. Brenig. Itinerant in-plane magnetic fluctuations and many-body correlations in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 75 :094511, 2007.
- [190] M. M. Korshunov, I. Eremin, A. Shorikov, and V. I. Anisimov. Electronic theory for itinerant in-plane magnetic fluctuations in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *JETP Lett.*, 84 :650, 2006.
- [191] M. Kubota, K. Takada, T. Sasaki, H. Kumigashira, J. Okabayashi, M. Oshima, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Takagaki, K. Fukuda, and K. Ono. Photoemission and x-ray absorption study of the two-dimensional triangular lattice superconductor  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 70 :012508, 2004.
- [192] K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama Muromachi, and T. Sasaki. Chemical composition and crystal structure of superconducting sodium cobalt oxide bilayer-hydrate. *J. Mater. Chem.*, 14 :1448, 2004.
- [193] C. J. Milne, D. N. Argyriou, A. Chemseddine, N. Aliouane, J. Veira, S. Landsgesell, and D. Alber. Revised superconducting phase diagram of hole-doped  $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 93 :247007, 2004.
- [194] Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, H. Ikeda, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama Muromachi. Unconventional superconductivity induced by quantum critical fluctuations in hydrate cobaltate  $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ —Relationship between magnetic fluctuations and superconductivity revealed by Co nuclear quadrupole resonance—. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75 :124714, 2006.
- [195] J. Bobroff, G. Lang, H. Alloul, N. Blanchard, and G. Collin. NMR study of the magnetic and metal-insulator transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  : A nesting scenario. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :107201, 2006.
- [196] L. M. Helme, A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. Prabhakaran, D. A. Tennant, A. Hiess, and J. Kulda. Three-dimensional spin fluctuations in  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94 :157206, 2005.
- [197] T. F. Schulze, P. S. Häfliger, C. Niedermayer, K. Mattenberger, S. Bubenhofer, and B. Batlogg. Direct link between low temperature magnetism and high temperature sodium order in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *arXiv :0707.1630v1*.
- [198] K.-W. Lee and W. E. Pickett. Charge and spin ordering in insulating  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  : Effects of correlation and symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :096403, 2006.
- [199] T.-P. Choy, D. Galanakis, and P. Phillips. Proposed insulating ground state of  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  : Squaring the triangle. *Phys. Rev. B*, 75 :073103, 2007.
- [200] S. Zhou and Z. Wang. Charge and spin order on the triangular lattice :  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  at  $x=0.5$ . *Phys. Rev. Lett.*, 98 :226402, 2007.
- [201] K.-W. Lee, J. Kuneš, P. Novak, and W. E. Pickett. Disproportionation, metal-insulator transition, and critical interaction strength in  $\text{Na}_{\frac{1}{2}}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94 :026403, 2005.
- [202] G. Gašparović, R. A. Ott, J.-H. Cho, F. C. Chou, Y. Chu, J. W. Lynn, and Y. S. Lee. Neutron scattering study of novel magnetic order in  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 96 :046403, 2006.
- [203] T. Imai, F.L. Ning, M. Van Dyken, F.C. Chou, A. P. Reyes, and P. L. Kuhns. Spin freezing and melting in  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ . *arXiv :cond-mat/0607625v1*.
- [204] C. H. Wang, X. H. Chen, T. Wu, X. G. Luo, G. Y. Wang, and J. L. Luo. In-plane ferromagnetism in charge-ordering  $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 96 :216401, 2006.
- [205] H. Watanabe, Y. Mori, M. Yokoi, T. Moyoshi, M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, N. Igawa, and K. Kakurai. Magnetic and metal-insulator transitions in  $\beta\text{-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  and  $\gamma\text{-K}_{0.5}\text{CoO}_2$ —NMR and neutron diffraction studies—. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75 :034716, 2006.
- [206] M. D. Johannes, I. I. Mazin, and D. J. Singh. Three-dimensional magnetic interactions in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  : First-principles calculations and analysis of exchange mechanisms. *Phys. Rev. B*, 71 :214410, 2005.
