
UNIVERSITE de CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. : SCIENCES

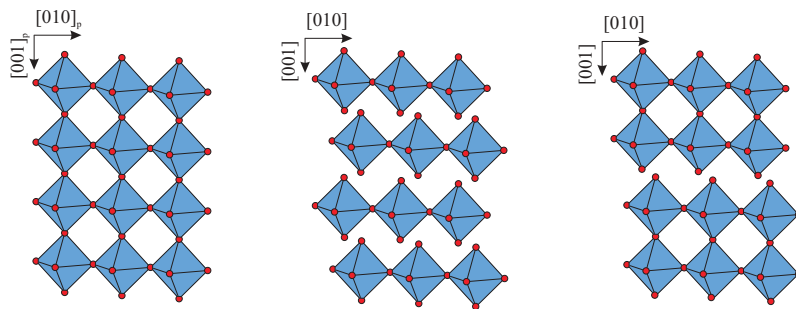
ECOLE DOCTORALE SIMEM

Thèse de Doctorat de l'Université de Caen

Spécialité Chimie des Matériaux

(Arrêté du 30 mars 1992)

Etudes de perovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale



Soutenance le 06 Décembre 2002 par **Cécile AUTRET**

Directeurs de thèse : Christine MARTIN & Gilles ANDRE

Composition du jury :

Rapporteurs :	Mme F. Bourée	Ingénieur CEA - LLB Saclay
	M. Z. Jirak	Professeur - Institut de Physique de Prague
Examineurs :	M. B. Raveau	Professeur - Université de Caen
	Mme M. Hervieu	Professeur - ISMRA Caen
	M. A. Maignan	Directeur de Recherche - CRISMAT Caen
	M. G. André	Ingénieur CEA - LLB Saclay
	Mme C. Martin	Directeur de Recherche - CRISMAT Caen



Ce travail a été réalisé au laboratoire Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) à Caen ainsi qu'au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA à Saclay. Je tiens à remercier M^r le Professeur Bernard Raveau (directeur du CRISMAT) et M^r C.-H. De Novion ainsi que M^r Monceau (directeurs du LLB) de m'avoir accueillie dans leurs équipes de recherche et fourni d'excellentes conditions de travail.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Françoise Bourée, Ingénieur CEA du laboratoire Léon Brillouin et Monsieur Zdenek Jirak, Professeur à l'Institut de Physique de Prague, qui malgré la charge que cela représente ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Christine Martin, Directeur de Recherches au CRISMAT (Caen) et Monsieur Gilles André, Ingénieur CEA au LLB (CEA-Saclay) qui m'ont encadrée tout au long de la thèse. Nos nombreuses discussions ont été très enrichissantes et ont largement contribué aux résultats obtenus.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Madame le Professeur Maryvonne Hervieu et Mr Richard Retoux qui m'ont initiée à la microscopie électronique en transmission. J'ai bénéficié de leurs nombreuses compétences et de leurs conseils précieux. J'aimerais également remercier Mr Antoine Maignan pour m'avoir permis de réaliser les caractérisations physiques.

Je ne saurais oublier Mme Françoise Bourée et Mr Juan Rodriguez-Carvajal du Laboratoire Léon Brillouin et Mr Zdenek Jirak pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée lors des affinements de neutrons tout au long de ces années de thèse.

Je remercie chaleureusement Laurence Hervé, Veronique Baty et tous les techniciens présents pendant les trois années pour leurs aides et conseils, Eric Lecourt pour l'informatique, Muriel Morin pour le développement photos et Philippe Maheut pour ses conseils techniques en microscopie électronique. Je remercie Bernard Rieux du Laboratoire Léon Brillouin pour sa gentillesse et disponibilité.

Enfin, je remercie l'ensemble des personnes des deux laboratoires pour leur accueil et leurs divers conseils. Et je tiens à remercier tous les thésards (anciens et nouveaux) et post-docs que j'ai connus au cours de ces trois années au LLB et au CRISMAT.



Table des matières

Introduction	9
1 Généralités sur les manganites	13
1.1 Structures cristallographiques	13
1.1.1 La structure pérovskite	13
1.1.2 Le facteur de tolérance	15
1.1.3 La classification de Glazer	15
1.1.4 L'effet Jahn-Teller	16
1.2 Couplages magnétiques	18
1.2.1 Les interactions de super échange	18
1.2.2 Les interactions de double échange	20
1.3 Diagrammes de phases $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	21
1.4 Magnétorésistance et les facteurs influant sur les propriétés physiques . . .	29
1.4.1 La magnétorésistance	29
1.4.2 Les paramètres importants pour la magnétorésistance	30
1.5 Phases dérivées de la pérovskite	32
2 Techniques expérimentales	35
2.1 Synthèses des échantillons	35
2.2 Techniques d'analyse structurale sur poudre	36
2.2.1 La diffraction des rayons X	36
2.2.2 La diffraction des neutrons	37
2.2.3 L'analyse des données de diffraction	42
2.3 Stoechiométrie en oxygène	45

2.4	Microscopie électronique en transmission	46
2.4.1	La diffraction électronique	46
2.4.2	L'image haute résolution	48
2.4.3	L'appareillage	49
2.4.4	Système d'analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	49
2.5	Mesures physiques	50
2.5.1	Les mesures magnétiques	50
2.5.2	Les mesures électriques	51
3	Etude du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ et du composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	53
3.1	Introduction	53
3.2	Synthèses des composés du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	55
3.2.1	L'élaboration des échantillons	55
3.2.2	L'analyse des échantillons	56
3.3	Etude du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$	56
3.3.1	A température ambiante	56
3.3.2	Etude à basse température	60
3.3.3	L'étude en fonction de la température	63
3.4	Etude du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$	67
3.4.1	A température ambiante	67
3.4.2	A basse température	71
3.4.3	Evolution en température (de 1.5K à 300K)	75
3.5	Etude du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$	81
3.5.1	A température ambiante	81
3.5.2	La structure nucléaire et magnétique à 10K	83
3.5.3	L'évolution en fonction de la température	86
3.5.4	Les propriétés physiques	88
3.6	Le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	90
3.6.1	Composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	99
3.6.2	Les composés du système $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	107
3.6.3	Importance des conditions de synthèses	110

3.7	Composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à faible $\langle r_A \rangle$ et fort σ^2	119
3.7.1	Microscopie électronique à température ambiante	119
3.7.2	La diffraction de neutrons à température ambiante	122
3.7.3	Evolution en fonction de la température	125
3.7.4	Conclusion	128
3.8	Conclusion	129
4	Structures bidimensionnelles de type $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$	133
4.1	Historique	133
4.2	Etude du composé Ca_2MnO_4	135
4.2.1	La synthèse	135
4.2.2	L'étude structurale	136
4.2.3	L'étude en température	149
4.3	Le système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$	156
4.3.1	Le diagramme $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$	156
4.3.2	Le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ ($x = 1.75$)	161
4.3.3	L'étude de l'ordre de charges dans le système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ($x =$ 1.66, 1.6 et 1.5)	181
4.4	Etude des composés $\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$	186
4.4.1	La diffraction des rayons X	187
4.4.2	Les propriétés magnétiques et électriques	188
4.4.3	L'étude structurale et magnétique en température	190
4.5	Conclusion	197
	Conclusion	201

Introduction

Les pérovskites de manganèse sont étudiées depuis de nombreuses années. En 1993, de la magnéto-résistance dite "colossale" a été découverte dans les couches minces d'oxydes de manganèse de type $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ [1], ce qui a suscité de nouvelles recherches sur les composés de type $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ (Ln : terre rare, AE : cation divalent tel que Ca, Sr, Ba, Pb) dérivés de la structure pérovskite [1, 2, 3, 4]. Pour les industriels l'enjeu est de taille puisque des matériaux présentant de grandes valeurs de magnéto-résistance pourraient être utilisés par exemple dans la réalisation de nouvelles têtes de lecture permettant d'augmenter les capacités de mémoire des disques durs. Dans le cadre de la recherche fondamentale, de nombreuses études ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la magnéto-résistance colossale.

Dans les composés de type $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$, le manganèse présente une valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. En effet, la substitution de l'ion Ln^{3+} par les ions divalents entraîne l'oxydation du Mn^{3+} en Mn^{4+} . La valence du manganèse, directement contrôlée par x , est très vite apparue comme un paramètre crucial pour les propriétés structurales et magnétiques. D'une façon générale, les composés avec $x < 0.5$ présentent du ferromagnétisme en dessous de la température de Curie (T_C) ; pour certaines valeurs de x (typiquement de l'ordre de 0.3) et certains Ln et AE de la métallicité peut être associée à ce ferromagnétisme. C'est la magnéto-résistance négative qui apparaît alors à cette T_C qui est à l'origine des nombreuses recherches sur ces composés de type $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ avec $x \approx 0.3$, de façon à étudier l'influence de petites variations de x , ou de la taille des éléments (Ln, AE) sur les propriétés. La physique de cette transition paramagnétique isolant (PMI)-ferromagnétique métallique (FMM) a été expliquée à partir du double échange [5]. Le ferromagnétisme favorise le processus d'échange dans lequel l'électron e_g passe des ions Mn^{3+} à Mn^{4+} via l'oxygène. Près de $x \approx 0.5$, d'autres phénomènes apparaissent à basse température, tels

que différents type d'antiferromagnétisme (A, C, CE...) associés ou non à un état d'ordre de charges [6, 7]. Dans cet état d'ordre de charges, les électrons e_g sont localisés de façon périodique sur le réseau cristallin créant un ordre spatial des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} [8, 9]. Cette localisation supprime le double échange. Ainsi, les spins sont ordonnés antiferromagnétiquement du fait du super échange entre les ions Mn. Il en résulte une transition vers un état antiferromagnétique isolant (AFMI), à la température de Néel, qui peut être inférieure à la température de transition d'ordre de charges (T_{CO}).

Dans ces composés, plusieurs paramètres peuvent être considérés afin d'expliquer les propriétés de ces manganites, dont en particulier la densité de porteurs et le recouvrement des orbitales de manganèse et d'oxygène. La concentration en trous est fonction du taux de Mn^{4+} introduit dans une pérovskite de manganèse $LnMnO_3$ ne contenant que du Mn^{3+} soit par substitution du lanthanide par un cation divalent, soit par substitution du manganèse (Mn^{3+}) par un cation présentant un taux d'oxydation plus bas. Ce rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} est directement relié à la substitution du lanthanide trivalent Ln^{3+} par un cation divalent AE^{2+} . Le recouvrement des orbitales 3d du manganèse et 2p de l'oxygène dépend de la distance Mn-O-Mn entre deux octaèdres consécutifs et de l'angle Mn-O-Mn. Ces deux paramètres peuvent être modifiés en faisant varier la taille des cations (Ln, AE). L'effet de la taille moyenne des cations sur le site A ($\langle r_A \rangle$), à valence du manganèse fixe, a beaucoup été étudié [10, 11] pour des composés à comportement PM-FM ($x \approx 0.3$). Il a ainsi été observé que T_C , qui correspond à la température de transition isolant-métal (T_{IM}), augmente régulièrement avec $\langle r_A \rangle$. Ces deux températures (T_C et T_{IM}) prennent une valeur maximale pour des $\langle r_A \rangle$ élevés, mais ensuite diminuent [12, 13]. Ces études ont permis de mettre en évidence un autre paramètre influant sur les propriétés : le désordre dû à la différence de taille des cations répartis sur le même site A. Ce paramètre est calculé à partir de la formule de la variance $\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$ (y_i correspond au taux de l'atome i par unité formulaire) [14].

Les résultats reportés dans la littérature sur les composés de type $Ln_{1-x}AE_xMnO_3$ [15, 16, 17, 18], où la valeur du manganèse est égale à +3.5, sont également intéressants. Par exemple, les manganites de type $Pr_{0.5}AE_{0.5}MnO_3$ présentent différents comportements selon les éléments $AE = Ca$ ou Sr . Le premier ($Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$) est caractérisé à basse température par un état d'ordre des charges et des orbitales avec une structure

antiferromagnétique de type CE [7, 19]. Le second composé ($\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$) montre à basse température un ordre orbitalaire avec une structure antiferromagnétique de type A [20, 21]. Notons que les groupes d'espace sont aussi différents à température ambiante (respectivement Pnma et I4/mcm).

L'intérêt de ces composés moitié Mn^{3+} moitié Mn^{4+} lié à la variété de comportements, la complexité des transitions structurales et magnétiques, nous a incités à poursuivre la synthèse et caractérisation de ces matériaux. Il nous a donc paru indispensable pour comprendre les mécanismes mis en jeu de corréler les structures (étudiées en couplant les résultats de microscopie électronique en transmission (EDS, HREM), diffraction de rayons X et des neutrons) et les propriétés magnétiques et de transport (obtenues à partir des mesures d'aimantation et résistivité en fonction de la température ou du champ).

Après avoir caractérisé des structures tridimensionnelles, nous avons cherché à mettre en évidence une éventuelle influence de la dimensionalité du réseau sur les propriétés magnétiques et structurales. L'insertion de couches de type NaCl entre les couches pérovskites de type (AMnO_3), dans les composés de la famille des phases de Ruddlesden-Popper ($\text{Ln, AE})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, va modifier les couplages magnétiques, comme cela a été montré pour les composés $n = 2$ [22]. Pour les composés $n = 1$, peu de résultats sur les faibles propriétés de magnétorésistance ont été rapportés dans des systèmes à base de Ca [23], ainsi que sur les mises en ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ qui ont été observées sur les composés de type $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ [24, 25, 26, 27]. Nous nous sommes focalisés sur ces pérovskites de la famille des phases Ruddlesden-Popper $n = 1$. De la même façon que pour les composés tridimensionnels, nous nous sommes attachés au cours de ce travail à établir des relations entre compositions, structures, tailles des cations, interactions magnétiques et propriétés de transport.

Ce manuscrit comprend 4 chapitres. Le premier chapitre sera consacré aux propriétés physiques et structurales des pérovskites de manganèse. La description de la structure cristallographique sera d'abord abordée, pour ensuite exposer les différents mécanismes tels que l'effet Jahn-Teller, le double échange, le super échange. Dans un second chapitre, nous exposerons l'élaboration des échantillons et les différentes méthodes de caractérisations structurales et des propriétés que nous avons utilisées. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'influence des paramètres structuraux $\langle r_A \rangle$ et σ^2 sur les propriétés

physiques dans différents composés $\text{Ln}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ou Ho et $\text{AE} = \text{Sr}$ ou Ba). En couplant les différents résultats expérimentaux obtenus, un diagramme de phase $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sera établi. Ce diagramme relativement complexe sera discuté, puis comparé à divers échantillons qui sont caractérisés par des $\langle r_A \rangle$ et σ^2 différents. Dans le chapitre 4, nous exposerons les résultats structuraux et magnétiques des composés bi-dimensionnels de type $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$. Dans un premier temps, les résultats obtenus sur le composé Ca_2MnO_4 seront présentés. Nous montrerons que la symétrie de la structure peut être soit $I4_1/acd$, soit Cmca . Une description précise de la structure dans chaque symétrie sera effectuée. L'étude en microscopie électronique a montré la coexistence de deux symétries au sein d'un même échantillon. L'étude de diffraction de neutrons a mis en évidence un ordre magnétique complexe à basse température avec deux structures magnétiques. Ce type de composés présente souvent des défauts d'empilement, qui seront présentés pour un composé ($x = 0.25$) appartenant au système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$. L'étude de cette solution solide ($1.5 \leq x \leq 2$) a montré l'existence d'un état d'ordre de charges pour certaines compositions, mais aussi du ferromagnétisme induisant des propriétés de magnétorésistance pour des valeurs de x élevées. A partir de la microscopie électronique, l'état d'ordre de charges a été mis en évidence avec l'apparition de réflexions supplémentaires. A partir des clichés de diffraction, une indexation de l'ensemble des réflexions sera effectuée en utilisant un supergroupe d'espace avec un vecteur de modulation $\mathbf{q} = \gamma \mathbf{c}^*$. Différentes valeurs de γ seront présentées pour différentes valeurs de x et donc différents taux de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Enfin, une étude de l'évolution de l'aimantation en fonction du taux de dopage de différents systèmes a montré que la valeur maximale est obtenue pour les composés $x = 1.92$. Pour ces valeurs, on observe une composante ferromagnétique à basse température et des propriétés de magnétorésistance. Ce résultat nous a incités à étudier l'évolution des propriétés magnétiques et structurales pour différents lanthanides pour $x = 1.92$.

Chapitre 1

Généralités sur les manganites

1.1 Structures cristallographiques

1.1.1 La structure pérovskite

Le minéral CaTiO_3 a donné son nom à cette structure cristallographique. Les pérovskites ont pour formule générale ABX_3 , où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X l'oxygène, le soufre ou un halogène. Dans la suite de ce manuscrit, B correspondra au manganèse et X à l'oxygène. La charpente iono-covalente est constituée d'octaèdres BX_6 partageant leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. L'association des octaèdres forme des cavités dans lesquelles se localisent les cations A, adoptant une coordinence 12. La structure pérovskite est représentée figure 1.1.

La structure pérovskite, lorsqu'elle n'est pas déformée, adopte une symétrie cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Un motif ABX_3 par maille suffit pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a_p , est proche de 4 Å et correspond à la distance B-X-B. Toutefois beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée nécessitant le choix d'une maille plus grande pour décrire la structure. Plusieurs effets peuvent être à l'origine de ces déformations, entre autres celui dû à la différence des rayons ioniques des cations A et B (désaccord entre les deux sous-réseaux AO et BO) ou encore celui dû aux déformations possibles des octaèdres, tel que l'effet Jahn-Teller qui sera détaillé dans le paragraphe suivant.

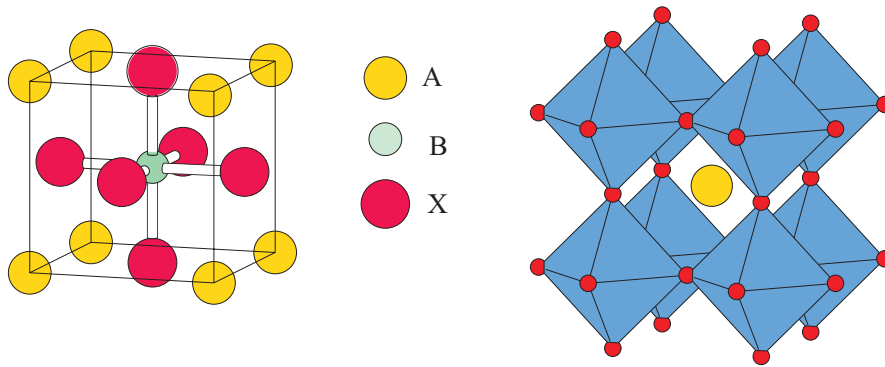


FIG. 1.1 – Structure pérovskite. a) atome A à l'origine de la maille ($a_p \times a_p \times a_p$), b) atome B à l'origine (octaèdres BX_6 représentés).

Il existe différents types de défauts dans les structures pérovskites. La non-stœchiométrie peut être définie comme un défaut ponctuel : lacunes cationiques sur les sites A, B ou anioniques [28, 29]. Lorsque la concentration en défauts augmente, une mise en ordre de ces défauts peut être observée dans tout le cristal afin de minimiser l'énergie de réseau. Si la mise en ordre des défauts s'établit à longue distance, un réarrangement structural peut être observé. Les structures en couches sont un exemple de l'extension périodique d'un défaut planaire à tout le cristal. Elles se distinguent par un plan selon lequel a lieu le cisaillement de la pérovskite tridimensionnelle, pour créer des feuillets, et par le vecteur de glissement entre deux feuillets adjacents. Pour les phases de Ruddlesden-Popper étudiées et abordées dans la suite de ce chapitre, le plan de cisaillement est $(001)_p$.

La structure pérovskite, de symétrie cubique dans le cas idéal, présente souvent des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Trois mécanismes peuvent être à l'origine de ces déformations :

- déformation des octaèdres (BO_6)
- déplacements des cations (B) dans les octaèdres
- inclinaison des octaèdres

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques (ex. Jahn-Teller). Le troisième peut être réalisé par inclinaison (ou "tilting" en anglais) des octaèdres MnO_6 rigides, reliés par le sommet (classification de Glazer). Ce type de déformation est observé lorsque le rayon du cation A est faible.

1.1.2 Le facteur de tolérance

Goldschmidt [30] a étudié la stabilité des structures pérovskites en utilisant des critères géométriques. En effet, ces structures sont soumises à des conditions bien définies entre les dimensions des rayons des atomes A, B et O (correspondant à l'atome X dans la description de la pérovskite). Ainsi le facteur de tolérance a été défini par la relation :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A ou B et à l'oxygène O. Ce facteur caractérise l'adéquation entre les deux sous-réseaux "AO" et "BO". La structure pérovskite est stable lorsque $0.75 < t < 1.02$. La maille cubique idéale correspond à la valeur $t = 1$. Pour des valeurs proches de 1, la symétrie est rhomboédrique ($R\bar{3}c$) comme LaAlO_3 [31, 32] qui résulte d'une inclinaison des octaèdres selon [111]. Pour des valeurs plus faibles, on peut observer par exemple une structure orthorhombique (Pnma) de type GdFeO_3 [33]. Il est à souligner qu'il existe d'autres déformations structurales de symétrie Imma, I4/mcm... Lorsque le rayon du cation A devient plus grand, $t > 1$, la structure évolue vers une symétrie hexagonale, telle que celle observée pour BaMnO_3 [34, 35].

1.1.3 La classification de Glazer

Glazer a proposé une notation permettant de classer toutes les rotations d'octaèdres autour des 3 axes de la pérovskite cubique [36]. Cette notation décrit 23 systèmes de "tilts" qui depuis ont aussi été étudiés par Woodward [37, 38]. Le "tilt" est décrit en spécifiant la rotation des octaèdres autour des 3 axes possibles de la pérovskite idéale. La rotation autour de chaque axe est décrite par 2 symboles. Le premier est une lettre a, b et c caractérisant l'amplitude de rotation autour de cet axe par rapport à l'amplitude de rotation autour des autres axes. Si l'amplitude est la même, la même lettre est utilisée pour chaque axe. Sinon une autre lettre est utilisée. Le second symbole est un exposant indiquant si la rotation des octaèdres dans les couches voisines est dans le même sens (+) ou dans le sens opposé (-). L'exposant 0 signifie qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré.

Les trois systèmes les plus utilisés sont présentés sur la figure 1.2.

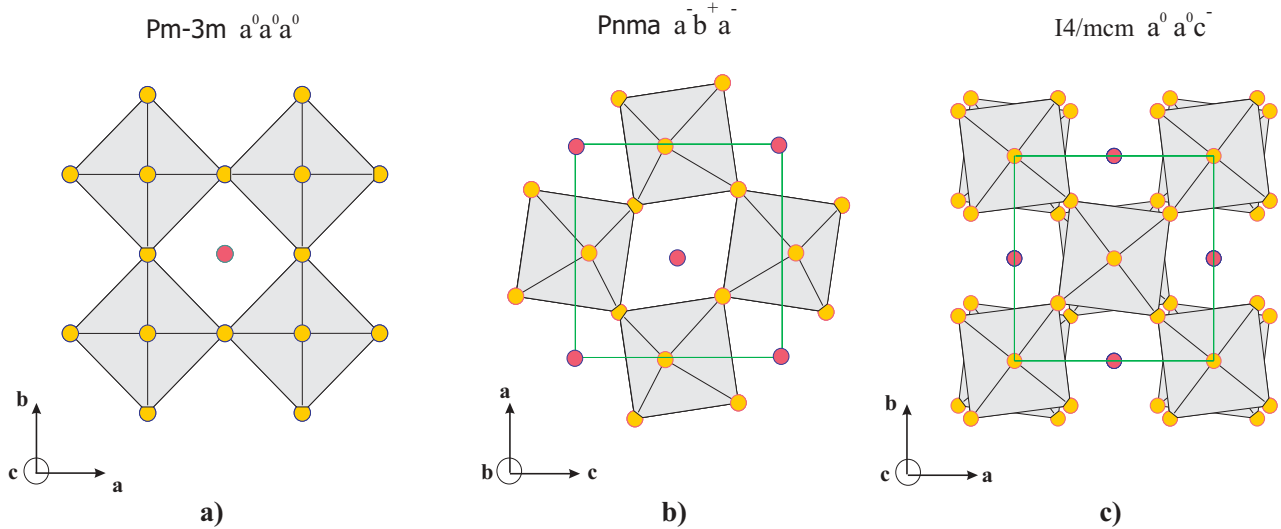


FIG. 1.2 – Exemple de représentation de la notation de Glazer pour 3 groupes d'espace différents ($Pm\bar{3}m$, $Pnma$ et $I4/mcm$).

$a^0 a^0 a^0$: décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$

$a^- b^+ a^-$: l'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais différente selon b. La rotation des octaèdres voisins selon a et c est dans une direction opposée, et identique selon b. Ce système de "tilt" est typique du groupe d'espace $Pnma$.

$a^0 a^0 c^-$: l'amplitude de rotation est nulle le long de l'axe a et b (c'est-à-dire dans le plan de base), mais il existe une rotation le long du grand axe avec une direction opposée entre chaque couche. Cette représentation correspond au groupe d'espace $I4/mcm$.

1.1.4 L'effet Jahn-Teller

La déformation structurale peut être due à l'élongation ou la compression des octaèdres BO_6 . Cet effet, appelé effet Jahn-Teller [39, 40], peut être défini par le théorème suivant : "Pour toute molécule non linéaire, il ne peut y avoir dégénérescence de l'état électronique dans un état stable". Ainsi une structure polyatomique, dont les noyaux atomiques ne sont pas tous alignés sur une même droite, va évoluer vers une configuration stable dans laquelle l'état électronique ne sera plus dégénéré. Pour cela une déformation se produit, entraînant une augmentation de l'énergie élastique et une variation du champ cristallin.

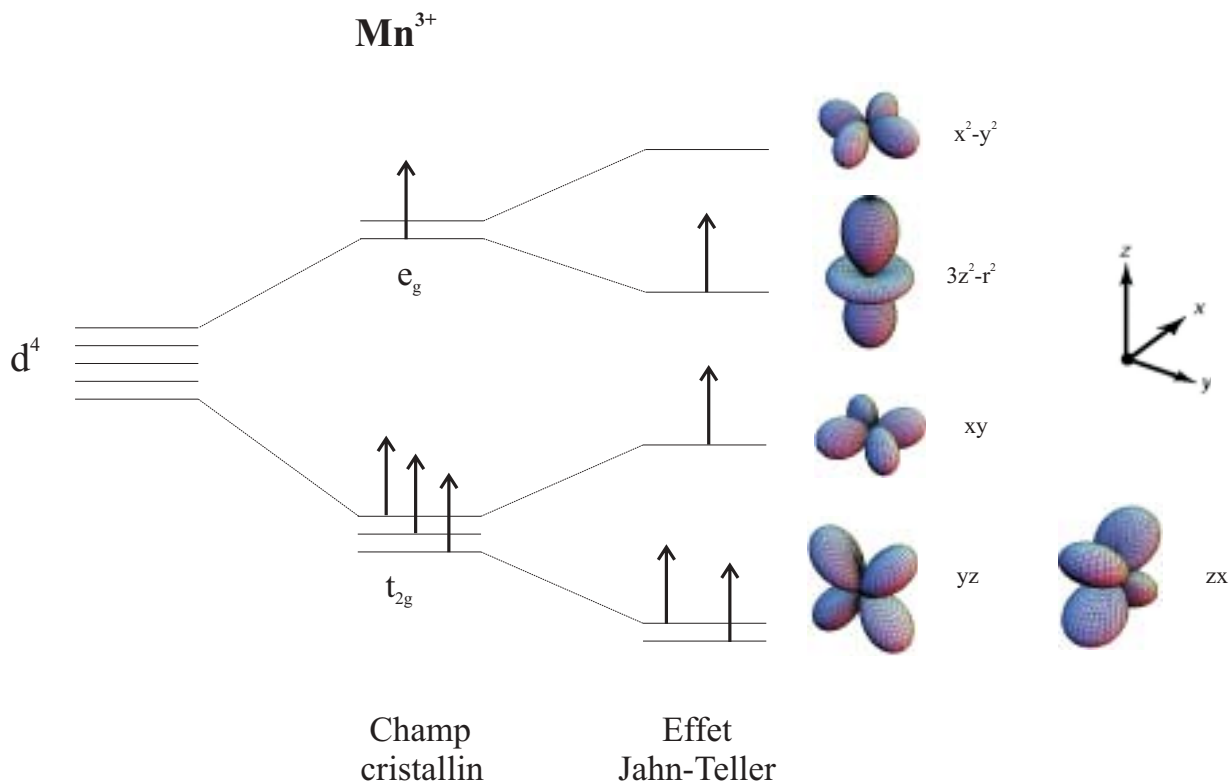
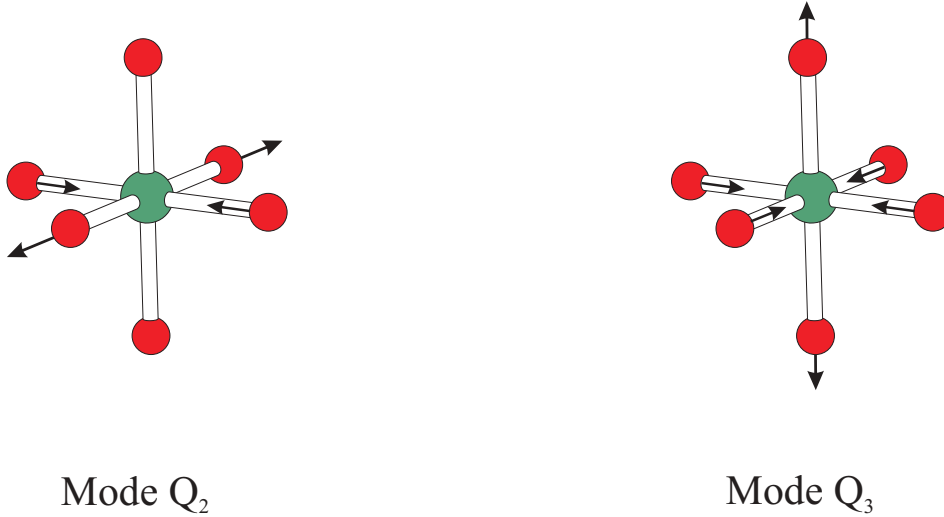


FIG. 1.3 – Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller.

Ainsi la déformation structurale tend à abaisser la symétrie locale de chaque atome afin de minimiser l'énergie du système.

Dans le cas des manganites, seul l'ion Mn^{3+} présente un tel effet, en raison de son état électronique $3d^4$. Dans le cas de l'ion libre, les orbitales d sont dégénérées. Si cet ion est placé dans un champ cristallin de symétrie cubique, les 5 orbitales se décomposent en un niveau t_{2g} (3 fois dégénéré) et un niveau e_g (2 fois dégénéré). Dans un champ octaédrique, l'énergie des orbitales t_{2g} est abaissée par rapport à l'énergie des orbitales e_g . Ces dernières pointent directement selon l'axe des liaisons Mn-O. D'après le théorème de Jahn-Teller, la structure va être stabilisée par la levée de dégénérescence du niveau e_g , entraînant une déformation spontanée des octaèdres MnO_6 . La levée de dégénérescence, dans le cas d'un champ cristallin et de l'effet Jahn-Teller, est présentée figure 1.3.

Cette déformation se fait par l'intermédiaire d'une variation anisotrope des différentes liaisons [41]. Elle est représentée par la superposition des 2 modes de vibration Q_2 et Q_3 présentés figure 1.4 [42, 43]. La structure se stabilise en différenciant les 3 longueurs de liaison de l'octaèdre (Mn-O) : les liaisons longues (l), les liaisons courtes (s) dans le plan

FIG. 1.4 – Mode de vibration Q_2 et Q_3 des octaèdres MnO_6 .

(xy0) et selon l'axe z les liaisons de longueur intermédiaire m [44].

1.2 Couplages magnétiques

1.2.1 Les interactions de super échange

Dans la structure pérovskite, les ions manganèse qui sont les seuls porteurs de moment magnétique, sont relativement éloignés les uns des autres. De plus, entre chaque couple d'ions manganèse se trouve un ion oxygène. Le couplage magnétique s'effectue par l'intermédiaire de cet ion non magnétique. La théorie de super échange a été développée par Anderson et Goodenough [42, 45, 46, 47, 48]. Les interactions de super échange peuvent être décrites par l'Hamiltonien suivant :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

\vec{S}_i, \vec{S}_j sont les spins localisés sur les sites i et j. J_{ij} est l'intégrale d'échange entre ces spins. Une intégrale d'échange positive est associée à un couplage ferromagnétique (**FM**). Tous les spins sont orientés dans la même direction et dans le même sens (**FM**). Si l'intégrale d'échange est négative, le couplage entre les atomes sera antiferromagnétique (**AFM**). Les spins sont dans des directions opposées (**AFM**). Les règles de Goodenough-Kanamori permettent de définir le type d'interactions entre les atomes si les configurations

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Antiferromagnétisme fort
2		Antiferromagnétisme faible
3		Ferromagnétisme faible
Cation		Orbitales t_{2g} à demi-remplies et une orbitale e_g pointant vers l'anion vide
		Orbitales t_{2g} à demi-remplies et une orbitale e_g pointant vers l'anion à demi-occupée
Anion (O^{2-})		Orbitales p _z pleines

FIG. 1.5 – Règles de Goodenough-Kanamori [48].

électroniques sont connues. Ces lois peuvent être extrapolées aux angles cation-anion-cation différents de 180° , c'est-à-dire si les orbitales ne sont plus orthogonales. Goodenough et Kanamori ont élaboré une synthèse de différents modèles de super échange en utilisant des lois semi-empiriques [43]. Ces modèles, présentés figure 1.5, décrivent les différents systèmes d'ordre magnétique dans $Ln_{1-x} AE_x MnO_3$ [6].

Par exemple, le composé $LaMnO_3$ [6], ne contient que des ions Mn^{3+} possédant des orbitales e_g à demi-remplies. Comme le montre la figure 1.6, dans le plan de base, les orbitales e_g sont perpendiculaires deux à deux. Le couplage s'effectue entre une orbitale e_g à demi-remplie et une vide. Ceci correspond au cas 3 de la figure 1.5 qui mène à un couplage ferromagnétique. Dans la direction c , toutes les orbitales e_g sont à moitié remplies, le couplage est donc antiferromagnétique (figure 1.6). Ce modèle de description peut s'appliquer sur différentes structures magnétiques connues telles que le type G du $CaMnO_3$ [6]. Ce composé ne contient que des ions Mn^{4+} , toutes les orbitales e_g sont vides. Le couplage est donc antiferromagnétique selon les trois directions. Tous les spins sont alors couplés antiferromagnétiquement. Wollan et Koehler et Goodenough ont déterminé, à partir de

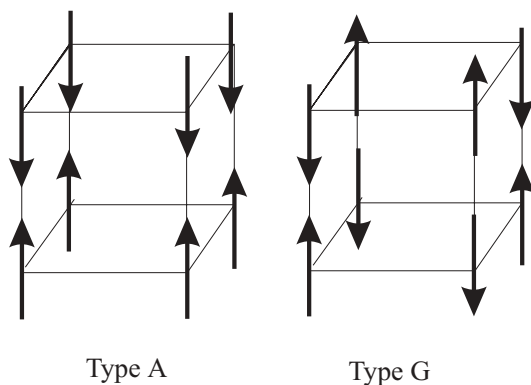


FIG. 1.6 – Arrangements magnétiques et orbitales dans les composés LaMnO_3 (type A) et CaMnO_3 (type G) [48].

la diffraction neutronique sur les composés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, différentes structures magnétiques [6, 48]. 7 arrangements de spins notés de A à G, localisés sur les ions manganèse, ont été trouvés dans la maille unitaire.

Le super échange n'est pas suffisant pour expliquer la présence de métallicité dans les composés à valence mixte tels que les manganites. En 1950, Jonker et Van Santen ont montré par des mesures d'aimantation et de résistivité le comportement ferromagnétique et métallique de certains composés dopés dérivés de LaMnO_3 [49, 50]. En 1956 [51], ils corrôlaient la structure cristalline, la structure magnétique et les propriétés de transport à l'aide des interactions magnétiques proposées par Zener [5], dites de "double échange".

1.2.2 Les interactions de double échange

En 1951, Zener a introduit un autre type de couplage d'échange pour expliquer le ferromagnétisme induit par l'introduction de Mn^{4+} , correspondant à une augmentation de trous dans le composé [5, 52]. Le processus du double échange prend en compte le saut des électrons e_g entre les sites des ions Mn^{3+} et des ions Mn^{4+} . Ce mécanisme d'échange, comme le super échange, est un couplage indirect via les ions oxygène. Cependant, pour satisfaire la règle de Hund, le produit scalaire entre les spins de coeur des électrons t_{2g} des deux ions Mn^{3+} et Mn^{4+} joue un rôle dans la probabilité de saut de cet electron e_g qui est d'autant plus grande si les spins sont parallèles. Ce mouvement a été schématisé par Cieplack en 1978 [53]. Dans ce processus, il existe deux mouvements simultanés (d'où le

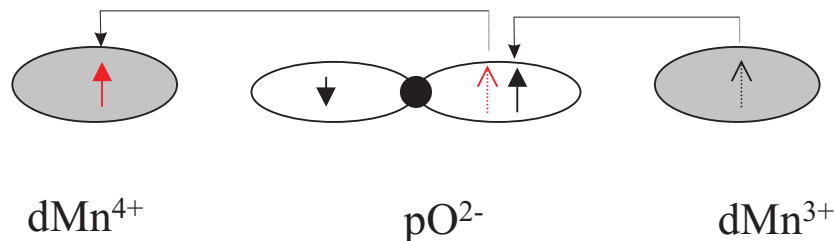


FIG. 1.7 – Mécanisme du double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion Mn^{3+} vers un ion Mn^{4+} via l'oxygène.

nom de double échange) : un électron e_g des Mn^{3+} se délocalise sur le site de l'oxygène. Et en même temps un électron du site de l'oxygène se délocalise sur le site du Mn^{4+} (figure 1.7).

En 1955, Anderson et Hasegawa [46] ont introduit un processus du second ordre dans lequel il existe entre les deux états décrits précédemment, un état intermédiaire avec un électron localisé sur l'oxygène. Si les spins localisés sont considérés comme classiques et réalisent un angle θ avec les spins plus proches voisins, la probabilité de saut (t_{ij}) sera proportionnelle à $\cos(\theta/2)$. Si $\theta = 0$, la probabilité de saut sera grande alors que si $\theta = \pi$ elle sera nulle. En d'autres termes, la délocalisation d'électron sera d'autant plus facilitée que les spins sont parallèles. Zener invoquait le couplage de Hund comme la principale raison de la présence de ferromagnétisme dans les composés de type $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ [52]. Dans cette situation, quand les électrons e_g sautent directement d'un site de manganèse à l'autre, leur énergie cinétique est minimisée si tous les spins sont alignés. Cette théorie peut être appliquée aux pérovskites de manganèse pour expliquer la forte corrélation entre la conductivité et le ferromagnétisme.

1.3 Diagrammes de phases $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Ainsi de nombreux diagrammes de phase magnétique-structure ont été déterminés à partir de caractérisations, observations, études etc... Par exemple, un diagramme de phase du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ établi par Schiffer et al. [54], est présenté figure 1.8. On observe la grande diversité des phases que l'on peut obtenir en modifiant simplement le

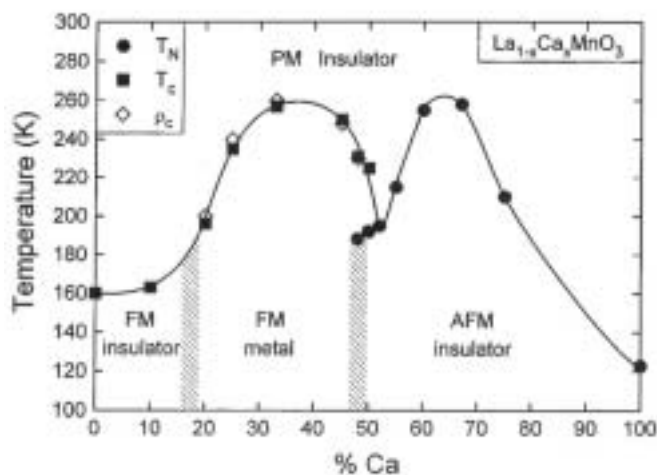


FIG. 1.8 – Diagramme de phases de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ en fonction de T et de x d'après [54].

taux de substitution (x). En effet, la substitution de l'ion La^{3+} dans le composé $LaMnO_3$ ne contenant que du Mn^{3+} , par un ion Ca^{2+} crée un déficit de charge se répercutant sur le site du manganèse qui perd un électron, pour devenir Mn^{4+} comme dans le composé $CaMnO_3$. Le diagramme peut être décrit de façon simplifiée en le séparant en deux zones $x < 0.5$ et ≥ 0.5 . Pour de faibles x et à basse température, le système reste isolant et ferromagnétique jusqu'à une certaine valeur critique. À partir de la valeur critique $x_c \approx 0.18$, le système subit une transition isolant-métal. Il devient alors ferromagnétique-métallique (FMM) à basse température. Cet état métallique s'étend jusqu'à une autre valeur critique, aux environs de 0.5. Au delà de cette valeur, une phase antiferromagnétique et isolante s'établit. L'état à basse température varie suivant le rapport La/Ca (en faisant varier x), c'est-à-dire suivant la valence du manganèse. À composition fixe, différents états peuvent être observés en température : dans un domaine $x_c < x < 0.5$, il est possible d'observer une transition isolant-métal, en faisant varier la température jusqu'à la valeur de température de Curie (T_C). En effet, à T_C le système passe d'un état ferromagnétique-métallique à paramagnétique-isolant, lorsqu'on augmente la température.

Rapidement la situation pour les faibles x s'est avérée plus compliquée. En effet, en 1960, P.G. De Gennes a étudié les composés magnétiques à valence mixte de la série $(La_{1-x}Ca_x)(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$ [55]. Il montre que si la proportion de trous (c'est-à-dire x) dans un composé augmente, la conductivité augmente. Les trous ainsi ajoutés dans un composé sont donc libres de se déplacer d'un manganèse à l'autre. Ces porteurs (les

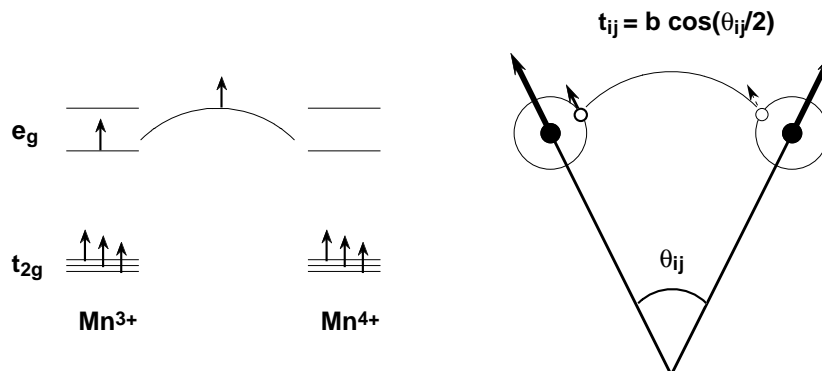


FIG. 1.9 – Mécanisme du double échange pour un état "canté".

trous) ont un fort effet sur les propriétés magnétiques. A basse température, il existe une aimantation spontanée non nulle indiquant la présence d'un couplage ferromagnétique pour des faibles x . P.G. De Gennes, utilisant l'approximation du champ moyen, suggère que l'évolution entre un état antiferromagnétique du composé pur limite LaMnO_3 , et un état ferromagnétique d'un composé à densité de trous définie, passe par un état dit "canté". P.G. De Gennes introduit un angle de "canting" correspondant à la valeur de l'angle entre les spins des deux sous-réseaux magnétiques. L'expression de l'intégrale de transfert est de la forme :

$$t_{ij} = b_{ij} \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right)$$

où b_{ij} est une constante et θ_{ij} l'angle entre les spins des électrons t_{2g} du Mn^{3+} et du Mn^{4+} (figure 1.9). Cependant une des limites du modèle de P.G. De Gennes vient du fait que ce modèle ne tient compte ni des interactions de Coulomb ni de la dégénérescence orbitalaire. Inoué et al. [56] ont établi un modèle prenant en compte l'interaction des électrons e_g itinérants avec les spins des électrons t_{2g} localisés. Un ordre hélicoïdal peut être stabilisé pour les composés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ faiblement dopés [56]. Van den Brink et Khomskii ont pris en compte la dégénérescence orbitalaire et ont pu ainsi reproduire les structures magnétiques observées [57].

Des propriétés de magnétorésistance négatives ont été découvertes pour des compositions $0.2 \leq x < 0.5$ du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Mais la grande amplitude de la magnétorésistance (c'est-à-dire le rapport de la résistivité sans champ et sous champ), observée dans les composés $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ [1, 58] ne peut pas être expliquée seulement à partir de la théorie de double échange. Aujourd'hui ces grandes amplitudes de magnétorésistance sont toujours le sujet de nombreuses discussions. L'introduction d'un fort couplage électron-phonon résultant de l'effet Jahn-Teller et conduisant à la formation de polarons de réseau [59] a permis, en partie, d'expliquer ce phénomène. Des résultats expérimentaux ont appuyé cette approche [60]. La séparation de phases entre deux états ferromagnétiques et antiferromagnétiques a aussi été proposée pour expliquer cette magnétorésistance colossale [61]. En effet, la magnétorésistance résulte d'une compétition entre un état ferromagnétique (métallique) et antiferromagnétique (ordre de charges isolant), dont le transport peut être décrit par un mécanisme de percolation. Pour une composition x_c bien choisie, la fraction ferromagnétique peut être augmentée par application d'un champ magnétique de façon à atteindre le seuil de percolation [62, 8]. Le composé présente alors une transition de type isolant-métal [63, 64]. La percolation permet d'expliquer la forte diminution de la résistivité sous un champ magnétique et donc la magnétorésistance colossale. Nous allons discuter dans la suite de la phase isolante antiferromagnétique qui sera en compétition avec la phase ferromagnétique pour comprendre l'origine de la magnétorésistance colossale dans ces composés.