- [207] C. Yasuda, S. Todo, K. Hukushima, F. Alet, M. Keller, M. Troyer, and H. Takayama. Néel temperature of quasi-low-dimensional Heisenberg antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :217201, 2005.
- [208] L. Balicas, M. Abdel Jawad, N. E. Hussey, F. C. Chou, and P. A. Lee. Shubnikov–de Haas oscillations and the magnetic-field-induced suppression of the charge ordered state in  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94 :236402, 2005.
- [209] D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, D. Wu, J. L. Luo, N. L. Wang, A. Kuprin, A. Fedorov, R. J. Cava, L. Viciu, and M. Z. Hasan. Quasiparticle dynamics in the vicinity of metal-insulator phase transition in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 96 :046407, 2006.
- [210] G. Grüner. The dynamics of spin-density waves. *Rev. Mod. Phys.*, 66 :1, 1994.
- [211] N. P. Ong and P. Monceau. Anomalous transport properties of a linear-chain metal :  $\text{NbSe}_3$ . *Phys. Rev. B*, 16 :3443, 1977.
- [212] R. M. Fleming, J. A. Polo, Jr., and R. V. Coleman. Oscillatory magnetotransport in  $\text{NbSe}_3$  and  $\text{TaSe}_3$ . *Phys. Rev. B*, 17 :1634, 1978.
- [213] C. Hess, C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt, and Z. S. Teweldemedhin. Magnetotransport and thermopower properties of the quasi-two-dimensional charge-density-wave compounds  $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$  ( $m=4,6$ ). *Phys. Rev. B*, 54 :4581, 1996.
- [214] N. L. Wang, Dong Wu, G. Li, X. H. Chen, C. H. Wang, and X. G. Luo. Infrared spectroscopy of the charge ordering transition of  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 93 :147403, 2004.
- [215] S. Lupi, M. Ortolani, L. Baldassarre, P. Calvani, D. Prabhakaran, and A. T. Boothroyd. Optical conductivity and charge ordering in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 72 :024550, 2005.
- [216] J. Wooldridge, G. Balakrishnan, D. M<sup>c</sup>K. Paul, C. Frost, P. Bourges, and M. R. Lees. Intraplanar magnetic excitations in  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  : An inelastic neutron study. *arXiv :cond-mat/0608196v2*.
- [217] J. Merino, B. J. Powell, and Ross H. McKenzie. Ferromagnetism, paramagnetism, and a Curie-Weiss metal in an electron-doped Hubbard model on a triangular lattice. *Phys. Rev. B*, 73 :235107, 2006.
- [218] Y. Nagaoka. Ferromagnetism in a narrow, almost half-filled s band. *Phys. Rev.*, 147 :392, 1966.
- [219] J. Wooldridge, D. M<sup>c</sup>K. Paul, G. Balakrishnan, and M. R. Lees. The magnetic field and pressure dependence of the magnetic ordering transition in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.6 \leq x \leq 0.72$ ). *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :4731, 2006.
- [220] Y. V. Sushko, O. B. Korneta, S. O. Leontsev, R. Jin, B. C. Sales, and D. Mandrus. Pressure effects on superconducting and magnetic transitions in layered sodium cobalt oxides,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *J. Low Temp. Phys.*, 142 :573, 2006.
- [221] J. S. Brooks, X. Chen, S. J. Klepper, S. Valfells, G. J. Athas, Y. Tanaka, T. Kinoshita, N. Kinoshita, M. Tokumoto, H. Anzai, and C. C. Agosta. Pressure effects on the electronic structure and low-temperature states in the  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub> organic-conductor family (M=K, Rb, Tl, NH<sub>4</sub>). *Phys. Rev. B*, 52 :14457, 1995.

- [222] K. Kuroki, S. Ohkubo, T. Nojima, R. Arita, S. Onari, and Y. Tanaka. Unified origin for the 3D magnetism and superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 98 :136401, 2007.
- [223] C. Michioka, H. Ohta, Y. Itoh, and K. Yoshimura.  $^{59}\text{Co}$  nuclear quadrupole resonance studies of superconducting and nonsuperconducting bilayer water intercalated sodium cobalt oxides  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75 :063701, 2006.