Dans les types de diagrammes $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$, un autre phénomène est vite apparu comme très important : l'ordre de charges. Les travaux de Goodenough [42] ont permis d'expliquer les résultats obtenus à partir la diffraction neutronique sur les composés de type $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ [6, 7], notamment l'apparition de l'antiferromagnétisme pour les phases $x = 0$ et de type CE (figure 1.10) pour les phases $x = 0.5$. Des études ont montré que l'ordre de charges apparaît dès les compositions $x = 0.5$, évolue avec le taux de Mn^{3+} et Mn^{4+} pour disparaître dans les zones à forte concentration en Mn^{4+} ($x > 0.8$) [65, 66]. L'arrangement CE, très particulier, est observé à basse température dans les composés isolants à ordre de charges. L'état d'ordre de charges est caractérisé dans la sous-maille orthorhombique Pnma par un arrangement alternant des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans le plan (\mathbf{ac}) conduisant à un doublement de paramètre selon \mathbf{a} , ces plans sont

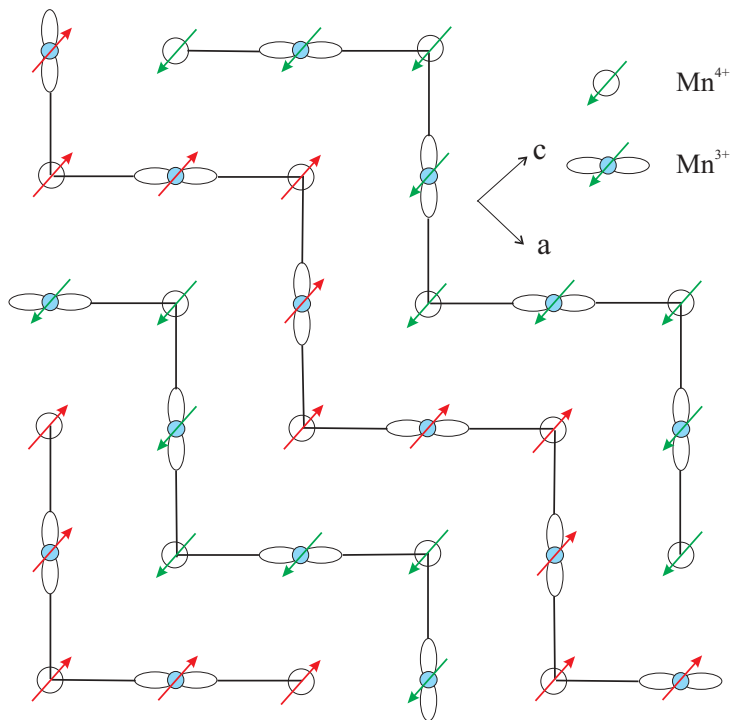


FIG. 1.10 – Vue de la phase CE dans le plan (xOz) . Les chaînes ferromagnétiques sont formées de l'alternance de Mn^{3+} et de Mn^{4+} . Chaque chaîne est couplée antiferromagnétiquement avec les chaînes voisines.

identiques le long de la direction \mathbf{b} . La structure magnétique correspondante, appelée phase antiferromagnétique de type CE, consiste en des chaînes zigzag ferromagnétiques couplées antiferromagnétiquement dans le plan (\mathbf{ac}) et antiferromagnétiquement le long de la direction \mathbf{b} . Cette structure peut être décrite en deux sous-réseaux magnétiques indépendants. Le premier sous-réseau, formé par les moments magnétiques de Mn^{3+} , est antiferromagnétique le long de la direction \mathbf{c} et ferromagnétique le long de la direction \mathbf{a} . Le second sous-réseau, constitué de Mn^{4+} , est antiferromagnétique suivant les deux directions. Les réflexions magnétiques peuvent alors être indexées avec deux vecteurs de propagation, le premier $\mathbf{k}_1 = (0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ associé au sous-réseau de Mn^{3+} et le second $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ associé au sous-réseau de Mn^{4+} . L'apparition de l'ordre de charges entraîne un doublement d'un paramètre du fait de l'ordre orbitaire. Les ions Mn^{3+} présentent un effet Jahn-Teller tandis que les ions Mn^{4+} sont non-dégénérés. Un développement d'ordre orbitaire (d_{z^2}) des ions Mn^{3+} a lieu le long des chaînes ferromagnétiques (figure 1.10).

Ce phénomène d'ordre de charges a été observé dans des composés très différents.

En effet, l'existence d'un ordre entre Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la magnétite Fe_3O_4 a été mis en évidence vers la fin des années 30 [67]. Depuis, l'état d'ordre de charges a été décrit dans d'autres oxydes de métaux de transition à valence mixte : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [68], les nickelates $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [69], mais aussi dans les oxydes de manganèse en couches : les Ruddlesden-Popper $n = 1$ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [24] et $n = 2$ $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [70]. Cet état isolant lié à l'ordre de charges peut être transformé dans le cas des manganites en état ferromagnétique métallique par application de différents facteurs dont un champ magnétique externe ou par dopage [16].

Les systèmes $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ont été largement étudiés pour leurs propriétés de magnéto-résistance colossale, il a ainsi été mis en évidence que l'ordre de charges est très sensible au rayon moyen du cation occupant le site A ($\langle r_A \rangle$) [71, 8, 9]. Les températures de transition d'ordre de charges diminuent quand $\langle r_A \rangle$ augmente dans les composés de type $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [72, 73]. Ceci est consistant avec le fait que la température de transition dépend de la déformation de réseau provenant de la taille de ces cations [15]. Plus $\langle r_A \rangle$ est faible, plus l'ordre de charges est stable, c'est-à-dire que l'application d'un champ magnétique intense est nécessaire pour déstabiliser cet état d'ordre de charges isolant vers un état ferromagnétique [74]. Par exemple dans le cas du composé $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, un champ de 40 T à 4.2K est nécessaire tandis que pour $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ un champ critique 11 T à 4.2K est suffisant [10].

Raveau et al. [17] ont étudié l'effet de la pression interne sur l'ordre de charges en faisant varier $\langle r_A \rangle$ dans les composés de type $\text{Ln}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$. Comme mentionné par Jirak et al en 1985 [7], le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ est à basse température dans un état isolant à ordre de charges et antiferromagnétique de type CE. Cependant, la substitution du site Ca par du Sr augmente la largeur de bande des porteurs et entraîne une disparition de l'état isolant ordre de charges. Pour le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ un état plus conducteur est observé associé à un état antiferromagnétique de type A et à un ordre orbitalaire $d_{x^2-y^2}$ sans ordre de charges. Ce résultat indique la présence de deux types d'ordre magnétique, l'ordre de type A et l'ordre de type CE dans les composés à moitié dopés ($x = 0.5$), et démontre l'importance du couplage entre l'ordre magnétique, orbitalaire et de charge dans ces composés.

La séparation de phases

Comme nous l'avons dit précédemment, la séparation de phases est un paramètre important pour la magnéto-résistance colossale, définie par la variation de la résistivité de plusieurs ordres de grandeur sous un champ magnétique. Afin d'obtenir les composés les plus intéressants de ce point de vue, on cherche des composés fortement isolants sans champ et fortement conducteurs quand on applique un champ magnétique par phénomène de percolation. L'obtention d'une telle propriété est possible par exemple dans certains composés contenant des mélanges de phases ferromagnétique et antiferromagnétique. En effet, l'état antiferromagnétique est isolant (mais proche de la transition M-I) lorsque le composé n'est soumis à aucun champ magnétique. La phase ferromagnétique devient plus importante sous l'effet d'un champ magnétique, le composé devient alors plus conducteur. C'est ce qui est observé dans le composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Des expériences de diffraction neutronique sur le composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [6, 42, 7], ont montré la coexistence de pics de diffraction ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Cette coexistence peut être interprétée soit par la présence d'une phase magnétique "cantée" [75, 76], soit par l'existence de deux phases indépendantes ferromagnétique et antiferromagnétique, ce dernier cas correspond à la séparation de phases. Notons que ce composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ se situe dans le diagramme à la limite du domaine ferromagnétique-isolant et du domaine ordre de charges à basse température. Il présente trois températures caractéristiques $T_{CO} \approx 180\text{K} > T_N \approx 140\text{K} > T_C \approx 120\text{K}$. Le matériau est dans un état d'ordre de charges isolant en dessous de T_{CO} . Cependant les propriétés magnétiques et de transport peuvent être totalement changées par application d'un paramètre externe. En effet, l'application d'un champ magnétique [77, 78] ou d'illumination rayons-X [79] convertit l'état isolant en état métallique. Ce phénomène a été interprété par les auteurs comme la signature d'une séparation de phases. Ce phénomène a été l'origine de modèles théoriques. Utilisant le modèle du réseau Kondo ferromagnétique [80], Kagan et al. ont démontré qu'une séparation de phases (ferromagnétique-antiferromagnétique) est plus stable qu'une phase unique "cantée" [81]. En effet, en utilisant l'Hamiltonien du double échange, il est possible de montrer que certaines valeurs de la densité électronique ne sont pas stabilisées. Pour ces valeurs, l'état fondamental n'est pas homogène. Celui-ci se sépare spontanément

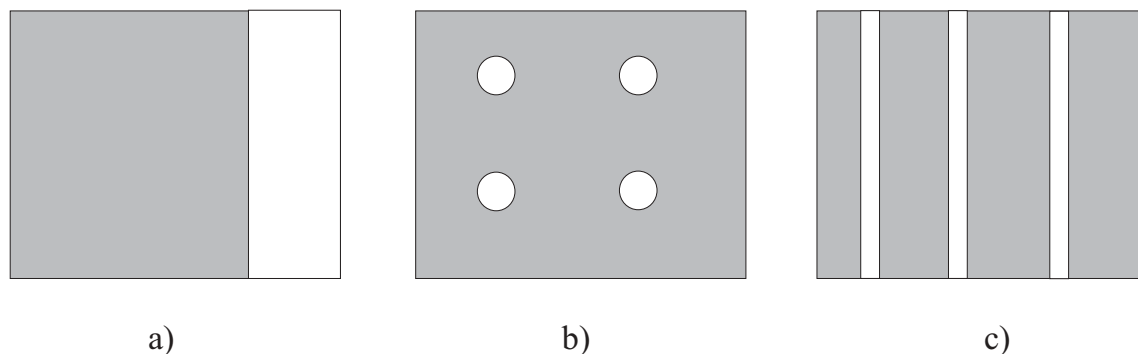


FIG. 1.11 – *Schéma des représentations macroscopiques d'état de séparation de phases (a), micro-domaines en forme de gouttelettes (b) ou de franges (c) [61].*

en des régions de différentes densités sans modification du réseau cationique. Cette séparation de phases est décrite avec une partie de l'échantillon ferromagnétique et avec une autre partie antiferromagnétique. Le composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ est un composé particulièrement intéressant pour la description de séparation de phases puisque le désordre de taille sur le site A est minimisé. En effet, les rayons ioniques sont semblables entre le Ca^{2+} et Pr^{3+} . Récemment, Radaelli et al. ont montré à l'échelle "microscopique, mésoscopique" par diffraction neutronique haute résolution l'existence de séparation de phases dans ce composé [82]. D'autres expériences ont également montré ce phénomène dans ce composé. En effet, Hervieu et al. ont mis en évidence l'existence de régions désordonnées coexistant avec des régions à ordre de charges dans certaines zones de cristaux. Il est possible de faire disparaître ces dernières sous l'effet de l'irradiation du faisceau électronique et la réapparition de cet état après augmentation et diminution en température à des endroits différents. Ce phénomène atteste que ces régions à ordre de charges ne sont pas liées à la présence de défauts structuraux ou d'inhomogénéités [83].

D'autres expériences ont montré que cette séparation de phases est présente dans d'autres types de manganites telles que $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. En effet pour $x = 0.2$ et 0.33 , Allodi et al. ont montré l'existence de micro-domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques et l'absence de phase "cantée" en RMN [84, 85]. Différentes représentations proposées pour l'état de séparation de phases sont présentées figure 1.11.

Des séparations de phase à plus grande échelle ont été mises en évidence dans des composés plus substitués ($x \approx 0.5$). Par exemple, la phase ferromagnétique métallique

dans $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ se compose de micro-domaines d'ordre de charges incommensurable dans des domaines ferromagnétiques [86, 87] (figure 1.11c). La magnéto-résistance apparaît être associée à la compétition entre deux phases ferromagnétique métallique et antiferromagnétique isolant, favorable à la magnéto-résistance colossale [88]. De récents modèles de théorie de percolation [89] en combinaison avec le concept de séparation de phases [62] ont permis d'expliquer les propriétés physiques obtenues.

Cependant, une telle séparation de phases ne prend pas compte les interactions de Coulomb. Si on tient compte de ces interactions, un autre type de séparation peut alors être envisagée : la formation de polarons magnétiques [90]. Ces polarons ne contiennent qu'une seule charge et sont ferromagnétiques. Ils sont mobiles dans la matrice et créent une déformation locale du réseau cristallin. Ces polarons peuvent être représentés par des gouttelettes ferromagnétiques autour de porteurs de charge dans une matrice antiferromagnétique. Si les polarons deviennent immobiles, une séparation de phases électronique antiferromagnétique et ferromagnétique peut alors être observée. Ce phénomène a été mis en évidence par diffusion de neutrons aux petits angles. Ces expériences sur des composés faiblement dopés $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ ont montré l'apparition d'un contraste magnétique associé à l'existence de gouttelettes ferromagnétiques. Ces objets ont une taille de quelques nanomètres [91].

Cependant des questions restent posées sur la séparation de phases : est-elle réellement électronique ou peut-elle être due à un effet de fluctuations de composition ? L'existence de ces fluctuations de compositions a été mise en évidence par des mesures au rayonnement synchrotron, comme dans le composé $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ par Woodward et al [21] et aussi dans le composé $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [86].

1.4 Magnéto-résistance et les facteurs influant sur les propriétés physiques

1.4.1 La magnéto-résistance

La magnéto-résistance (**MR**) se caractérise par la variation de la résistance électrique d'un matériau sous l'effet d'un champ magnétique H . L'amplitude de la magnéto-résistance

peut être quantifiée par différents facteurs :

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_H} \text{ ou } MR = \frac{R_0}{R_H} = \frac{\rho_0}{\rho_H}$$

où R_0 et R_H sont les résistances à une température donnée respectivement en l'absence de champ et sous un champ magnétique H . Lors de nos études, le calcul du taux de la magnétorésistance se fera avec la dernière définition. La magnétorésistance peut être négative si lors de l'application d'un champ magnétique, le système devient plus conducteur (comme dans nos composés). Elle est positive si le système devient plus résistif lors de l'application d'un champ.

Cet effet est connu depuis longtemps dans de nombreux matériaux mais la valeur de magnétorésistance est généralement faible (voisine de quelques pour cents). Cependant, dans les oxydes de manganèse de type pérovskite, la magnétorésistance peut être géante (plusieurs dizaines de pour cent), voire colossale (plusieurs centaines) [1, 58].

Dans certaines manganites, la magnétorésistance est une propriété intrinsèque due à l'existence d'une transition isolant-métal se produisant au voisinage de l'ordre ferromagnétique, à la température de Curie (T_C) et induite par un champ magnétique. Ainsi, en se plaçant à une température où la résistivité est élevée et en appliquant un champ assez fort, une phase métallique apparaît tendant à réduire la valeur de résistivité. Le champ magnétique a pour effet d'aligner les spins, ce qui favorise le mécanisme de double échange et donc la délocalisation des électrons. Le matériau devient alors conducteur.

La problématique du sujet est d'obtenir la plus grande amplitude de magnétorésistance possible à température ambiante, avec des champs magnétiques les plus faibles possibles. Un exemple intéressant est le composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ dont la magnétorésistance dépasse 10^{11} à 30K sous un champ de 5 Teslas [92].

1.4.2 Les paramètres importants pour la magnétorésistance

Les nombreuses études réalisées sur les manganites ont permis de montrer que trois paramètres (structuraux et chimiques) gouvernent les propriétés magnétiques et de transport :

La densité des porteurs c'est-à-dire le taux $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

Le rayon moyen des cations sur le site A $\langle r_A \rangle$

Le désordre engendré par la différence de taille des cations sur le site A, défini par

$$\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$$

Le taux de porteurs, c'est-à-dire le taux de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ a un effet important sur les propriétés magnétiques, du fait des interactions possibles entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , telles que le double échange ou super échange. Dans le diagramme présenté dans un paragraphe précédent, on a pu observer pour certaines valeurs de x des comportements différents à basse température : du ferromagnétisme, de l'antiferromagnétisme, un état d'ordre de charges ou même une séparation de phases. Ces différents états sont importants dans le processus de la magnéto-résistance colossale [93, 94].

Mais le taux de porteurs n'est pas le seul paramètre influant, en effet le rayon moyen $\langle r_A \rangle$ relié à la déformation structurale, influence les interactions magnétiques. La diminution du rayon ionique (Ln, AE) dans $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$, modifie l'angle de liaison Mn-O-Mn. Les interactions de double échange et de super échange, dépendantes de cet angle, sont fortement modifiées. Ainsi pour certaines valeurs de x telle que $x = 0.3$, l'interaction d'ordre ferromagnétique diminue lorsque $\langle r_A \rangle$ diminue, et éventuellement le système peut perdre son état ferromagnétique [95]. Mais il est connu que $\langle r_A \rangle$ n'est pas le seul paramètre à agir sur les propriétés physiques à taux de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ constant, le désordre σ^2 aussi dû à l'occupation d'un même site par des éléments de taille différente. Les composés avec un même $\langle r_A \rangle$ mais un σ^2 différent présentent des propriétés différentes [95]. Le désordre a un effet important sur les interactions magnétiques, tandis que $\langle r_A \rangle$ agit sur la symétrie structurale. En effet, lorsque $\langle r_A \rangle$ augmente, le système de tilt devient plus simple et se rapproche d'une symétrie cubique avec des angles Mn-O-Mn égaux à 180° . Cela signifie donc, que le système est plus propice au caractère métallique et donc aux interactions ferromagnétiques. Cependant il a été montré que la température de Curie diminue lorsque le désordre augmente au delà d'un certain seuil [96]. Ce paramètre induit alors un désordre local au sein de la structure qui tend à diminuer les interactions.

Le "désordre" dans les manganites :

L'ordre dans une phase est lié à la régularité dans la disposition des atomes, il est parfait dans un réseau idéal. Dans nos composés, plusieurs phénomènes peuvent entraîner des déviations à cet ordre parfait. La première origine est un "désaccord" ("mismatch") de rayons ioniques des cations présents sur le site A (c'est-à-dire Ln et AE). Cette différence de taille des cations crée un désordre dans la distribution des rayons de ces cations. Ce désordre peut être quantifié à l'aide de la variance σ^2 défini comme : $\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$. Chaque atome i possède un rayon r_i et un taux d'occupation y_i . Le rayon moyen $\langle r_A \rangle$ correspond à la moyenne des rayons ioniques de ces atomes i ($\langle r_A \rangle = \sum y_i r_i$). Cette différence de rayons entraîne des différences sur les liaisons A-O, créant un désordre de positions sur les oxygènes. Le désaccord de rayon est un des types de désordres mais il en existe d'autres. En effet, il existe les parois de macles ou de domaines, les ségrégations de phase. Tout ces phénomènes engendrent des contraintes à l'intérieur de l'échantillon.

1.5 Phases dérivées de la pérovskite

Ces rappels concernant les pérovskites de manganèse montrent la souplesse de cette structure et l'importance pour les propriétés de différents paramètres tels que x , $\langle r_A \rangle$... Les nombreuses recherches menées sur les manganites et l'intérêt des phénomènes observés a amené des chercheurs à étudier l'effet possible de la dimensionalité sur ces propriétés, en s'intéressant aux phases de type Ruddlesden-Popper (**RP**) [97, 98].

Ces phases **RP** ont pour formulation générale $(AX)(ABX_3)_n$ [$1 \leq n \leq 4$]. Elles sont obtenues par le plan $(001)_p$ selon lequel a lieu le découpage de la structure pérovskite. La structure pérovskite ABX_3 peut être considérée comme un empilement perpendiculaire à l'axe \vec{c} de feuillets de composition BX_2 et AX selon la séquence BX_2 - AX - BX_2 - AX . L'insertion perpendiculaire à cet axe de plans AX supplémentaires conduit par exemple à la séquence AX - BX_2 - AX - AX - BX_2 - AX que l'on peut considérer comme un empilement de blocs bidimensionnels AX - BX_2 de type pérovskite. La structure A_2BX_4 est un empilement de ces blocs translétés les uns par rapport aux autres de $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$. Pour les phases d'ordre supérieur, il suffit d'ajouter à la structure n couches AX - BX_2 avec [$1 \leq n \leq 4$]. La figure

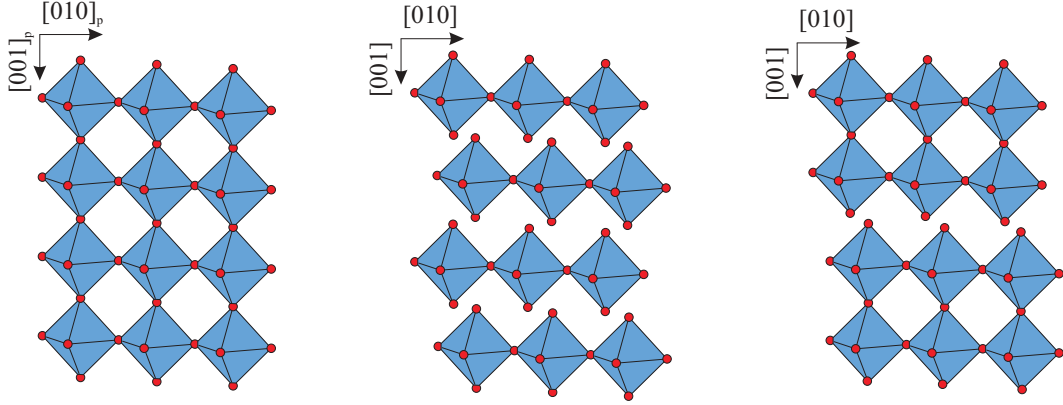


FIG. 1.12 – Relation entre la structure pérovskite et les structures RP de K_2NiF_4 ($n = 1$) et de $Sr_3Ti_2O_7$ ($n = 2$).

1.12 montre la relation structurale entre les projections selon $[100]_p$ de la pérovskite et des structures $n = 1$ et 2 des phases de Ruddlesden-Popper [99, 100, 101].

Les données cristallographiques de toutes ces phases RP sont :

groupe d'espace $I4/mmm$

$$Z = 2$$

$$a = b \approx a_p$$

$$c = 2(na_p + \frac{1}{2} a_{rs})$$

avec a_p le paramètre de maille pérovskite cubique et $a_{rs} \approx 4 \text{ \AA}$ (rs : "rock-salt", couche de type NaCl).

L'existence de magnéto-résistance et de la mise en ordre de charges dans les composés $n = 1$, nous a incités à nous focaliser sur ce type de phases avec $A = (\text{Ln}, \text{Ca})$, $B = \text{Mn}$ et $X = \text{O}$ de formule $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$. Cette étude sera présentée dans le chapitre 4 du manuscrit.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les conditions de synthèse des échantillons, ainsi que les méthodes de caractérisation.

2.1 Synthèses des échantillons

Les composés, de formule générale $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ ou $\text{Ln}_{2-x}\text{AE}_x\text{MnO}_4$, avec Ln = Lanthanides (La, Pr, Ho...), AE = alcalino-terreux (Ca, Ba, Sr), ont été synthétisés par réaction à l'état solide à partir d'oxydes ou de carbonates de pureté 99.9 %.

Les différents précurseurs ont d'abord été pesés dans les proportions stoechiométriques, afin d'obtenir la composition cationique désirée. Ils ont été ensuite mélangés et finement broyés à sec, dans un mortier en agate. Ce mélange est placé dans un creuset en platine et chauffé dans un four à 1000°C pendant 12 heures pour décarbonatation.

Après un nouveau broyage, la poudre est compactée sous forme de barreaux parallélépipédiques (de dimensions $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$), à l'aide d'une presse uniaxiale à air comprimé, exerçant une pression d'environ 1 tonne/cm².

La dernière étape de la synthèse est réalisée dans un creuset de platine mis dans un four à moufle selon un cycle thermique et une atmosphère appropriés à chaque échantillon. Cette dernière étape sera détaillée systématiquement pour chaque composé dans les chapitres suivants.

2.2 Techniques d'analyse structurale sur poudre

2.2.1 La diffraction des rayons X

Les échantillons, ainsi obtenus, sont systématiquement vérifiés par diffraction des rayons X, au moyen d'une chambre Guinier De Wolff utilisant la radiation monochromatique $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.5406 \text{ \AA}$). Les clichés enregistrés permettent de vérifier la pureté et la bonne cristallinité de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon est jugé de bonne qualité, une étude structurale à température ambiante est effectuée. Pour cela, des diagrammes de diffraction de rayons X sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips de type PW 1830 muni d'un système d'acquisition PW 3710 en géométrie Bragg-Brentano. Ce diffractomètre est muni d'un monochromateur arrière en graphite. Celui-ci a pour fonction d'améliorer le rapport signal/bruit en éliminant une partie de la fluorescence. Les conditions expérimentales d'enregistrement sont répertoriées dans le tableau 2.1.

Longueur d'onde (\AA)	Cu, $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406$
Longueur d'onde (\AA)	Cu, $K_{\alpha 2}$, $\lambda = 1.5443$
Domaine angulaire ($^{\circ}$)	10 - 100
Pas d'enregistrement ($^{\circ}$)	0.02
durée moyenne d'enregistrement par pas	10 s

TAB. 2.1 – Conditions d'enregistrement des diagrammes de diffraction X.

Du fait de la bonne résolution des rayons X, la diffraction constitue la meilleure méthode pour mettre en évidence de faibles déformations de réseau. Mais un des points faibles de cette technique tient au facteur de forme. En effet, sa décroissance en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$ conduit à une intensité diffractée qui diminue rapidement aux grands angles. L'augmentation régulière de ce facteur pour les rayons X avec le numéro atomique permet d'étudier essentiellement les atomes lourds dans les structures.

2.2.2 La diffraction des neutrons

Les avantages de la diffraction neutronique par rapport à la diffraction des rayons X proviennent de la différence d'interaction de ce rayonnement avec la matière. En effet, les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques et l'amplitude de diffusion des neutrons varie de façon presque aléatoire tout au long du tableau périodique. Ceci conduit souvent à de forts contrastes entre des atomes voisins ou entre isotopes. Il devient alors possible d'étudier des structures contenant des éléments tels que l'hydrogène ou l'oxygène.

Un autre avantage des neutrons est leur très faible absorption par la matière qui conduit à une forte pénétration dans la plupart des matériaux. Cependant, à cause du flux de neutrons comparé à celui des rayons-X, des volumes d'échantillon de l'ordre de quelques cm^3 sont nécessaires.

La diffraction de neutrons est un outil incontournable dans la détermination des structures magnétiques. Le neutron possède un spin (1/2) et peut ainsi interagir avec les moments magnétiques des électrons non appariés du composé (interaction dipolaire), et permettre une détermination des structures magnétiques.

Interaction neutron-atome

L'interaction RX-atome est défini par le facteur de diffusion atomique " f_j ". De la même façon, on rend compte de l'interaction neutron-atome par une amplitude de diffusion, qui comprend trois termes :

$$b + 2\mathbf{B}\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} + (\gamma r_0/2)f(K)\mathbf{M}_\perp\cdot\mathbf{S}$$

- b , appelé longueur de diffusion, est d'origine nucléaire et varie avec l'isotope considéré. Pour tous les noyaux, il est du même ordre de grandeur (10^{-12} cm).
- $2\mathbf{B}\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$, traduit l'interaction entre le spin du neutron \mathbf{S} de valeur 1/2 et celui du noyau \mathbf{I} . Dans le cas d'un échantillon non polarisé ($\langle \mathbf{I} \rangle = 0$), ce terme n'apporte aucune contribution cohérente.
- $(\gamma r_0/2)f(K)\mathbf{M}_\perp\cdot\mathbf{S}$, traduit l'interaction (dipolaire) entre le spin du neutron \mathbf{S} et le moment magnétique électronique \mathbf{M} de l'atome considéré (contributions de spin et

d'orbite). Dans l'expression ci-dessus, $f(\mathbf{K})$ représente le facteur de forme magnétique de l'atome considéré et \mathbf{M}_\perp la composante du moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion \mathbf{K} , soit :

$$\mathbf{M}_\perp = (\mathbf{K}/K) \wedge [\mathbf{M} \wedge (\mathbf{K}/K)] = \mathbf{M} - [\mathbf{M} \cdot (\mathbf{K}/K)](\mathbf{K}/K)$$

La diffraction de neutrons (interaction neutron-solide cristallisé ; diffusion élastique cohérente) fera ainsi intervenir le facteur de structure nucléaire $F_N(\mathbf{K})$ et le facteur de structure magnétique $F_M(\mathbf{K})$. Pour un faisceau de neutrons incidents non polarisé, l'intensité totale observée sera proportionnelle à la somme des intensités nucléaires et magnétiques : $F_N^2(\mathbf{K}) + F_M^2(\mathbf{K})$.

Afin de disposer de tous les éléments nécessaires à la détermination d'une structure magnétique, il nous faut maintenant indiquer de quelle manière nous définissons cette structure. La structure magnétique étant périodique, le moment magnétique d'un atome j situé au point de la première maille (1)

$\mathbf{r}_{1,j} = \mathbf{R}_1 + \mathbf{r}_j$ peut être écrit sous la forme :

$$\mathbf{M}_{1,j} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{m}_j(\mathbf{k}) \exp(-2i\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1)$$

Dans cette expression, $\mathbf{m}_j(\mathbf{k})$ est la composante de Fourier du moment magnétique associée au vecteur de propagation \mathbf{k} . On a bien évidemment $\mathbf{m}_j(-\mathbf{k}) = \mathbf{m}_j(\mathbf{k})^*$. L'expression du facteur de structure magnétique est :

$$F_M(\mathbf{K}) = 0.2710^{-12} \sum_{j,k} f_j(K) (\mathbf{m}_j(\mathbf{k}) - [\mathbf{m}_j(\mathbf{k}) \cdot (\mathbf{K}/K)](\mathbf{K}/K)) \exp(2i\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{K} - (\mathbf{G} + \mathbf{k}))$$

avec une contribution différente de zéro seulement pour $\mathbf{K} = (\mathbf{G} + \mathbf{k})$, \mathbf{K} est le vecteur de diffusion, \mathbf{G} un noeud du réseau réciproque, et \mathbf{k} le vecteur de propagation de la structure magnétique.

Le cas le plus simple de structure magnétique correspond à une structure ferromagnétique. Le vecteur de propagation \mathbf{k} est égal à (000) et le moment magnétique $\mathbf{M}_{1,j}$ est égal à une constante (\mathbf{m}_j).

Bien entendu, les structures magnétiques observées ne sont pas toujours ferromagnétiques, elles peuvent être antiferromagnétiques, commensurables et/ou incommensurables, colinéaires ou non.

Description des diffractomètres

Les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées sur les diffractomètres G4.1 et 3T2 du réacteur ORPHEE du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay.

La production des neutrons se fait à l'intérieur d'une enceinte appelée coeur du réacteur. Pour extraire les neutrons, on utilise des guides, qui sont des tubes dont une extrémité est située à l'optimum du flux près du modérateur et dont l'autre extrémité contient les mécanismes qui permettent de laisser sortir ou non les neutrons (le barillet). Le tout est bien sûr enfermé dans une enceinte étanche aux neutrons, quelle que soit leur énergie, et aux rayonnements divers qui accompagnent le faisceau. Afin de sélectionner une longueur d'onde, on place un monochromateur à la sortie du collimateur. Seuls les neutrons de longueur d'onde λ , tels que la condition de Bragg soit satisfaite $\lambda = 2d \sin\theta$, sont réfléchis. Ce faisceau monochromatique est diffracté par l'échantillon et l'intensité diffractée est alors enregistrée par un système de détection adapté. Dans notre étude deux diffractomètres ont été utilisés : 3T2 et G4.1. Ce sont des diffractomètres sur poudre deux axes permettant d'étudier des structures nucléaires et magnétiques. L'échantillon de poudre est placé dans un porte échantillon cylindrique en vanadium, quasi transparent au rayonnement neutronique, car le facteur de diffusion cohérente du vanadium est très faible.

Diffractomètre poudre haute résolution 3T2 :

Ce diffractomètre présenté figure 2.1 permet de déterminer plus précisément les structures cristallographiques. Il dispose d'une source de neutrons thermiques et d'un monochromateur en germanium (335) qui permet d'obtenir une longueur d'onde de 1.2251 Å. Cette longueur d'onde permet d'explorer un domaine important en $\sin(\theta)/\lambda$ (figure 2.2). Il dispose d'un bloc de vingt détecteurs espacés angulairement de 3°. Le temps d'acquisition

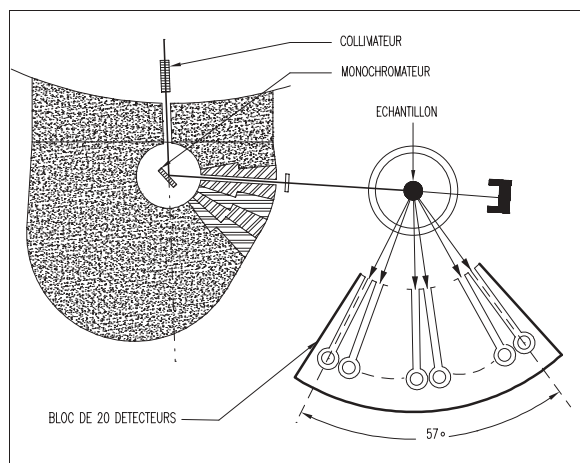


Schéma général du diffractomètre 3T2

FIG. 2.1 – Schéma du diffractomètre haute résolution 3T2

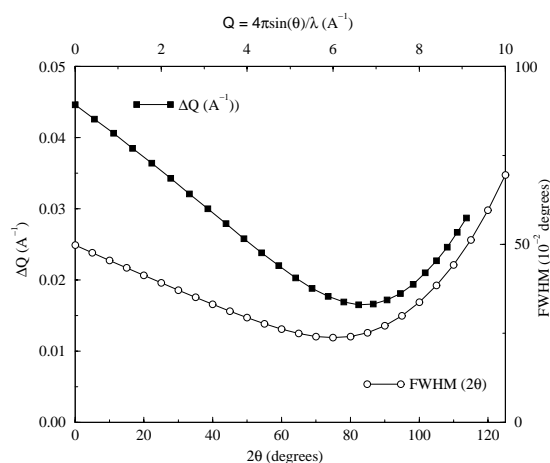


FIG. 2.2 – Courbes de résolution du diffractomètre 3T2

d'un diagramme est de l'ordre d'une journée. Les mesures peuvent être effectuées dans une gamme de température relativement importante de 1.5K à 550K. Les paramètres de profil instrumental permettent de rendre compte avec l'équation suivante des largeurs de raies des composantes Gaussienne et Lorentzienne qui varient de façon distincte en fonction de l'angle de diffraction. Dans le cas du diffractomètre 3T2, ces paramètres sont égaux à $U = 0.3225$, $V = -0.4975$, $W = 0.2475$.

$$H_G^2 = U * \tan^2(\theta) + V * \tan(\theta) + W \quad (2.1)$$

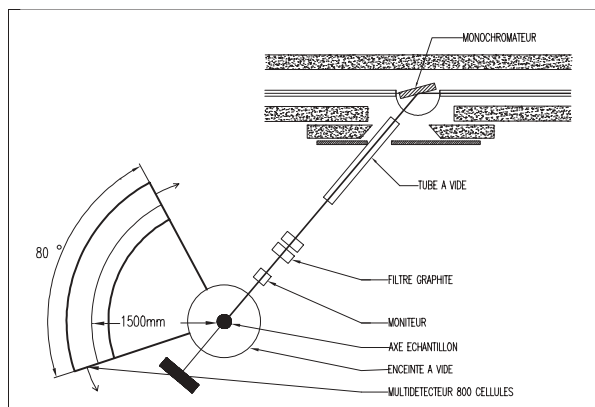
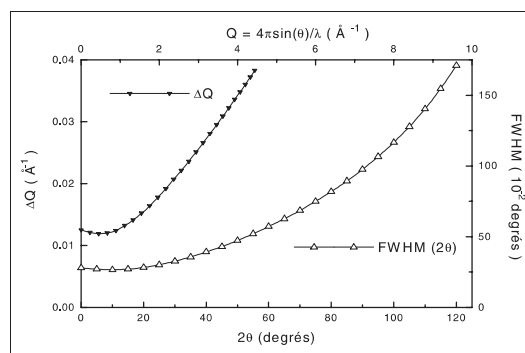


FIG. 2.3 – Schéma du diffractomètre deux axes poudre G4.1



Courbes de résolution : Δ largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de 2θ
 ∇ ΔQ en fonction de Q ($\lambda = 2.45 \text{ \AA}$)

FIG. 2.4 – Courbes de résolution du diffractomètre G4.1

Diffractomètre sur poudre deux axes à haut flux G4.1 :

Ce diffractomètre (figure 2.3) dispose d'un monochromateur focalisant en graphite pyrolytique et d'un multidétecteur de 800 cellules couvrant un angle de diffraction de 80° (par pas de 0.1° entre les cellules). La longueur d'onde utilisée est de 2.4266 \AA . Les paramètres de profil instrumental sont $U = 0.821$, $V = -0.237$ et $W = 0.078$. La résolution instrumentale est maximale aux petits angles (2θ) permettant de déterminer avec précision les structures magnétiques (figure 2.4). Par ailleurs, la rapidité d'acquisition du multidétecteur permet de suivre la cinétique de réactions pas trop rapides ou de transitions de phases. Le temps minimum d'acquisition est de l'ordre de la minute, mais plus ordinairement de l'ordre d'une demi-heure à une heure.

Cet appareil a été utilisé principalement pour la détermination des structures magné-

tiques de nos échantillons et leurs évolutions en température de 1.5K à 300K. Le temps d'acquisition pour un ensemble de données (environ 60 spectres) est de l'ordre de deux jours.

2.2.3 L'analyse des données de diffraction

L'analyse des diffractogrammes rayons-X et neutrons a été effectuée par la méthode dite de Rietveld [102, 103]. L'intensité observée en chaque point du diagramme est considérée comme la somme des contributions de toutes les raies de diffraction. Le traitement des diagrammes de diffraction neutrons a été réalisé à l'aide du programme FullProf [104]. L'interface graphique utilisée est le programme Winplotr [44].

La méthode de Rietveld est une méthode efficace pour affiner une structure. Cependant il s'agit d'une technique de minimisation de type moindre carrés, c'est à dire que, comme toutes les techniques locales d'optimisation, elle peut converger facilement vers le premier minimum rencontré même s'il s'agit d'un faux minimum. Il est donc souvent nécessaire de connaître qualitativement la structure avant de pouvoir l'affiner quantitativement.

Le principe de l'algorithme de Rietveld est l'affinement de l'ensemble du diagramme de poudre pris comme la somme de toutes les composantes individuelles de Bragg (hkl). Il permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental, en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon. Plus précisément, le programme d'affinement minimise la fonction appelée résidu :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

où w_i désigne le poids associé à l'intensité y_i mesurée au i^{eme} pas, $w_i = 1/\sigma^2(y_i)$ ($\sigma^2(y_i)$ variance de y_i).

La sommation porte sur tous les points du diagramme. L'intensité calculée au point i est déterminée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot M \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

- y_{bi} intensité du fond continu à la position $2\theta_i$
- S_{ϕ} facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de la phase
- $j_{\phi k}$ facteur de multiplicité de la k^{ieme} réflexion
- $Lp_{\phi k}$ facteur de Lorentz
- $O_{\phi k}$ facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle
- M correction de l'absorption
- $|F_k|$ facteur de structure
- $\Omega_{i\phi k}$ fonction de profil des pics

La première somme s'effectue sur l'ensemble des phases cristallines et la seconde sur toutes les réflexions voisines.

La qualité d'un affinement de profil de type Rietveld peut être évaluée par les facteurs de confiance qui permettent de déterminer l'accord entre les mesures expérimentales et calculées. Les quantités les plus employées sont les facteurs de profil, R_p et R_{wp} :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \tag{2.2}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

Pour permettre la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, le facteur "R de Bragg" est utilisé :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{cal}|}{\sum_k I_k}$$

I_k représente l'intensité intégrée "observée" de la k^{ieme} réflexion. Le facteur R_{Bragg} constitue globalement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Parmi les autres mesures de la "qualité" d'un affinement, on peut également mentionner le "goodness-of-fit" (g.o.f.) χ^2 .

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$$

Les incertitudes sur les paramètres affinés données par le programme d'affinement Rietveld sont en général sous-évaluées par rapport aux valeurs réelles d'un facteur deux à trois [105]. La méthode de Rietveld sous-estime les erreurs systématiques. Un simple calcul prenant en compte les corrélations locales peut fournir une bonne approximation des valeurs d'incertitude. Dans nos résultats, nous avons cependant conservé les incertitudes données par le programme d'affinement par souci de comparaison avec la littérature.

Les paramètres affinés :

Le facteur d'échelle et le décalage de zéro, les paramètres de maille sont affinés dans tous les cas. La structure d'un composé, c'est-à-dire les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique et les taux d'occupation, est affinée à partir des données enregistrées sur le diffractomètre haute résolution 3T2 (à 300K et 10K). L'affinement haute résolution achevé, les paramètres structuraux obtenus sont réintroduits et bloqués à leur valeur, dans l'affinement des données enregistrées sur le diffractomètre G4.1 pour étudier l'évolution en température des paramètres de maille.

Les effets microstructuraux :

Cependant, dans les matériaux et dans nos échantillons en particulier, il est assez fréquent de trouver des effets plus ou moins importants de la microstructure sur les profils, largeurs et positions des réflexions de Bragg. Ces phénomènes peuvent en principe être expliqués qualitativement à partir de la théorie de la diffraction sur des cristaux imparfaits [106]. Les caractéristiques microstructurales telles que la taille des cristallites, la présence de microcontraintes, de défauts d'empilement etc... traduisent un élargissement, ou une asymétrie ou encore un déplacement de la position de certaines raies de Bragg. De plus, ces phénomènes peuvent être isotropes ou anisotropes. Dans le cadre du programme d'affinement Fullprof [107], la prise en compte de ces effets microstructuraux est faite de manière phénoménologique, en utilisant l'approximation de Voigt : les profils de raies instrumen-

taux et ceux liés à l'échantillon lui-même sont supposés être décrits par une convolution d'une composante Gaussienne et d'une composante Lorentzienne (paramètre $\Omega_{i\phi k}$ de la fonction y_{ci}) [108, 109]. Les "FWHM" des composantes Gaussiennes H_G et Lorentzienne H_L du profil de raie ont une dépendance angulaire données par :

$$H_G^2 = (U + (1 - \zeta)^2)D_{ST}^2(\alpha_D) * \tan^2(\theta) + V * \tan(\theta) + W + IG / \cos^2(\theta) \quad (2.3)$$

$$H_L = (X + \zeta D_{ST}(\alpha_D)) \tan(\theta) + [Y + F(\alpha_Z)] / \cos(\theta) \quad (2.4)$$

U, V, W sont les paramètres de la résolution instrumentale de l'appareil utilisé. Les autres paramètres (...) sont des paramètres d'affinement qui ont des significations physiques différentes suivant les modèles microstructuraux choisis. Dans le cadre de nos composés, pour la plupart d'entre eux, les affinements ont été effectués en introduisant par rapport aux paramètres de résolution instrumentale un seul paramètre supplémentaire Y. Ce paramètre qui intervient dans la composante Lorentzienne de profil permet de rendre compte d'un élargissement isotrope des pics de Bragg lié à une taille moyenne, finie et isotrope des cristallites ou des domaines cohérents cristallins. Pour quelques uns de nos composés, nous avons dû cependant utiliser des modèles d'élargissement lié à la microstructure des échantillons un peu plus complexes. Nous avons essentiellement utilisé deux modèles : un modèle d'élargissement anisotrope lié à des microcontraintes (voir Ca_2MnO_4) et un modèle d'élargissement lié à des effets de taille (voir $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$).

2.3 Stoechiométrie en oxygène

La stoechiométrie en oxygène est un paramètre déterminant dans l'étude des composés. En effet, une déviation de la teneur en oxygène modifie le rapport des espèces $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ et ainsi change les propriétés physiques de l'échantillon. Il est donc important de pouvoir vérifier rapidement la stoechiométrie en oxygène de nos échantillons. Pour cela, une analyse par oxydométrie, basée sur le principe d'un dosage volumétrique d'oxydoréduction utilisant l'ion ferreux, est réalisée sur tous nos échantillons. L'étude en diffraction de neutrons nous permet de connaître le taux d'occupation des sites de l'oxygène et ainsi de vérifier la stoechiométrie de l'oxygène dans la phase.

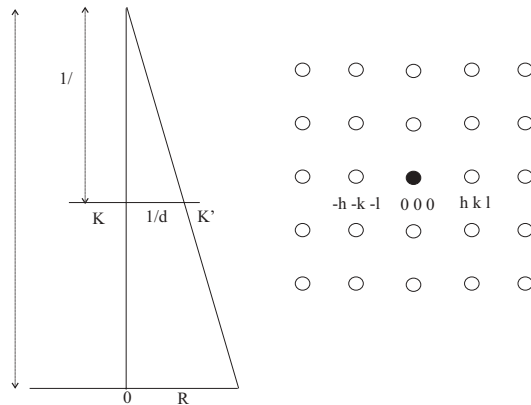


FIG. 2.5 – *Principe de mesure sur un diagramme de diffraction électronique*

Cette analyse a permis de montrer qu'aucune lacune en oxygène n'était observée dans nos échantillons .