- [224] H. Sakurai, N. Tsujii, O. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, K. Takada, T. Sasaki, and E. Takayama Muromachi. Valence and Na content dependences of superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 74 :092502, 2006.
- [225] K. Narita, J. Umeda, and H. Kusumoto. Nuclear magnetic resonance powder patterns of the second-order nuclear quadrupole interaction in solids with asymmetric field gradient. *The Journal of Chemical Physics*, 44 :2719, 1966.
- [226] R. B. Creel, S. L. Segel, R. J. Schoenberger, R. G. Barnes, and D. R. Torgeson. Nuclear magnetic resonance study of the transition metal monoborides. II. Nuclear electric quadrupole and magnetic shift parameters of the metal nuclei in VB, CoB, and NbB. *The Journal of Chemical Physics*, 60 :2310, 1974.
- [227] P. W. France. Effect of the anisotropic magnetic shift on polycrystalline first-order quadrupole lineshapes for noncoincident principal axes. *Journal of Magnetic Resonance*, 92 :30, 1991.
- [228] S. Hafner and M. Raymond. Self-consistent ionic potentials, fields, and field gradients at the lattice sites of corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). *J. Chem. Phys.*, 49 :3570, 1968.
- [229] M. Raymond. Electric-field-gradient calculations in the aluminum silicates ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ). *Phys. Rev. B*, 3 :3692, 1971.
- [230] R. Sternheimer. Effect of the atomic core on the magnetic hyperfine structure. *Phys. Rev.*, 86 :316, 1952.
- [231] R. M. Sternheimer. Effect of the atomic core on the nuclear quadrupole coupling. *Phys. Rev.*, 95 :736, 1954.
- [232] R. M. Sternheimer and H. M. Foley. Nuclear quadrupole coupling in polar molecules. *Phys. Rev.*, 102 :731, 1956.
- [233] T. P. Das and R. Bersohn. Variational approach to the quadrupole polarizability of ions. *Phys. Rev.*, 102 :733, 1956.
- [234] R. M. Sternheimer. Electronic polarizabilities of ions. *Phys. Rev.*, 115 :1198, 1959.
- [235] J. Lahiri and A. Mukherji. Electrostatic polarizability and shielding factors for ions of neon configuration. *Phys. Rev.*, 153 :386, 1967.
- [236] P. C. Schmidt, K. D. Sen, T. P. Das, and Alarich Weiss. Effect of self-consistency and crystalline potential in the solid state on nuclear quadrupole Sternheimer antishielding factors in closed-shell ions. *Phys. Rev. B*, 22 :4167, 1980.
- [237] A. A. Gusev, I. M. Reznik, and V. A. Tsitrin. Electron-electron interaction and antishielding constants of core shells of atoms. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7 :4855, 1995.
- [238] G. B. Bacskay and A. D. Buckingham. Nuclear quadrupole coupling constants in alkali halide molecules : An ab initio quantum chemical study. *Mol. Phys.*, 91 :391, 1997.
- [239] Y. Michihiro and G. D. Mahan. Shielding factors of ions in rock-salt crystals. *Phys. Rev. B*, 56 :12151, 1997.
- [240] G. Klösters and M. Jansen. Determination of the ( $\text{Na}^+$ ) Sternheimer antishielding factor by  $^{23}\text{Na}$  NMR spectroscopy on sodium oxide chloride,  $\text{Na}_3\text{OCl}$ . *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 16 :279, 2000.
- [241] G. Burns. Crystal fields at rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 42 :377, 1965.
- [242] D. Ikenberry and T. P. Das. Nuclear-quadrupole effects in alkali-halide solid solutions. *Phys. Rev.*, 184 :989, 1969.
- [243] S. Nagel. Cluster calculation of electronic structure and quadrupole interaction in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 18 :3673, 1985.
- [244] J. C. Phillips. Covalent bond in crystals. I. Elements of a structural theory. *Phys. Rev.*, 166 :832, 1968.