2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique permet d'accéder à la microstructure des matériaux. Cette technique est complémentaire de la diffraction neutronique et des rayons X. La diffraction des électrons est un cas particulier de la diffraction des rayonnements. La diffraction électronique sous haute énergie permet de travailler avec de faibles longueurs d'onde ($\lambda = 0.025\text{\AA}$ pour un faisceau d'électrons accéléré sous 200kV). Le microscope électronique permet d'explorer l'espace réciproque comme l'espace réel.

2.4.1 La diffraction électronique

De la même façon que pour les rayons X et les neutrons, le diagramme de diffraction se déduit de l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque du cristal. Du fait de la faible valeur de λ , le rayon de la sphère d'Ewald ($1/\lambda$) est grand mais la zone de la sphère d'Ewald concernée par la diffraction est très petite, car les facteurs de diffusion atomique diminuent rapidement en fonction de θ . Ainsi le diagramme de diffraction électronique observé correspond à un plan du réseau réciproque non déformé. L'introduction d'un diaphragme de sélection d'aire sur le microscope (diaphragme de diffraction sur la figure 2.6) permet d'obtenir un cliché de diffraction de l'aire sélectionnée sur l'échantillon.

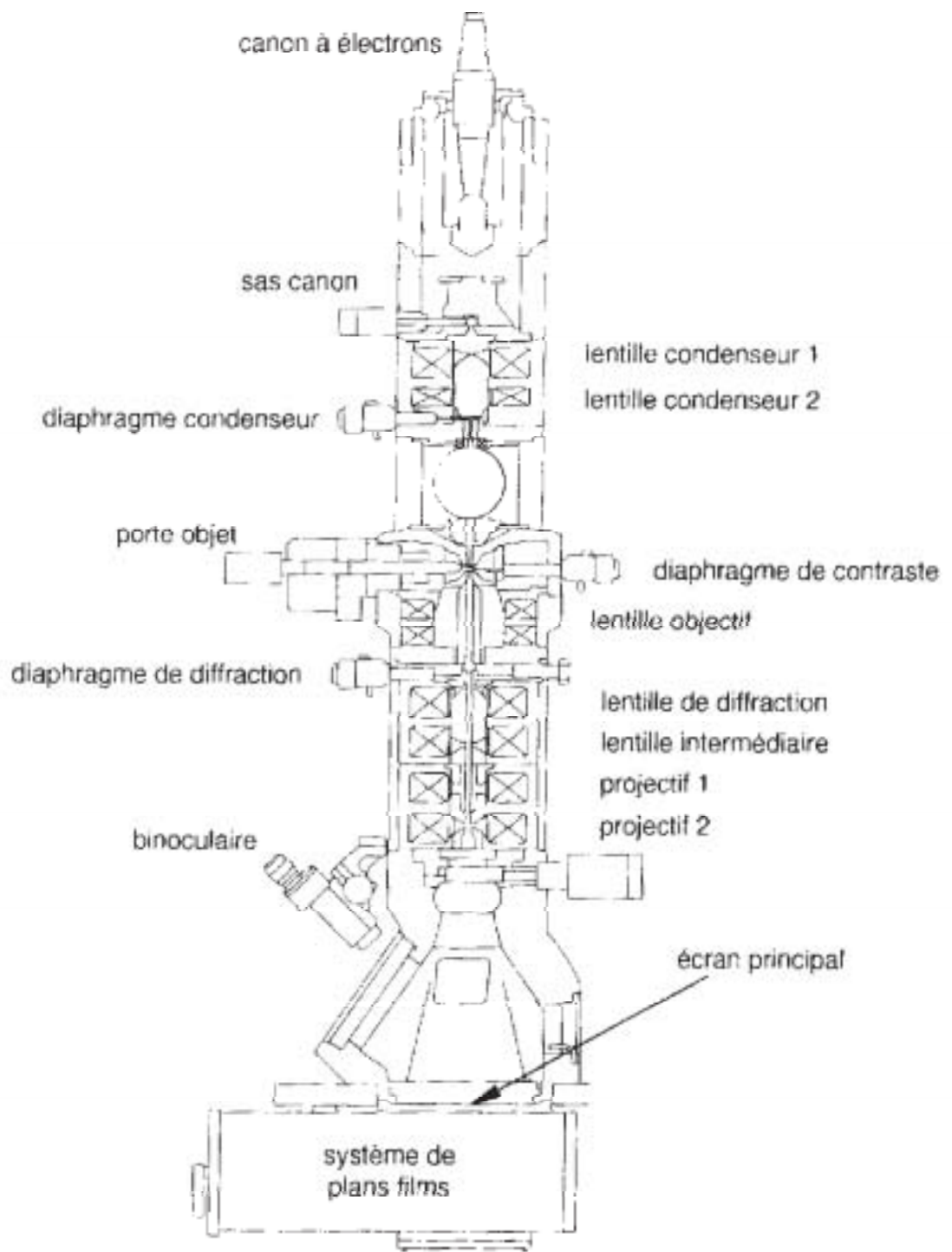


FIG. 2.6 – Schéma d'un microscope électronique

L'interaction électron-matière est forte, les échantillons observés en microscopie électronique sont donc de faible dimension. L'intensité de la réflexion est proportionnelle au carré du facteur de structure (F_{hkl}) comme dans le cas des rayons X et des neutrons :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp[-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)]$$

Les porte-objets utilisés en microscopie électronique ont au moins un mouvement d'inclinaison (deux au plus). Il est alors possible de placer le cristal de façon à le faire tourner autour d'un axe particulier et d'obtenir une série de diagrammes correspondant à différents plans du réseau réciproque. C'est la méthode dite de rotation. Par cette méthode, on accède aux paramètres de maille du cristal et aux conditions de réflexions.

2.4.2 L'image haute résolution

La technique de diffraction électronique permet d'analyser les périodicités présentes sur l'ensemble de l'aire sélectionnée sur l'échantillon. Si on place un diaphragme (diaphragme de contraste) suffisamment large pour laisser passer la tache centrale ainsi que les réflexions diffractés les plus proches ("bright field"), on recueille sur l'écran d'observation une image obtenue par interférences entre tous ces faisceaux. L'image lorsqu'elle est suffisamment agrandie présente toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristallines correspondant au cliché de diffraction sélectionné. Elle est constituée d'alignement de points noirs et blancs qui représentent la projection de la densité de potentiel des atomes de la structure. En faisant varier la focalisation de la lentille objective, on fait varier le contraste de l'image de façon à obtenir une série d'images d'un même plan avec différents contrastes. Il existe une valeur pour laquelle les conditions de défocalisation sont optimales, la valeur de Scherzer. Cette valeur correspond à un contraste tel que les contrastes noir et blanc correspondent respectivement à des atomes de forte et de faible densité.

Mais pour une interprétation plus quantitative, il est nécessaire d'effectuer des simulations tenant compte de tous les paramètres pouvant intervenir dans le contraste. Ces paramètres correspondent à l'épaisseur et l'orientation de l'échantillon, l'alignement, la focalisation et l'aberration des lentilles (C_s). Les images sont obtenues à partir d'un modèle structural à l'aide du programme Mac Tempas [110] et comparées aux images expérimentales.

tales. Les études en microscopie haute résolution ont été effectuées avec un microscope TOPCON 002B.

2.4.3 L'appareillage

Préparation de l'échantillon

Les cristaux étudiés sont mélangés dans du n-butanol et broyés dans un mortier en agate. Une goutte de la solution est alors déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Après évaporation du liquide, la grille peut être placée sur un porte-objet.

Caractéristiques des appareils

Microscope	Porte-objet	Utilisation	résolution point-point
JEOL 200CX	rotation/inclinaison $\pm 60^\circ$	Diffraction électronique Analyse EDS	5-6 Å
JEOL 2010CX	rotation/inclinaison $\pm 40^\circ$ T° amb. double inclinaison $\pm 40^\circ$ T° > 90K double inclinaison $\pm 40^\circ$ T° < 450°C	Diffraction électronique Image moyenne résolution Analyse EDS	2.4 Å
TOPCON 002B	double inclinaison $\pm 10^\circ$	Diffraction électronique Image haute résolution Analyse EDS	1.8 Å

TAB. 2.2 – *Conditions expérimentales des microscopes utilisés*

Les études par diffraction électronique et de microscopie moyenne résolution ont été réalisées à l'aide des microscopes de type JEOL 200CX et 2010 opérant sous 200kV. Les images haute résolution ont été obtenues à l'aide d'un microscope TOPCON 002B opérant sous 200kV. Les caractéristiques des microscopes sont résumées dans le tableau 2.2.

2.4.4 Système d'analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Le faisceau électronique excite les atomes de l'échantillon. Lors de la désexcitation, des électrons Auger et des photons X, ayant des énergies caractéristiques de chaque élément présent, sont émis. L'EDS consiste à enregistrer les raies émises par chaque élément et la détermination de leurs intensités relatives permet d'accéder aux proportions relatives de

chacun des éléments dans l'échantillon. En considérant les différents paramètres caractéristiques du microscope électronique, il est possible d'estimer l'erreur sur ces rapports à 2%.

Du point de vue structural, on dispose donc de différentes techniques (rayons-X, diffraction de neutrons, microscopie électronique) qui vont nous permettre de caractériser nos échantillons. Il nous faut souligner la complémentarité de ces techniques, les rayons-X permettent d'avoir une meilleure résolution pour les atomes possédant une forte densité électronique, la diffraction de neutrons permet une résolution sur les atomes d'oxygène et apporte des informations sur la structure magnétique tandis que la microscopie électronique renseigne sur la microstructure locale des échantillons (analyse quantitative des éléments cationiques, Imageries moyenne et haute résolution, ...). Toutes ces techniques permettent d'obtenir des renseignements sur le réseau réciproque (métrique, conditions d'existence, ...). Il est en effet important de confronter les résultats obtenus sur un même échantillon par les différents moyens de caractérisation.

2.5 Mesures physiques

2.5.1 Les mesures magnétiques

Les mesures d'aimantation ont été effectuées avec deux types d'appareil. Le premier est un magnétomètre à échantillon vibrant de type FONER. Cet appareil équipé d'un électroaimant, permet d'obtenir des valeurs d'aimantation (en u.e.m et après calcul en μ_B). L'échantillon est placé dans un cryostat sous flux d'hélium, la température peut aller de 4.2K à 300K et les champs magnétiques jusqu'à 1.45 T. Le moment magnétique est mesuré avec une précision pouvant atteindre au mieux 10^{-5} e.m.u.. L'échantillon est refroidi sans champ. Après application d'un champ, les mesures sont effectuées en augmentant la température.

Le second appareil est un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Cet appareil permet de travailler sur une gamme de température de 1.8K à 400K. Une bobine supraconductrice permet l'application d'un champ continu uniforme compris entre -5T et 5T. La meilleure sensibilité de l'appareil peut atteindre 10^{-8} e.m.u..

Pour effectuer les mesures, l'échantillon est alors refroidi sans champ (ZFC : Zero Field Cooled). Lorsque la température la plus basse est atteinte, on applique un champ, puis l'enregistrement du moment magnétique est effectué en température croissante.

2.5.2 Les mesures électriques

Les mesures de résistance ont été réalisées par la méthode des quatre pointes sur des barreaux frittés de dimensions $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$. Quatre contacts en indium sont disposés à l'aide d'une sonotrode à ultrasons. Les fils de cuivre soudés sur ces contacts permettent le passage d'un courant et de mesurer la tension induite dont on déduit alors la résistance d'après la relation $U = RI$. L'appareil commercial utilisé est un PPMS Quantum Design (Physical Properties Measurements System). Une bobine supraconductrice permet l'application d'un champ compris entre 0T et 7T. Les mesures peuvent être effectuées en température de 1.8K à 400K. La gamme de mesure est de $10^{-4} \Omega$ à $10^7 \Omega$. Les mesures de transport sont effectuées en fonction de la température ou du champ. Pour nos mesures, l'échantillon est mesuré lors du refroidissement à 5K sans champ, puis ces mesures sont répétées sous champ. On accède ainsi à la résistivité d'après la relation $\rho = (S \times R)/l$ (avec S la surface de l'échantillon en cm^2 et l la longueur en cm entre les contacts de l'échantillon) et aussi au rapport de magnétorésistance (MR).

Chapitre 3

Etude du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ et du composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

3.1 Introduction

L'évolution des propriétés structurales et magnétiques en fonction de $\langle r_A \rangle$, le rayon moyen des cations répartis sur le site A de la pérovskite, pour les composés de type $\text{Ln}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$, a été le sujet de nombreuses investigations [9, 16, 111, 112]. L'importance de ce paramètre a été particulièrement étudiée dans le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ pour lequel le taux de $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+}$ reste constant et égal à 1 : 1 [113]. Cette étude a permis de montrer la variété et complexité des transitions structurales et leurs relations avec les propriétés physiques (figure 3.1) [114]. La comparaison entre $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, les deux composés extrêmes du diagramme, permet d'illustrer l'influence de la taille des cations présents sur le site A sur les propriétés magnétiques et physiques. En effet, le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [7, 115] présente une transition structurale associée à un état d'ordre de charges ($T_{CO} = 250\text{K}$) [112]. A plus basse température, le composé devient antiferromagnétique avec une structure de type CE, $T_N \approx 150\text{K}$ (figure 1.10 chapitre 1). Le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [116] est caractérisé quant à lui par deux transitions magnétiques $T_C \approx 265\text{K}$ et $T_N \approx 135\text{K}$, et deux transitions structurales d'orthorhombique (Imma) à quadratique (I4/mcm) à 400K et de quadratique (I4/mcm) à orthorhombique (Fmmm) à la température de Néel. Il présente à basse température un ordre antiferromagnétique de type A. Aucun signe d'ordre de charges n'a été mis en évidence [20, 117]. Des

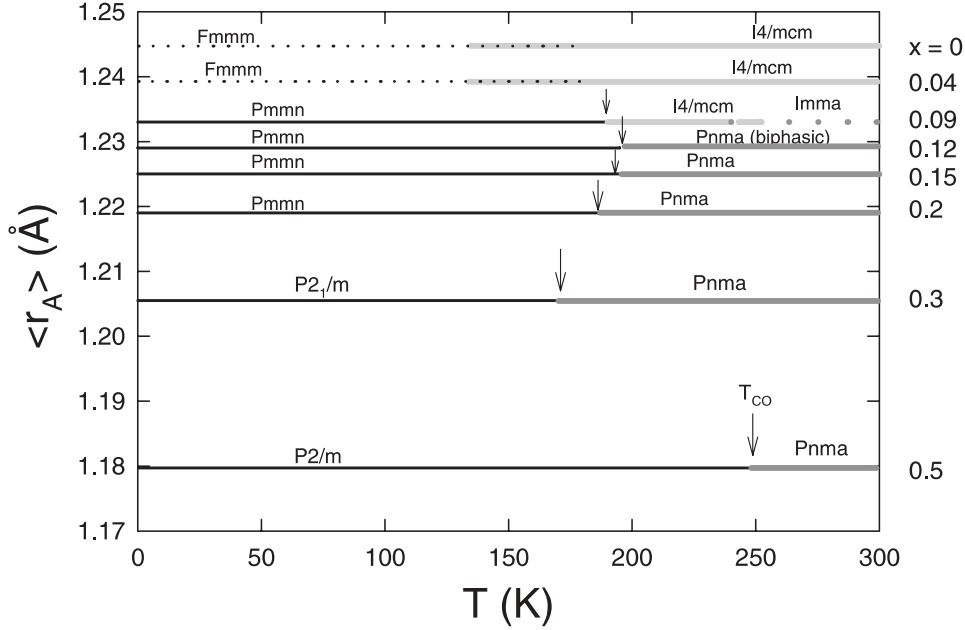


FIG. 3.1 – Evolutions caractéristiques magnétiques et structurales des composés appartenant au système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, d'après les résultats obtenus en diffraction des neutrons [113].

propriétés de magnétorésistance colossale ont aussi été observées sur une grande gamme de températures en dessous de T_C [118]. Ces deux compositions, qui correspondent aux compositions limites du système (figure 3.1), montrent clairement cet effet de $\langle r_A \rangle$. Par ailleurs des études sur de nombreux systèmes appartenant à la famille $\text{Ln}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$ donc à taux de porteurs constants [95] ont permis de montrer que le rayon moyen du site A n'est pas le seul paramètre influant. En effet, le désordre, quantifié par la variance σ^2 , induit par la différence de taille entre Ln et AE joue aussi un rôle. La substitution du calcium par le strontium conduit à une augmentation du rayon $\langle r_A \rangle$ avec une variation faible de σ^2 . Pour étudier l'influence de ce facteur (σ^2), il nous a paru intéressant d'étudier le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, puisque l'introduction de baryum induit non seulement une augmentation du rayon mais aussi un désordre important du fait de la grande différence de rayons entre les cations du site A ($r_{\text{Ba}}^{2+} = 1.47 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}}^{2+} = 1.31 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Pr}}^{3+} = 1.179 \text{ \AA}$). De plus, ce système a été très peu étudié du fait des difficultés de synthèses : en fonction des conditions de synthèses, des phases hexagonales peuvent être stabilisées [119].

Ce chapitre a pour but de montrer l'importance des paramètres structuraux - le rayon moyen et le désordre - paramètres cependant difficiles à séparer puisque tous les deux sont liés. Dans un premier temps, nous décrirons l'étude approfondie de quelques composés sélectionnés dans le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.4$ et 0.5). Ensuite, nous décrirons le diagramme de phase. Afin de mieux séparer les effets de $\langle r_A \rangle$ et σ^2 dans ce système à $\langle r_A \rangle$ et σ^2 importants, nous présenterons les résultats obtenus aussi pour deux autres composés : $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ qui ont respectivement un rayon équivalent à $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ et à $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ mais un désordre plus faible. Comme nous l'avons dit précédemment le composé limite $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ présente un fort $\langle r_A \rangle$ et un grand σ^2 . Nous le comparerons à un composé de fort σ^2 mais de faible $\langle r_A \rangle$, $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Enfin pour mettre en évidence l'importance des conditions de synthèses de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, nous montrerons que ce composé peut présenter des comportements magnétiques différents attribués à la présence d'une impureté hexagonale.

3.2 Synthèses des composés du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

3.2.1 L'élaboration des échantillons

Les échantillons ($x = 0, 0.05, 0.2, 0.3, 0.4$ et 0.5) ont été synthétisés par réaction à l'état solide, comme décrit dans le chapitre "Techniques expérimentales".

La solution solide pour le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ s'obtient de $x = 0$ jusqu'à $x = 0.2$ avec des conditions classiques de synthèse (c'est-à-dire à l'air et à haute température) et puis jusqu'à $x = 0.5$ dans des conditions réductrices à haute température suivie d'une réoxydation à basse température. Après la mise en forme de barreaux, les deux cycles thermiques utilisés sous les deux atmosphères différentes sont les suivants :

- Pour $x \leq 0.2$, les composés ont été chauffés à l'air à 1200°C pendant 12 h, un gradient thermique de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a été appliqué jusqu'à 1500°C . Le palier à cette température est de 12 heures, puis la température est descendue de façon contrôlée ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 800°C et enfin les échantillons sont trempés jusqu'à température ambiante.
- Pour $x > 0.2$, afin d'éviter la formation de polytypes hexagonaux (BaMnO_3 se forme

facilement à l'air [120]), les synthèses ont été effectuées sous atmosphère réductrice (argon). Les composés ont été chauffés à la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ à 1200°C puis à 1500°C où ils restent 12 h et enfin refroidis à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ à température ambiante. Afin de réoxyder les échantillons, un recuit sous flux d'oxygène a été effectué à 600°C sous pression d'oxygène de 100 bars pendant 24 heures.

3.2.2 L'analyse des échantillons

La pureté et la bonne cristallinité des échantillons sont systématiquement vérifiées en utilisant une chambre de Guinier. L'analyse quantitative par EDS couplée à la diffraction électronique a permis de vérifier la composition cationique des échantillons avec la précision de l'appareil. La teneur en oxygène des échantillons a été déterminée par dosage oxydométrique et diffraction neutronique et tous les échantillons ont été trouvés stoechiométriques en oxygène ($\text{O}_{3.00(2)}$).

3.3 Etude du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$

3.3.1 A température ambiante

Le diagramme de diffraction neutronique a été enregistré sur le diffractomètre haute résolution 3T2 ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$) à température ambiante. L'enregistrement a été réalisé sur le domaine angulaire compris entre $7^\circ < 2\theta < 125.7^\circ$ par pas de 0.05° .

L'affinement a été réalisé dans une maille quadratique et avec le groupe d'espace $I4/mcm$ ($N^\circ 140$), comme dans le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Les paramètres de maille affinés sont les suivants : $a = b \approx a_p\sqrt{2} = 5.41393(2) \text{ \AA}$ et $c \approx 2a_p = 7.78735(6) \text{ \AA}$ (avec a_p le paramètre de maille de la pérovskite cubique). Les paramètres de positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique issus de l'affinement structural sont résumés dans le tableau 3.1. Le tableau 3.2 résume les valeurs des distances Mn-O et des angles Mn-O-Mn déduites de l'affinement. Tous ces paramètres seront aussi rappelés dans le tableau général 3.13. On constate que les facteurs d'agitation thermique des oxygènes sont élevés. L'affinement des taux d'occupation des oxygènes n'a montré aucune lacune sur le site de

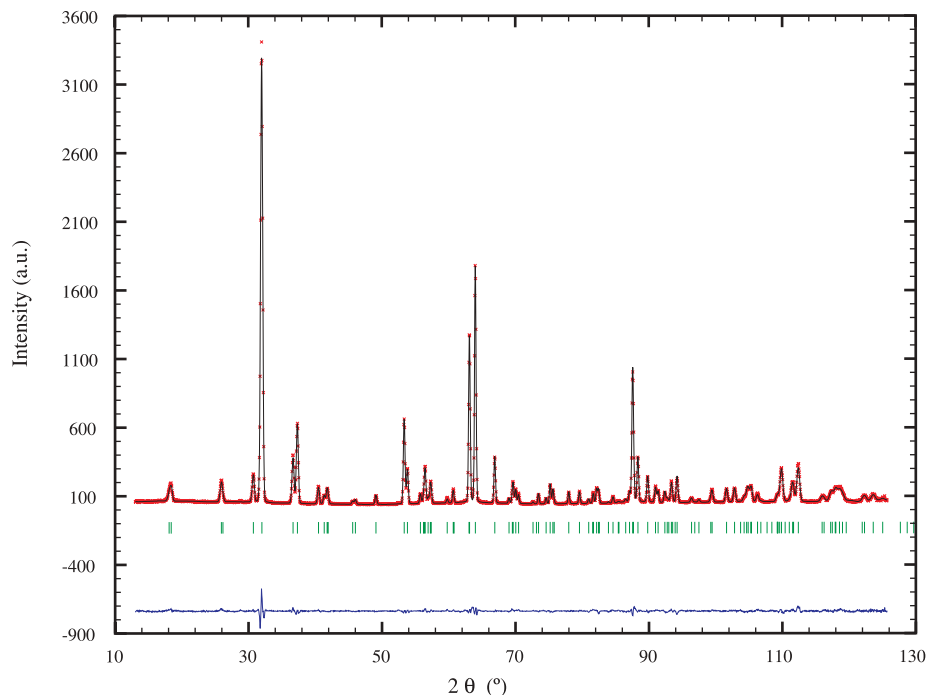


FIG. 3.2 – Diagrammes de diffraction de neutrons expérimental (+), calculé (ligne continue) et différence, les positions des raies hkl sont indiquées par les barres verticales (|) pour composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ à température ambiante ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

l'oxygène. L'utilisation de facteurs d'agitation thermique anisotrope n'a pas permis de diminuer ces facteurs. Nous avons alors essayé d'éclater les deux sites de l'oxygène mais les facteurs d'agitation thermique sont restés tout aussi élevés. Ce point sera discuté plus tard. Les facteurs de reliabilité au terme de l'affinement sont égaux à $R_p = 7.79\%$, $R_{wp} = 7.80\%$, $R_{Bnuc} = 2.8\%$ et $\chi^2 = 3.60$. Le diagramme expérimental et celui calculé ainsi que leur différence sont présentés figure 3.2.

L'étude en diffraction neutronique a été couplée avec une étude en microscopie électronique. Cette étude à température ambiante a permis de confirmer la maille $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$. Les conditions d'existence des réflexions observées sont compatibles avec un réseau de Bravais de type I ($hkl : h + k + l = 2n$). En accord avec le groupe d'espace $I4/mcm$, on a observé la condition $h0l : h=2n, l=2n$, et la condition $hk0 : h + k = 2n$ est visible sur le cliché d'axe de zone $[001]$ figure 3.3.

La structure $I4/mcm$ découle de la structure cubique idéale de la pérovskite par une rotation des octaèdres suivant une direction. Dans la notation de Glazer qui permet de

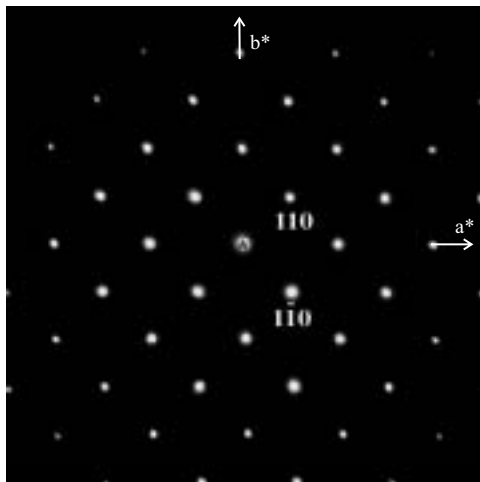


FIG. 3.3 – *Diffraction électronique (axe de zone $[001]$) du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ à température ambiante.*

décrire ces rotations, cette structure s'écrit $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^-$. Les octaèdres sont donc tournés les uns par rapport aux autres, le long de la direction $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, figure 3.4. Ainsi, l'angle Mn-O_{eq.}-Mn est égal à 165.7° au lieu de 180° dans le cas d'une pérovskite cubique idéale. Par contre, l'angle Mn-O_{ap.}-Mn entre deux octaèdres le long de l'axe \mathbf{c} est égal à 180° . Les octaèdres Mn-O₆ sont légèrement étirés le long de l'axe \mathbf{c} avec deux liaisons apicales Mn-O de 1.947 \AA et quatre liaisons équatoriales de 1.929 \AA (tableau 3.2).

G.E. : I4/mcm (N°140)			T = 300K		
a = 5.41393(2) Å		c = 7.78735(6) Å		V = 228.252(3) Å ³	
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Pr	4b	0	0.5	0.25	0.61 (1)
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.61 (1)
Ba	4b	0	0.5	0.25	0.61 (1)
Mn	4c	0	0	0	0.23 (2)
O _{apical}	4a	0	0	0.25	1.28 (2)
O _{equatorial}	8h	0.78141 (8)	0.28141 (8)	0	1.29 (1)

TAB. 3.1 – *Paramètres structuraux de $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ issus de l'affinement structural à 300K.*

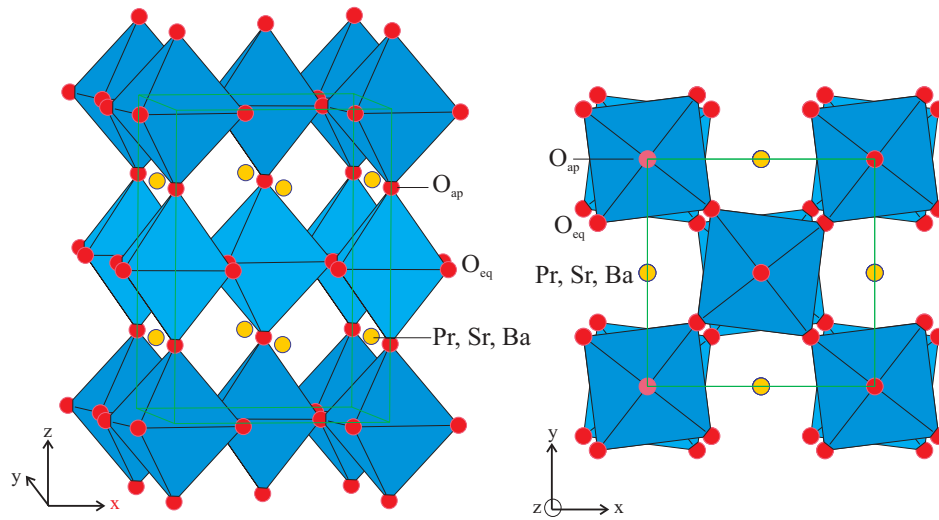


FIG. 3.4 – Structure I_4/mcm présentée selon l'axe z et dans le plan de base $(xy0)$.

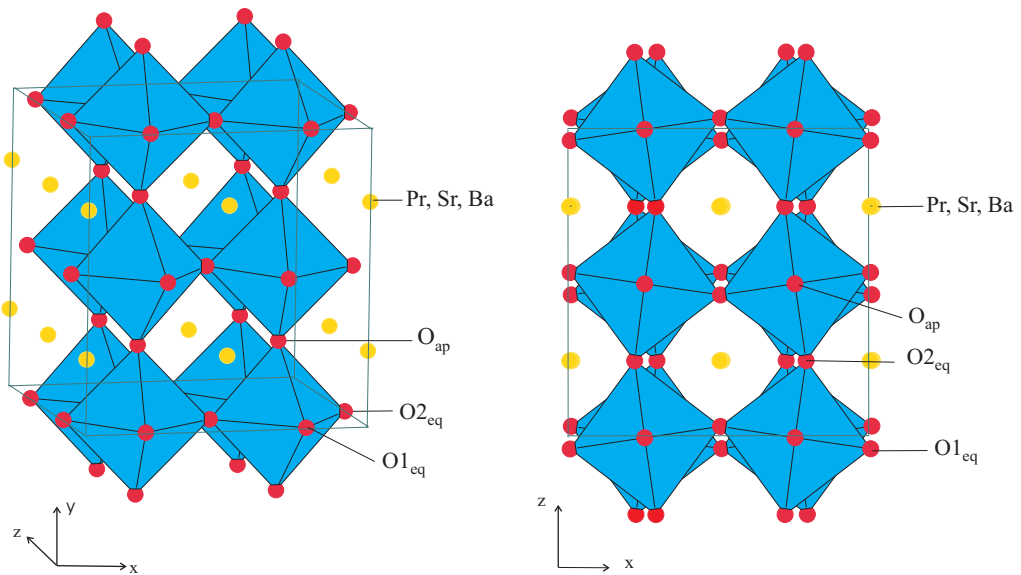


FIG. 3.5 – Description de la structure orthorhombique ($Fmmm$) observée à basse température.

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
$\text{Mn-O}_{\text{apical}} \times 2$	1.9468(1) Å
$\text{Mn-O}_{\text{equatorial}} \times 4$	1.9292(4) Å
$\text{Mn-O}_{\text{apical}}\text{-Mn}$	180.00°
$\text{Mn-O}_{\text{equatorial}}\text{-Mn}$	165.66(2)°

TAB. 3.2 – Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ à 300K.

3.3.2 Etude à basse température

Comme pour le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, nous avons obtenu une symétrie orthorhombique de groupe d'espace Fmmm ($2a_p, 2a_p, 2a_p$). Sur le diagramme à 10K apparaissent de nouvelles raies d'origine magnétique qui s'indexent toutes dans une maille identique à la maille nucléaire. La structure magnétique obtenue est antiferromagnétique de type A. L'affinement a mené aux paramètres de maille suivants : $a = 7.51864(5)$ Å, $b = 7.83675(5)$ Å et $c = 7.69854(6)$ Å. Les facteurs de reliabilité obtenus sont $R_p = 7.43\%$, $R_{wp} = 7.70\%$, $R_{Bnuc} = 2.36\%$, $R_{Bmag} = 3.18\%$ et $\chi^2 = 3.12$. Les diagrammes observés et calculés obtenus après affinement sont présentés figure 3.6. Les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique affinés sont résumés dans le tableau 3.3.

Les distances interatomiques et les angles caractéristiques de la structure sont résumés dans le tableau 3.4. La structure Fmmm est caractérisée par une rotation des octaèdres autour de l'axe \mathbf{b} , avec $\text{Mn-O1}_{\text{eq.}}\text{-Mn} = 164.39(6)^\circ$ et $\text{Mn-O2}_{\text{eq.}}\text{-Mn} = 162.98(6)^\circ$. Par contre, le long de la direction \mathbf{b} , les octaèdres ne sont pas inclinés puisque l'angle $\text{Mn-O}_{\text{ap.}}\text{-Mn}$ est de 180.00° . La structure est représentée figure 3.5. Selon la direction \mathbf{b} , les rotations des octaèdres sont en opposition de phase les unes par rapport aux autres. Le système de tilt est le même que celui de la phase quadratique. Dans la notation de Glazer, la structure s'écrit $\mathbf{a}^0\mathbf{b}^-\mathbf{a}^0$. Dans la phase quadratique, la structure s'écrit $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^-$, l'axe $2a_p$ dans cette phase est selon la direction \mathbf{c} , tandis que dans la phase orthorhombique (Fmmm) ce même axe $2a_p$ est selon la direction \mathbf{b} . Dans cette structure, les octaèdres sont plus déformés que dans la structure quadratique. En effet, deux positions différentes pour l'atome d'oxygène sont observées dans le plan équatorial. Deux longueurs de liaison Mn-O

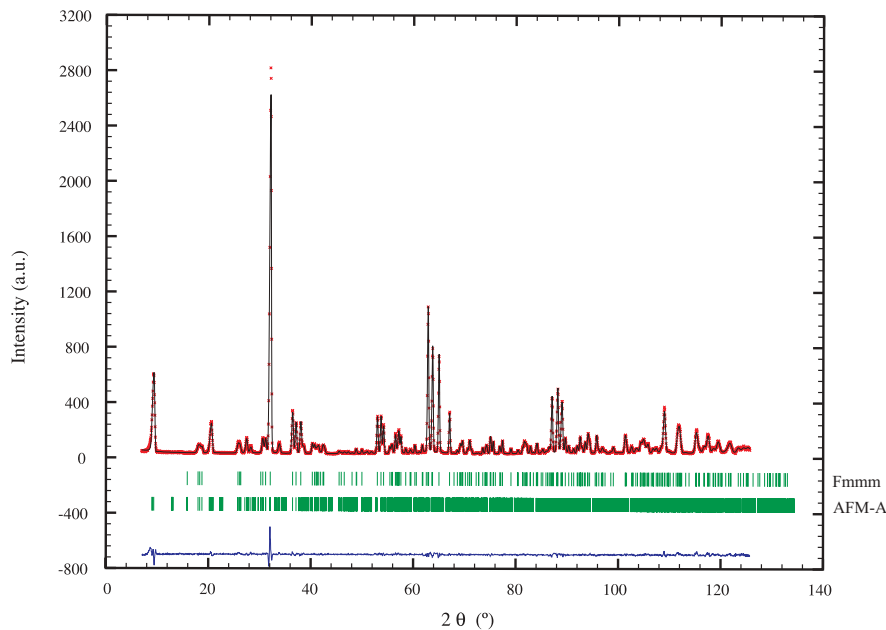


FIG. 3.6 – Diagramme de diffraction de neutrons expérimental, calculé et différence du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ à 10K ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

sont alors observées dans le plan équatorial, une courte de 1.906 \AA et une longue de 1.942 \AA . Les octaèdres MnO_6 sont très comprimés le long de la direction \mathbf{a} dans la maille Fmmm. La distance apicale Mn- O_{ap} , de 1.959 \AA est un peu plus longue que la distance observée dans la symétrie quadratique à température ambiante, en accord avec le paramètre de maille selon l'axe de "tilt" ($2a_p$) qui est plus grand dans la symétrie orthorhombique.

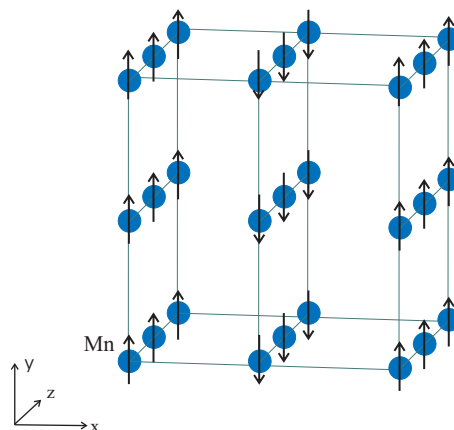


FIG. 3.7 – Description de la structure antiferromagnétique de type A où seuls les atomes de manganèse sont représentés.

G.E. : Fmmm (N°69)			T = 10K			
a = 7.51864(5) Å			b = 7.83675(5) Å		c = 7.69854(6) Å	V = 453.610(6) Å ³
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)	
Pr	8h	0	0.2509 (1)	0	0.21 (1)	
Sr	8h	0	0.2509 (1)	0	0.21 (1)	
Ba	8h	0	0.2509 (1)	0	0.21 (1)	
Mn	8d	0.25	0	0.25	0.04 (2)	
O _{apical}	8f	0.25	0.25	0.25	0.68 (5)	
O1 _{equatorial}	8g	0.2149 (1)	0	0	0.63 (2)	
O2 _{equatorial}	8i	0	0	0.2865 (1)	0.54 (1)	

TAB. 3.3 – Paramètres structuraux du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ à 10K issus des affinements Rietveld

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
Mn-O _{apical}	1.9592(1) Å × 2
Mn-O1 _{equatorial}	1.9426(2) Å × 2
Mn-O2 _{equatorial}	1.9006(1) Å × 2
Mn-O _{apical} -Mn	180.00°
Mn-O1 _{equatorial} -Mn	164.39(6)°
Mn-O2 _{equatorial} -Mn	162.98(6)°

TAB. 3.4 – Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ à 10K

La structure magnétique décrite seulement à partir des atomes de manganèse est présentée figure 3.7. Les flèches indiquent la direction du moment magnétique porté par chaque atome. Tous les atomes ont la même amplitude de moment. La structure antiferromagnétique est de type A d'après les représentations de Wollan et Koehler [6]. Les spins sont couplés ferromagnétiquement dans les plans (0yz) et antiferromagnétiquement entre ces plans, suivant x (figure 3.7). Les moments s'orientent suivant la direction **b**. La valeur du moment affinée à 10K est égale à 3.26(1) μ_B . Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur du moment théorique qui est de 3.5 μ_B . La proportion de Mn³⁺ et Mn⁴⁺ est

1 :1, et conduit à une valeur totale de moment de $3.5 \mu_B$ ($0.5 \times 3 + 0.5 \times 4$).

3.3.3 L'étude en fonction de la température

Une étude complémentaire à l'étude neutronique a été effectuée en microscopie électronique à basse température. La température de l'échantillon a été abaissée jusqu'à une valeur de 92K à l'aide d'un porte-objet refroidissant (double inclinaison $\pm 40^\circ$). A 92K, la reconstruction du réseau réciproque montre que les paramètres ($2a_p, 2a_p, 2a_p$) et les conditions d'existence $hkl : h + k, h + l, k + l = 2n$ sont en accord avec un réseau de type F. Le cliché de diffraction électronique [010] montre un éclatement des réflexions $h0l$ (figure 3.8) qui est dû à la déformation monoclinique de la maille quadratique et à la formation de domaines maclés (figure 3.9). Les parois des domaines maclés sont formés le long des axes équivalents de la pérovskite $[100]_p$. Ce phénomène a déjà été observé dans le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [20]. Lorsque l'échantillon est chauffé de 92K à 300K, une transition brutale est observée à $T \approx 140\text{K}$: en champ clair, on observe la disparition brutale des parois de macles ("TB") présentes à 92K. Cette disparition correspond à la transition de la structure orthorhombique $Fm\bar{m}$ à la structure quadratique $I4/m\bar{c}m$.

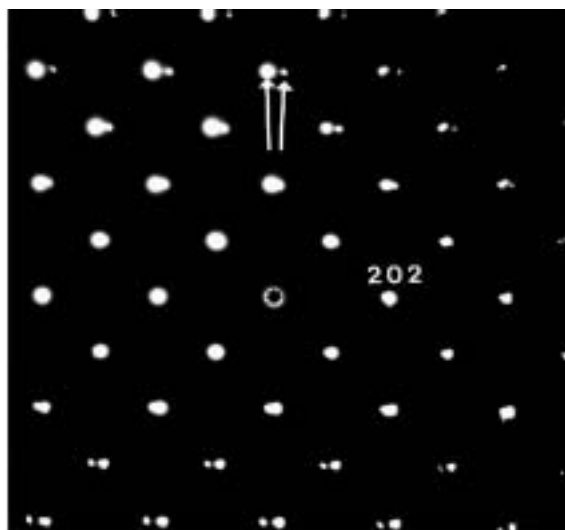


FIG. 3.8 – Cliché de diffraction électronique (axe de zone [010]) indexé dans la maille orthorhombique F à 92K.

L'étude par diffraction de neutrons des structures nucléaires et magnétiques, en température, a été effectuée sur le diffractomètre G4.1 ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$). Les diagrammes ont

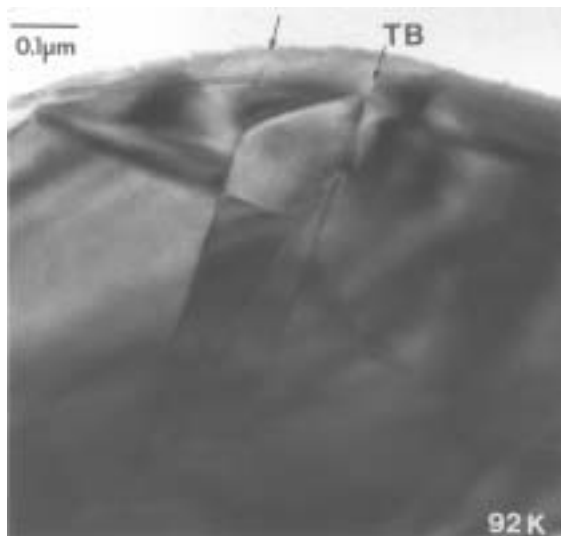


FIG. 3.9 – Image en champ clair du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, mise en évidence des macles (TB : "Twin Boundaries") à 92K.

été enregistrés tous les 5K de 1.5K à 300K sur un domaine angulaire de $16^\circ < 2\theta < 96^\circ$ avec un pas de 0.1° .

La figure 3.10 présente l'évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température. En descendant en température, l'intensité de certaines raies nucléaires augmente aux environs de 260K, traduisant l'apparition d'une phase ferromagnétique. A plus basse température vers 155K, l'allure générale de ces diffractogrammes met par contre en évidence une nette modification de la structure. On observe notamment un dédoublement des raies structurales (002 et 110, $1\bar{1}0$) à $2\theta \approx 36.3$ et 36.95° traduisant une déformation orthorhombique de la structure. A cette température correspond l'apparition de pics supplémentaires d'origine magnétique caractéristiques de la phase antiferromagnétique de type A décrite précédemment lors de l'affinement à 10K sur 3T2. Les différents affinements en fonction de la température ont été effectués en contraignant les paramètres de positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique à être égaux aux valeurs trouvées à la suite de l'affinement réalisé sur les diagrammes issus de 3T2 (300K et 10K).

La figure 3.11 représente l'évolution en température des paramètres de maille et du moment magnétique issus des affinements. En descendant en température, on observe donc une transition d'un état paramagnétique (PM) de la structure $I4/mcm$ vers un état ferromagnétique (FM). Les moments ferromagnétiques sont dirigés selon l'axe **c** et

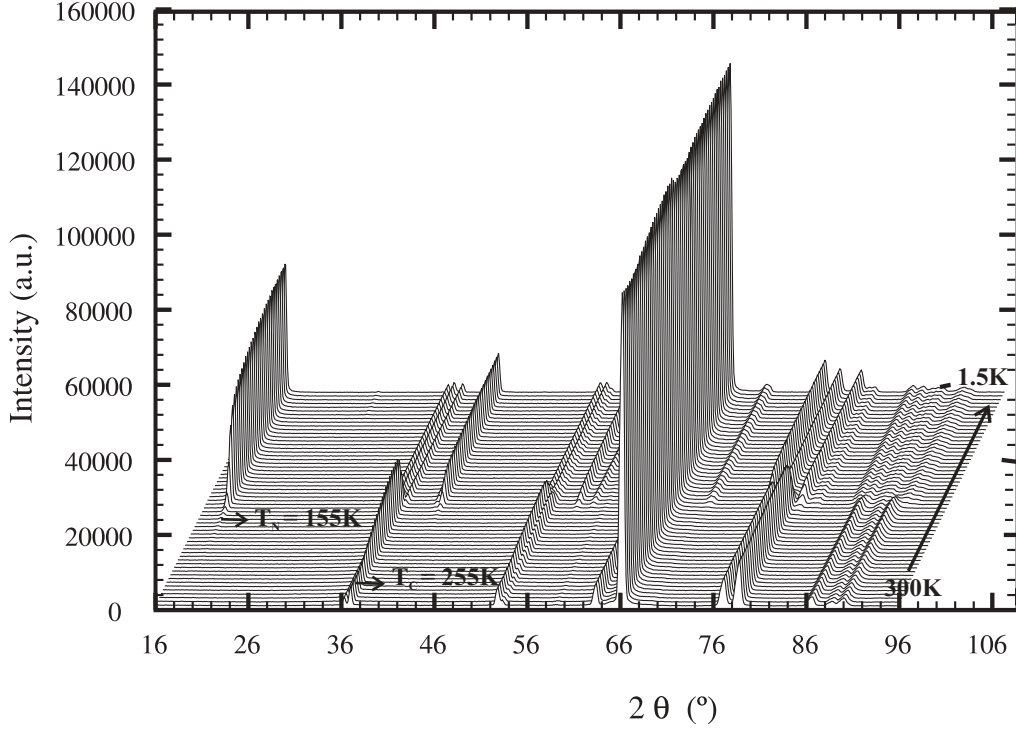


FIG. 3.10 – *Evolution en température des diagrammes de diffraction des neutrons de la phase $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).*

la valeur maximale du moment magnétique obtenue vers 160K est égale à $2.88(3) \mu_B$. Lorsque $T \leq T_N \approx 155\text{K}$, une transition magnétique est observée qui s'accompagne d'un changement structural de la phase quadratique $I4/mcm$ ($a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$) vers la phase orthorhombique $Fmmm$ ($2a_p \times 2a_p \times 2a_p$). Il existe un domaine biphasé de 155K à 140K dans lequel les phases quadratique et orthorhombique coexistent : l'apparition de la phase orthorhombique et de l'antiferromagnétisme associé est donc progressive.

Ces résultats de diffraction neutronique sont en bon accord avec la courbe d'aimantation ($M(T)$), réalisée en mode ZFC sous 10^{-2}T et également avec les courbes de résistivité ($\rho(T)$) présentées en bas du graphe 3.11. Une transition brutale vers un état ferromagnétique apparaît sur la courbe d'aimantation à $T_C = 255\text{K}$. A cette même température, on observe le début d'une diminution de la résistivité traduisant l'apparition d'un caractère plus métallique du composé. En dessous de 140K, on observe une transition brutale de l'aimantation et de la résistivité. La valeur de l'aimantation chute tandis que simultanément la résistivité augmente conformément à l'apparition d'une phase antiferromagnétique isolante. En tenant compte du fait que les mesures d'aimantation et de diffraction ont été

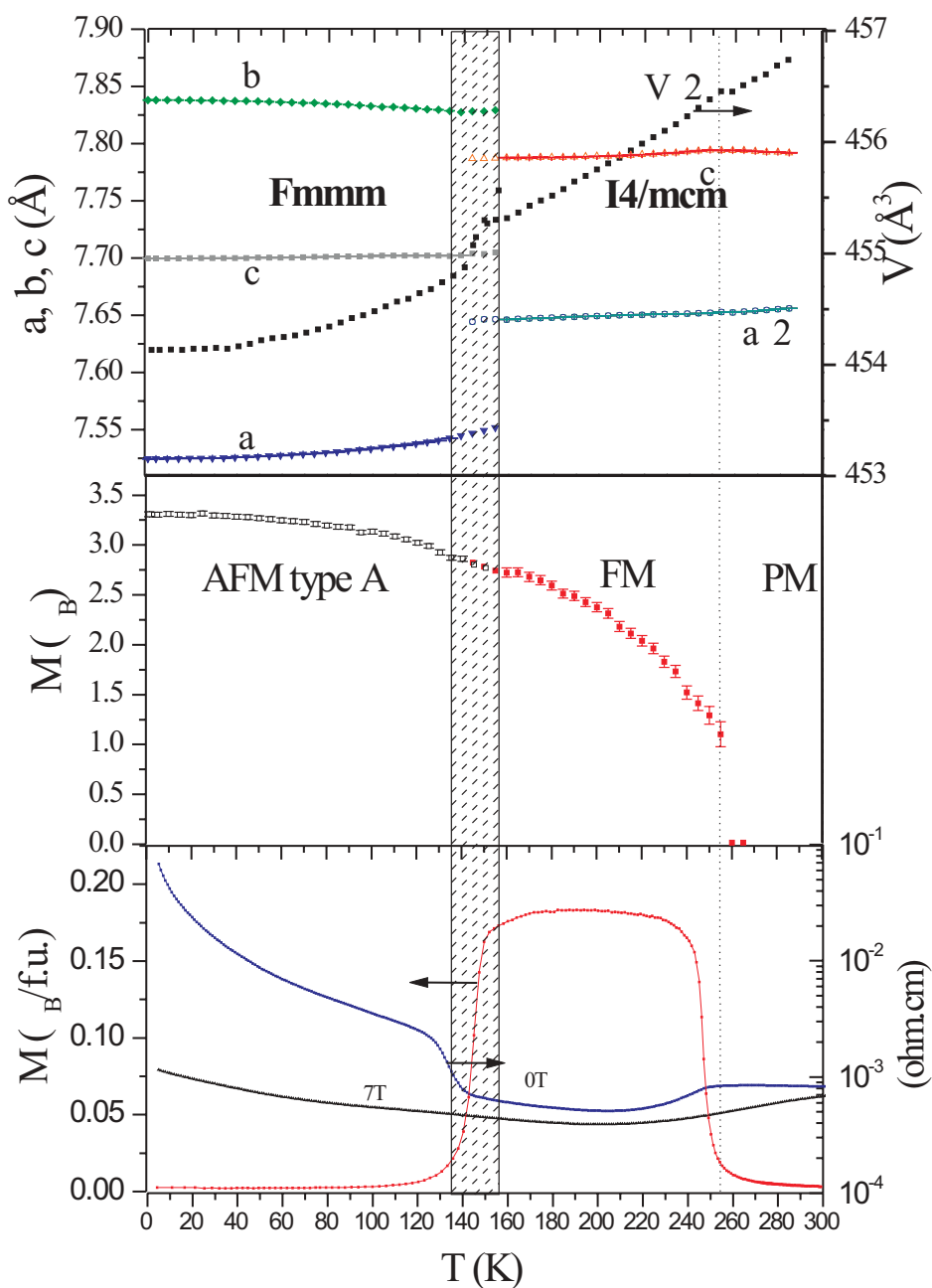


FIG. 3.11 – Evolution des paramètres de maille (en haut) et du moment magnétique issus des affinements des diagrammes de neutrons (au milieu), et des propriétés magnétiques et de transport (en bas) en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. Par souci de comparaison, pour la maille $I4/mcm$ le volume est multiplié par 2, et le paramètre de maille a par $\sqrt{2}$. La direction des moments de la phase ferromagnétique et antiferromagnétique est respectivement selon c et b . Les mesures d'aimantation ont été effectuées en ZFC sous 10^{-2} T. La zone hachurée correspond à la zone de transition structurale.

effectuées en montée en température, contrairement aux mesures de résistivité réalisées en descente, un bon accord existe entre les températures caractéristiques déterminées d'après les différentes méthodes.

En résumé, l'introduction d'un faible taux de Ba (5%) à la place du Sr ne change quasiment pas les propriétés structurales et magnétiques par rapport au composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Ce dernier composé a une symétrie quadratique de groupe d'espace de type I4/mcm à température ambiante. En dessous de la température de Curie, une phase ferromagnétique est associée à cette structure. A plus basse température, le composé devient orthorhombique (Fmmm) et antiferromagnétique. Les températures de Curie et de Néel sont égales respectivement à 270K et 140K, très proches de celle du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. Les moments de la phase ferromagnétique sont dirigés aussi selon l'axe **c**. La structure antiferromagnétique est de type A, et les moments sont orientés selon la direction **b**. Le volume de la maille est légèrement supérieur pour le composé au baryum, ce qui dû à la taille de l'atome de baryum ($r_{Ba}^{2+} = 1.47 \text{ \AA}$) nettement plus élevée que celle du strontium ($r_{Sr}^{2+} = 1.31 \text{ \AA}$). Nous avons ensuite étudié les composés plus riches en baryum, dont le composé $x = 0.4$ qui est détaillé dans le paragraphe suivant.

3.4 Etude du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$

3.4.1 A température ambiante

Une étude structurale couplant diffraction neutronique et microscopie électronique a été effectuée sur le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$. La structure cristalline peut être décrite dans une maille quadratique avec les paramètres : $a = b \approx a_p\sqrt{2}$, $c \approx 2a_p$ et le groupe d'espace I4/mcm, comme pour le composé que nous venons de décrire $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. Les clichés de diffraction électronique obtenus présentent des taches ponctuelles attestant d'une bonne cristallinité. Les figures 3.12 représentent respectivement les clichés de diffraction électronique d'axe de zone [010] et $[\bar{1}10]$. La reconstruction du réseau réciproque a permis de déterminer les conditions d'existence des réflexions, $hkl : h + k + l = 2n$ indiquant un réseau de type I. Le plan $h0l$ ($h, l = 2n$) confirme l'existence du miroir de type c (figure 3.12).

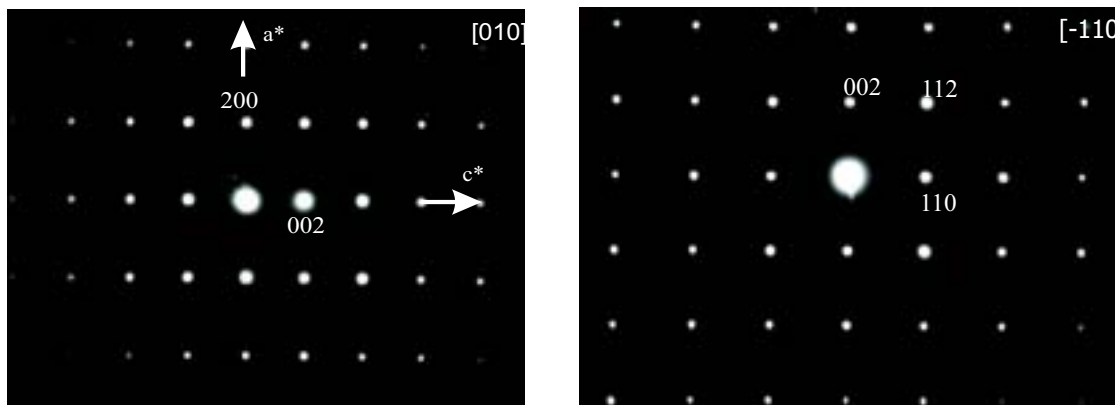


FIG. 3.12 – Clichés de diffraction selon l'axe de zone $[010]$ et $[\bar{1}10]$ du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à température ambiante.

Les diagrammes de diffraction de neutrons (expérimental et calculé) obtenus à température ambiante sur le diffractomètre 3T2 sont présentés figure 3.13. Les valeurs finales des facteurs de reliabilité de cet affinement sont $R_p = 11\%$, $R_{wp} = 9.59\%$, $R_{Bnuc} = 2.81\%$ et $\chi^2 = 3.10$, avec les paramètres de maille $a = b = 5.49263(5)$ Å et $c = 2a_p = 7.7857(1)$ Å. Les paramètres de positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique issus de l'affinement structural sont résumés dans le tableau 3.5. Comme précédemment, on observe pour l'oxygène des facteurs d'agitation thermique élevés. Aucune lacune sur le site en oxygène n'a été trouvée, ni aucun déplacement de ces atomes.

Le tableau 3.6 résume les valeurs des distances Mn-O et des angles Mn-O-Mn déduites de l'affinement. Ces résultats montrent que les octaèdres MnO_6 sont nettement moins déformés que pour le composé contenant peu de baryum. Les distances Mn-O apicales (1.946 Å) sont presque égales aux distances Mn-O équatoriales (1.945 Å). De même l'angle Mn- O_{eq} -Mn égal à 173.8° se rapproche de la valeur idéale (180°) de la pérovskite cubique. Ceci est en accord avec l'augmentation du facteur de tolérance, critère donné par Goldschmidt (voir "généralités"), avec le taux de baryum. Plus le rayon de l'atome se trouvant en site A est important, plus la structure se rapproche d'une structure cubique.

Une étude en microscopie électronique à haute résolution a également été effectuée sur ce composé. Les cristaux ne présentent pas ou peu de défauts. L'image 3.14 montre la grande régularité de l'empilement des couches suivant l'axe c . L'image orientée selon $[\bar{1}10]$ ne présente pas de variation de contraste qui pourrait indiquer un changement local

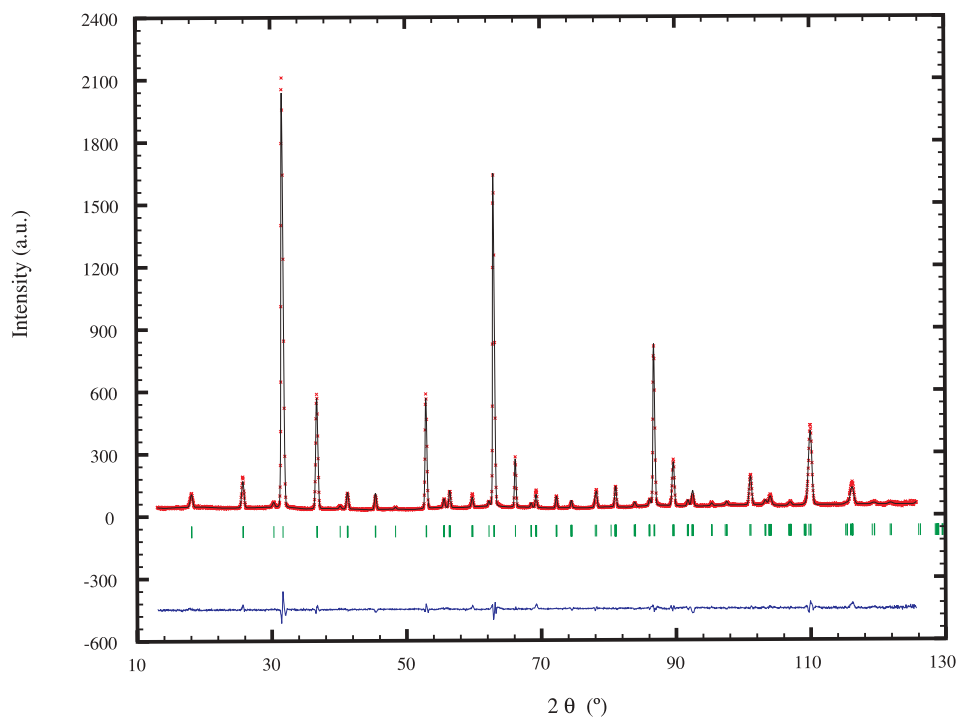


FIG. 3.13 – *Diagramme de diffraction de neutrons expérimental, calculé et différence du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à température ambiante ($\lambda = 1.2251\text{Å}$).*

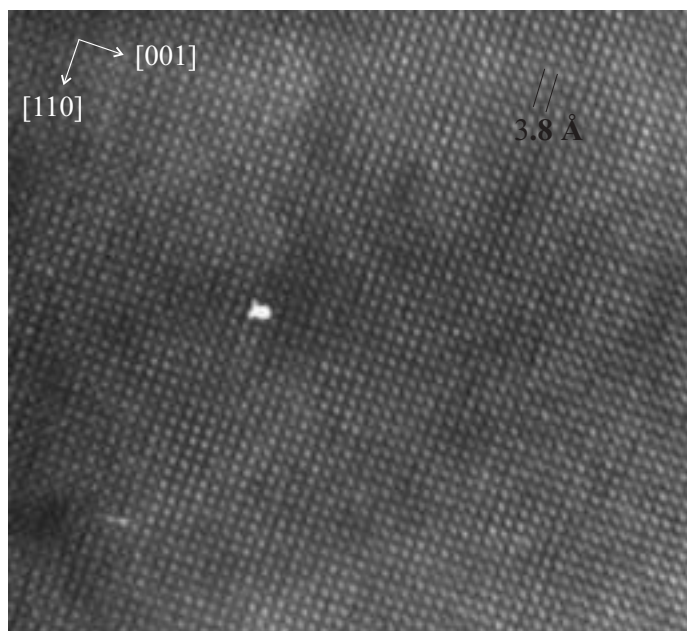


FIG. 3.14 – *Image haute résolution orientée selon $[110]$ du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à température ambiante.*

G.E. : I4/mcm (N° 140)			T = 300K		
a = 5.49263(5) Å		c = 7.7857(1) Å	V = 234.885(5) Å ³		
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Pr	4b	0	0.5	0.25	0.52 (1)
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.52 (1)
Ba	4b	0	0.5	0.25	0.52 (1)
Mn	4c	0	0	0	0.24 (2)
O _{apical}	4a	0	0	0.25	1.71 (6)
O _{equatorial}	8h	0.7633 (1)	0.2633 (1)	0	1.59 (3)

TAB. 3.5 – Paramètres structuraux de $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ issus de l'affinement structural à 300K.

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
Mn-O _{apical} × 2	1.9464(1) Å
Mn-O _{equatorial} × 4	1.9447(9) Å
Mn-O _{apical} -Mn	180.00°
Mn-O _{equatorial} -Mn	173.86(4)°

TAB. 3.6 – Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à 300K.

de symétrie. L'image haute résolution agrandie orientée selon $[\bar{1}10]$ est présentée figure 3.15. La comparaison entre les images expérimentales et calculées à partir des paramètres structuraux déduits de l'affinement des neutrons montre un bon accord. L'image calculée $[\bar{1}10]$ (sur la figure 3.15) avec une défocalisation -800 Å et une épaisseur de 20 Å a permis de montrer que les zones de forte densité électronique apparaissent en noir et sont corrélées aux positions atomiques du manganèse. Cette étude a aussi permis de confirmer l'homogénéité des échantillons à température ambiante, aucune variation locale de symétrie n'étant visible.



FIG. 3.15 – Image haute résolution orientée selon $[\bar{1}10]$ et à gauche simulation pour une valeur de défocalisation de -800 \AA du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à température ambiante.

3.4.2 A basse température

Le diagramme de diffraction neutronique a été enregistré à 10K sur le diffractomètre 3T2. La comparaison entre le diffractogramme à température ambiante (figure 3.13) et à basse température (figure 3.16) montre l'apparition de raies supplémentaires à basse température traduisant la coexistence de deux phases nucléaires. Deux phases magnétiques y sont associées : ferromagnétique pour la phase $I4/mcm$ et antiferromagnétique de type A pour la seconde phase $Fmmm$. Le diagramme de diffraction affiné à 10K avec ces quatre phases est présenté figure 3.16.

Les paramètres de maille de la phase orthorhombique ($Fmmm$) sont égaux à $a = 7.7157(2) \text{ \AA}$, $b = 7.8285(2) \text{ \AA}$ et $c = 7.7320(2) \text{ \AA}$. Les facteurs de Bragg correspondants à cette phase sont égaux à $R_{Bnuc} = 3.12\%$ et $R_{Bmag} = 14\%$. Les paramètres de maille de la phase quadratique ($I4/mcm$) sont : $a = 5.47402(9) \text{ \AA}$ et $c = 7.7953(2) \text{ \AA}$. Les facteurs de Bragg de cette phase sont : $R_{Bnuc} = 2.93\%$, $R_{Bmag} = 5.3\%$. Les facteurs de fiabilité des profils pour l'ensemble du diagramme sont égaux à $R_p = 9.74\%$, $R_{wp} = 8.45\%$, et $\chi^2 = 2.4$. Ces deux phases nucléaires de groupe d'espace $I4/mcm$ et $Fmmm$ sont en proportions presque équivalentes.

Les paramètres de positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique de la phase $Fmmm$ sont résumés dans le tableau 3.7, ceux de la phase $I4/mcm$ se trouvent dans le

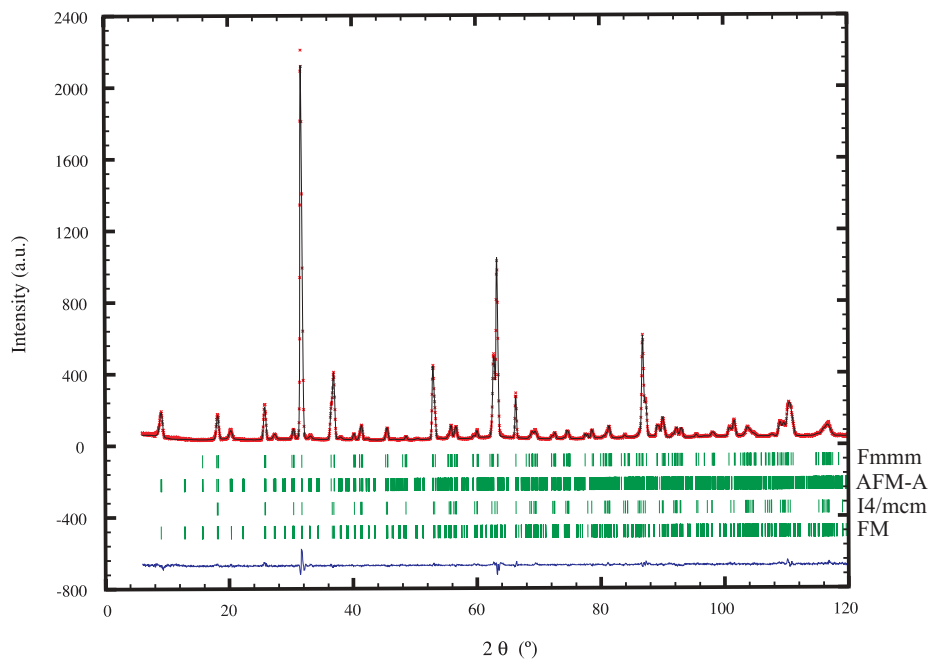


FIG. 3.16 – Diagrammes de diffraction de neutrons expérimental, calculé et différence du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à 10K ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

G.E. : Fmmm (N°69)			T = 10K			
a = 7.7157(2) Å		b = 7.8285(2) Å		c = 7.7320(2) Å		V = 467.04(2) Å^3
Atomes	sites	x	y	z	B (Å^2)	
Pr	8h	0	0.251 (1)	0	0.25 (1)	
Sr	8h	0	0.251 (1)	0	0.25 (1)	
Ba	8h	0	0.251 (1)	0	0.25 (1)	
Mn	8d	0.25	0	0.25	0.17 (2)	
O_{apical}	8f	0.25	0.25	0.25	1.31 (5)	
$\text{O1}_{equatorial}$	8g	0.2298 (6)	0	0	0.86 (2)	
$\text{O2}_{equatorial}$	8i	0	0	0.2757 (8)	1.69 (9)	

TAB. 3.7 – Paramètres de positions atomiques du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à 10K de la phase orthorhombique (Fmmm), obtenus après affinement Rietveld.

tableau 3.8. Comme à haute température, les facteurs d'agitation thermique des oxygènes restent élevés dans les deux phases nucléaires obtenues. Une structure antiferromagnétique de type A décrite figure 3.7 est associée à la phase orthorhombique Fmmm. Les

G.E. : I4/mcm (N°140)			T = 10K		
a = 5.47402(9) Å c = 7.7953(2) Å			V = 233.59(1) Å ³		
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Pr	4b	0	0.5	0.25	0.25 (1)
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.25 (1)
Ba	4b	0	0.5	0.25	0.25 (1)
Mn	4c	0	0	0	0.17 (2)
O _{apical}	4a	0	0	0.25	1.27 (7)
O _{equatorial}	8h	0.7682 (3)	0.2682 (3)	0	1.27 (4)

TAB. 3.8 – Paramètres atomiques de $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à 10 K de la phase quadratique I4/mcm issus de l'affinement structural.

moments n'ont plus la même direction que pour le composé $x = 0.05$, ils sont maintenant dans le plan (0yz) ($M_y = M_z = 1.83(2) \mu_B$). Contrairement au composé étudié $x = 0.05$, l'antiferromagnétisme observé pour $x = 0.4$ est moins classique. En effet pour $x = 0.05$, l'apparition de cet état antiferromagnétique s'accompagne d'une déformation structurale qui conduit à des octaèdres déformés. On observe alors une distance Mn-O courte et deux distances Mn-O longues (voir tableau 3.4). Les plans antiferromagnétiques sont alors couplés le long de la direction courte, et les moments sont dirigés perpendiculairement à cette direction. Or dans ce composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$, les trois distances Mn-O (deux courtes et une longue) sont proches (tableau 3.9), et les moments changent de direction mais sont toujours perpendiculaires au plan (100). Il faut noter que c'est la première fois que cet antiferromagnétisme est observé dans une structure peu déformée. Le moment global obtenu après affinement à 10K pour la phase antiferromagnétique est égal à $2.58(3) \mu_B$. Ce moment est bien plus faible que la valeur du moment théorique attendue, $3.5 \mu_B$.

La phase quadratique est ferromagnétique, avec les moments des manganèses dirigés selon la direction \mathbf{c} , comme dans le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, avec une amplitude égale à $2.56(2) \mu_B$.

A ce stade, il est utile de faire un commentaire sur la complexité de l'affinement neutronique à 10K. En effet, les réflexions nucléaires des deux phases orthorhombique et

quadratique sont très proches les unes des autres. De plus, la contribution ferromagnétique de la phase quadratique vient se superposer aux pics nucléaires. Trois phases différentes peuvent ainsi contribuer à l'intensité d'une seule raie observée (figure 3.16). Cependant grâce au grand domaine en Q (\AA^{-1}) exploré sur le diffractomètre 3T2, le jeu de données s'affine correctement. Les pourcentages relatifs des deux phases Fmmm et I4/mcm ont été affinés à respectivement 52% et 48%.

	structure Fmmm	structure I4/mcm
Mn-O _{apical}	1.9571(1) $\text{\AA} \times 2$	1.9488(1) $\text{\AA} \times 2$
Mn-O _{equatorial}	1.9392(4) $\text{\AA} \times 2$	1.940(2) $\text{\AA} \times 4$
Mn-O _{equatorial}	1.9391(7) $\text{\AA} \times 2$	
Mn-O _{apical} -Mn	180.00°	180.00°
Mn-O _{equatorial} -Mn	170.82(2)°	171.63(3)°
Mn-O _{equatorial} -Mn	168.25(3)°	

TAB. 3.9 – Distances interatomiques (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$) $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à 10K.

Les distances interatomiques Mn-O et les angles Mn-O-Mn pour les deux phases sont résumés dans le tableau 3.9.

La rotation des octaèdres autour de l'axe de rotation est toujours présente. Mais on constate que l'introduction progressive de baryum provoque une diminution de cet angle de rotation, les angles de liaisons Mn-O-Mn ont tendance à se rapprocher de l'angle de 180° (Mn-O_{1_{eq.}}-Mn = 170.82° et Mn-O_{2_{eq.}}-Mn = 168.25°). La déformation structurale peut être quantifiée avec le paramètre suivant : $D = \frac{1}{3} \sum_i \frac{a_i - \langle a \rangle}{\langle a \rangle} \times 100$, avec a_i paramètre de maille et $\langle a \rangle$ valeur moyenne des paramètres de maille. Ce paramètre, calculé pour le composé $x = 0.05$ à 10K vaut $D = 1.44\%$. Pour le composé $x = 0.4$, il est égal à 0.6% . Il est donc évident que la déformation structurale est moindre lorsque le taux de baryum augmente. Ce qui était assez prévisible dans la mesure où l'augmentation du rayon moyen $\langle r_A \rangle$ tend à réduire la déformation dans une structure pérovskite. Non seulement à température ambiante la structure se rapproche d'une symétrie pseudo-cubique, mais cette tendance est maintenue à basse température. Mais il est malgré tout surprenant que l'antiferromagnétisme de type A puisse s'établir à longue distance dans une telle matrice.

Dans la phase quadratique, l'amplitude de rotation des octaèdres est faible puisque l'angle $\text{Mn-O}_{eq}\text{-Mn}$ vaut 171.63° . Les octaèdres sont légèrement étirés selon l'axe \mathbf{c} avec des liaisons apicales de 1.949 \AA tandis que les liaisons équatoriales valent 1.941 \AA . En effet, le paramètre de déformation pour la phase quadratique augmente de 0.1% à 0.3% en passant de 300K à 10K .

3.4.3 Evolution en température (de 1.5K à 300K)

Des diagrammes neutroniques ont été enregistrés sur le diffractomètre G4.1 de 1.5K à 300K et leurs évolutions en température sont présentées sur la figure 3.17.

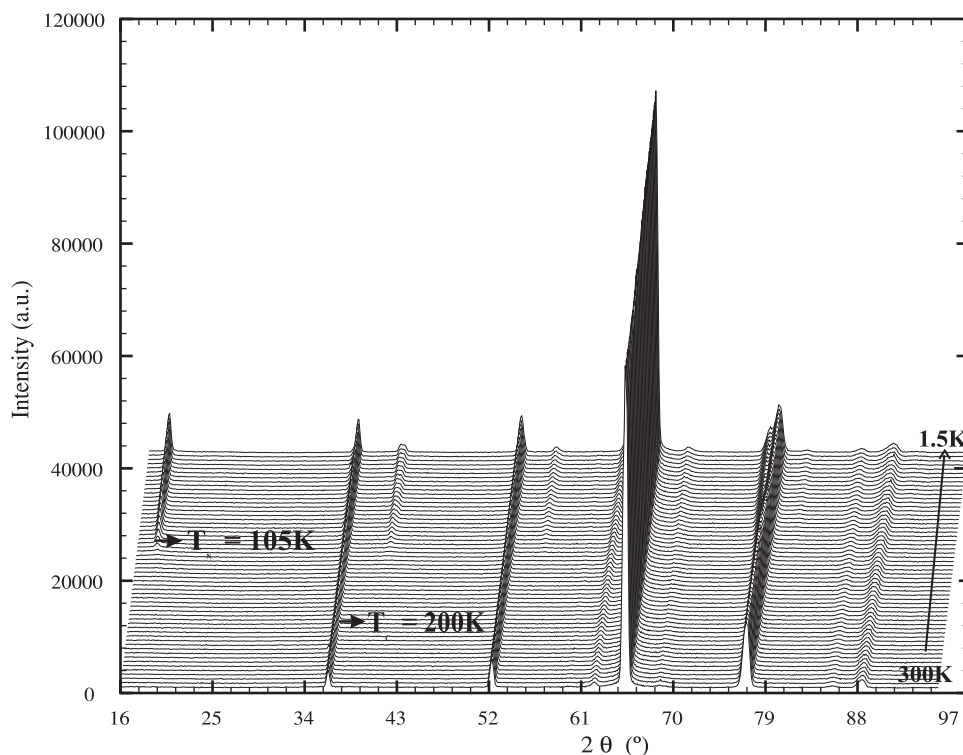


FIG. 3.17 – Evolution en température des diagrammes de diffraction des neutrons du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).

La modification régulière de ces diffractogrammes permet d'observer en détail les différentes transitions déjà analysées plus haut sur le diffractomètre 3T2 à 300K et 10K . Par rapport au composé faiblement dopé ($x = 0.05$), les transitions sont moins nettes. En effet, le dédoublement des raies à 37° et à 78° en 2θ dû à la déformation orthorhombique est moins visible puisque les distances orthorhombiques sont plus faibles dans le composé

$x = 0.4$ que celles du composé $x = 0.05$. De plus la phase quadratique I4/mcm est toujours présente jusqu'à la température de 1.5K, comme déjà observé sur le diagramme 3T2.

La figure 3.18 représente l'évolution en température des paramètres de maille, du volume de maille et du moment magnétique affiné sur le manganèse. Lors de la descente en température, une transition d'un état paramagnétique vers un état ferromagnétique a lieu vers $T_C \approx 200\text{K}$. Sur la figure 3.19 est représentée l'intensité intégrée de la composante ferromagnétique du pic (110) ferromagnétique à $2\theta \approx 36.5^\circ$ (la partie nucléaire constante a été soustraite). Sur cette courbe, on peut facilement voir que l'apparition de la phase ferromagnétique n'est pas brutale, la température de Curie est donc difficile à déterminer. Cette observation est en accord avec les mesures d'aimantation réalisées en ZFC sous 1.45T et 10^{-2}T (figure 3.20), où l'apparition de la transition magnétique a lieu sur un domaine en température plus large que pour le composé $x = 0.05$.

On observe l'apparition de la phase orthorhombique Fmmm et antiferromagnétique vers $T_N \approx 105\text{K}$ (figure 3.17 et 3.18). Cette température est confirmée par l'intensité intégrée du pic antiferromagnétique à $2\theta \approx 18^\circ$ présentée sur la figure 3.19. En diminuant la température, le ferromagnétisme s'établit lentement à partir d'environ 200K, en accord avec la diffraction de neutrons. Lorsque la température atteint la valeur de T_N , déterminée par les résultats de diffraction de neutrons, un plateau sur les courbes d'aimantation est observé. Le ferromagnétisme existe toujours mais ne continue pas à se développer. On observe simplement une diminution du moment en dessous de 60K, la valeur de l'aimantation est égale à $\approx 1.2 \mu_B$ à 4K (figure 3.20). Ceci est en accord avec la présence de deux phases magnétiques (ferromagnétique et antiferromagnétique) observées en diffraction de neutrons à basse température. De plus, cette coexistence de deux phases a été confirmée par l'étude réalisée en microscopie électronique.

En dessous de 100K, il faut préciser que les affinements neutrons sont particulièrement difficiles à mener. En effet, aux problèmes déjà rencontrés lors de l'affinement sur 3T2 à 10K, se rajoute une difficulté supplémentaire, liée au domaine angulaire plus restreint accessible sur G4.1, qui limite fortement le nombre de raies observées. Ainsi il est apparu impossible d'affiner à chaque température simultanément les proportions relatives des deux phases orthorhombique /quadratique, qui varient en descendant de 0%/100% à 100K et 52%/48% à 10K, et les moments magnétiques associés à ces deux phases qui

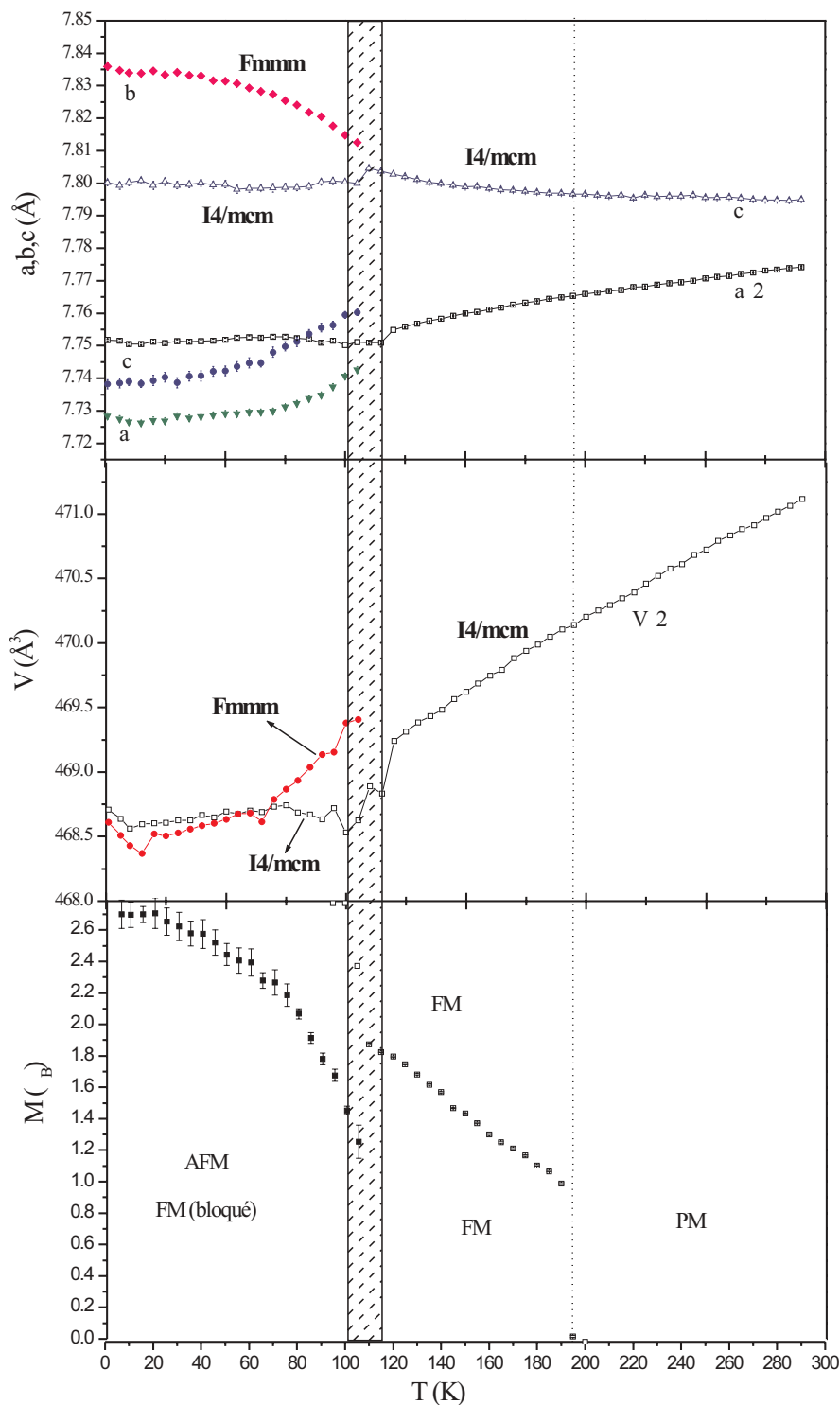


FIG. 3.18 – Evolution des paramètres de maille, du volume de maille et du moment magnétique des manganèses en fonction de la température issus des affinements réalisés à partir des données de G4.1 pour le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$.

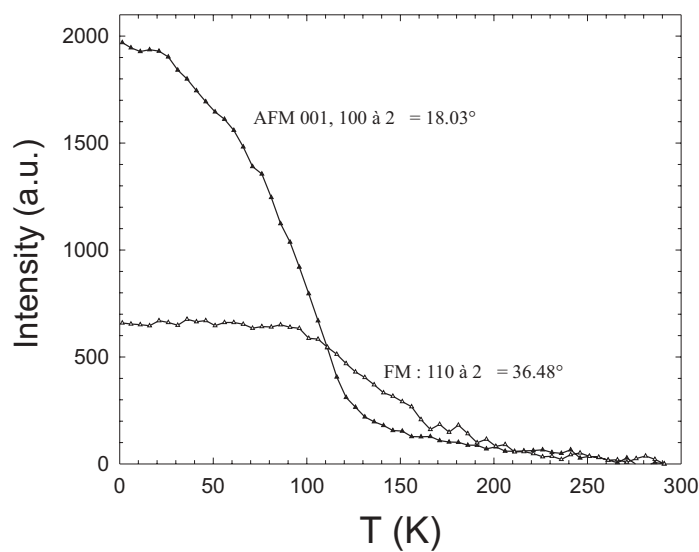


FIG. 3.19 – Evolution de l'intensité intégrée du pic antiferromagnétique ($2\theta \approx 18^\circ$) et de la composante ferromagnétique (110) à $2\theta \approx 36.5^\circ$, en fonction de la température pour le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$.

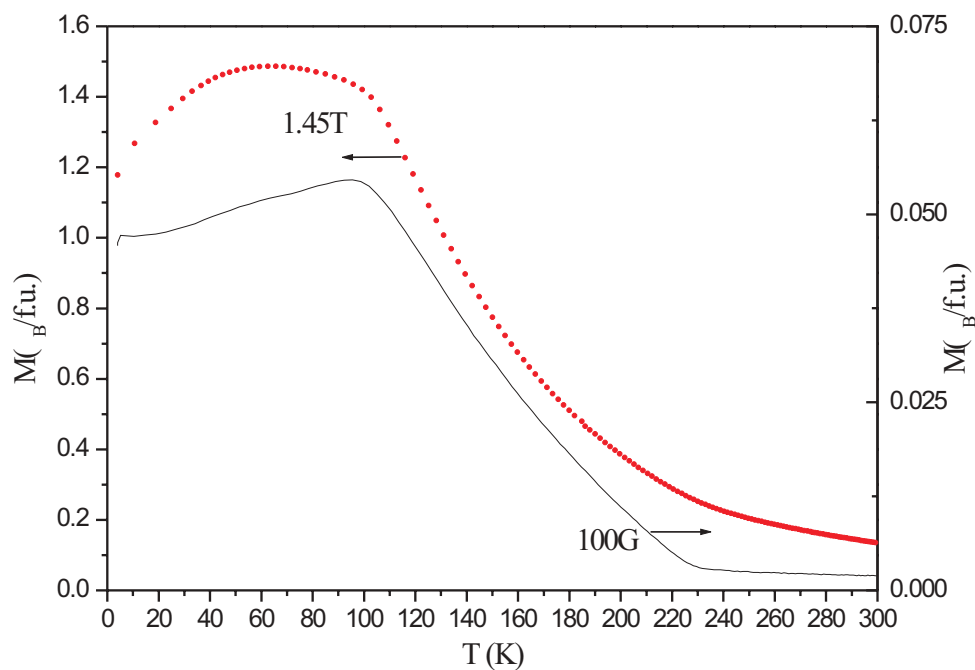


FIG. 3.20 – Evolution du moment magnétique en fonction de la température à 1.45T en ZFC du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$.

varient également dans cette gamme de température. La corrélation entre ces différents paramètres affinales est trop grande pour obtenir des affinements acceptables, nous avons donc dû imposer certaines contraintes. Le plus raisonnable nous a semblé de fixer pour les affinements en dessous de 100K la valeur du moment ferromagnétique de la phase I4/mcm à la valeur obtenue à 10K sur 3T2, soit $2.58 \mu_B$. Cette contrainte n'a que peu de conséquence sur l'évolution des paramètres de maille et du volume de maille représentée figure 3.18 qui sont donc fiables. Par contre, l'évolution obtenue sur la valeur du moment antiferromagnétique de la phase Fmmm est à considérer comme simplement qualitative, car elle va dépendre de la contrainte imposée sur le moment ferromagnétique. On observe sur la figure 3.18, que la maille quadratique, qui existe de 300K à 1.5K, se déforme doucement (D augmente) de la température ambiante jusqu'à la température de Néel, puis n'évolue plus.

Nous avons réalisé une étude complémentaire en microscopie électronique en fonction de la température. La reconstruction du réseau réciproque à 92K a montré une structure avec les paramètres suivants : $a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx a_p\sqrt{2}$, $c \approx 2a_p$. Les conditions d'existence des réflexions sont caractéristiques d'un réseau de type I, $hkl : h + k + l = 2n$. Sur le cliché d'axe de zone [001] (figure 3.21), les réflexions sont allongées dans deux directions, en forme de croix, traduisant l'existence d'une structure très contrainte caractéristique d'une transition de phase générée par la coexistence de deux phases. Ce phénomène est attribué à l'apparition d'une phase orthorhombique (Fmmm) dans une matrice constituée de phase quadratique (I4/mcm). A 92K, on observe donc une ségrégation de phases, cette observation est en accord avec la diffraction de neutrons, puisque à 92K on se trouve dans le domaine contenant les deux phases. Pour confirmer ces résultats, des images moyenne résolution (ou "lattice image") ont été prises. Ce type d'image ne nous permet pas d'obtenir l'arrangement atomique de la structure, mais simplement un système de franges. On peut ainsi observer la présence de domaines ou de surstructures via la périodicité de ces franges. Ainsi sur la figure 3.22, on observe un très fort contraste, qui est dû à la coexistence de la phase orthorhombique antiferromagnétique et de la phase quadratique ferromagnétique. La microscopie électronique permet d'apporter des informations supplémentaires par rapport à la diffraction neutronique quant à la répartition de ces phases à

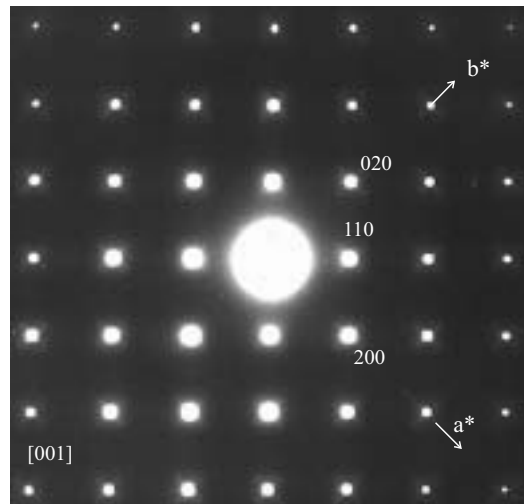


FIG. 3.21 – Cliché de diffraction selon l'axe de zone $[001]$ du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à 92K .

92K . Dans un même grain, on observe des régions de deux types structuraux.

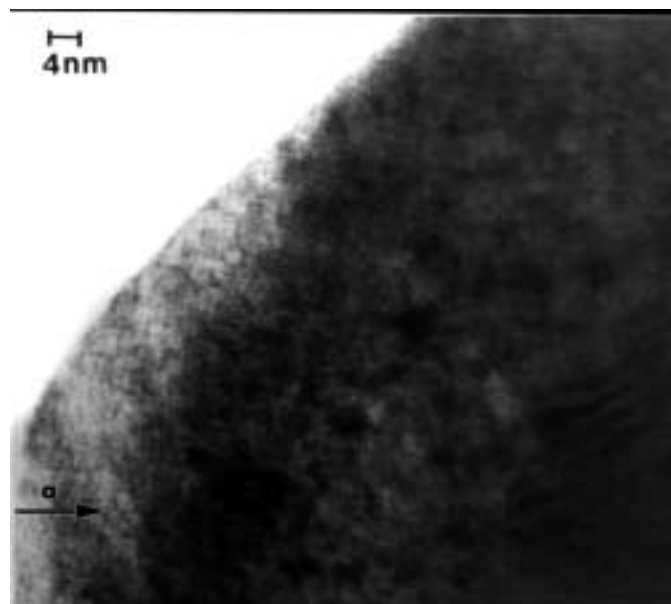


FIG. 3.22 – Image moyenne résolution orientée $[001]$ du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ à 92K .

3.5 Etude du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$

Nous allons terminer les descriptions d'échantillons du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ par le composé limite $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$. Les composés $\text{Ln}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ présentent un intérêt particulier. En effet, plusieurs phases cristallines différentes basées sur la structure pérovskite peuvent être stabilisées. Suivant les conditions de synthèse, il est possible d'obtenir une phase de type hexagonale, ou une phase pérovskite avec les cations sur le site Ln et Ba ordonnés ou désordonnés sur le site A [119, 121].

Le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ que nous avons synthétisé est de type pérovskite cubique et possède une distribution cationique désordonnée obtenue par analyse EDS qui correspond à la composition nominale.

3.5.1 A température ambiante

L'étude structurale par diffraction neutronique a été entreprise à température ambiante sur l'échantillon $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, sur le diffractomètre 3T2. L'analyse par la méthode Rietveld montre que ce composé cristallise dans une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ avec le paramètre $a_p = 3.89491(3)$ Å. Les profils expérimentaux et affinés ainsi que leur différence sont représentés figure 3.23. Les facteurs de reliabilité sont égaux à $R_p = 12.5\%$, $R_{wp} = 10.3\%$, $R_{Bnuc} = 3.3\%$ et $\chi^2 = 2.19$.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique issus de l'affinement structural sont résumés dans le tableau 3.10.

G.E. : $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (N°221)			T = 300K		
a = 3.89491(3) Å			V = 59.09(1) Å ³		
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Pr	1a	0	0	0	0.52 (1)
Ba	1a	0	0	0	0.52 (1)
Mn	1b	0.5	0.5	0.5	0.33 (2)
O	3c	0.5	0.5	0	1.65 (1)

TAB. 3.10 – Paramètres structuraux de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ issus de l'affinement structural.

Les cations Pr et Ba occupent statistiquement le site A qui est en coordinence 12 avec

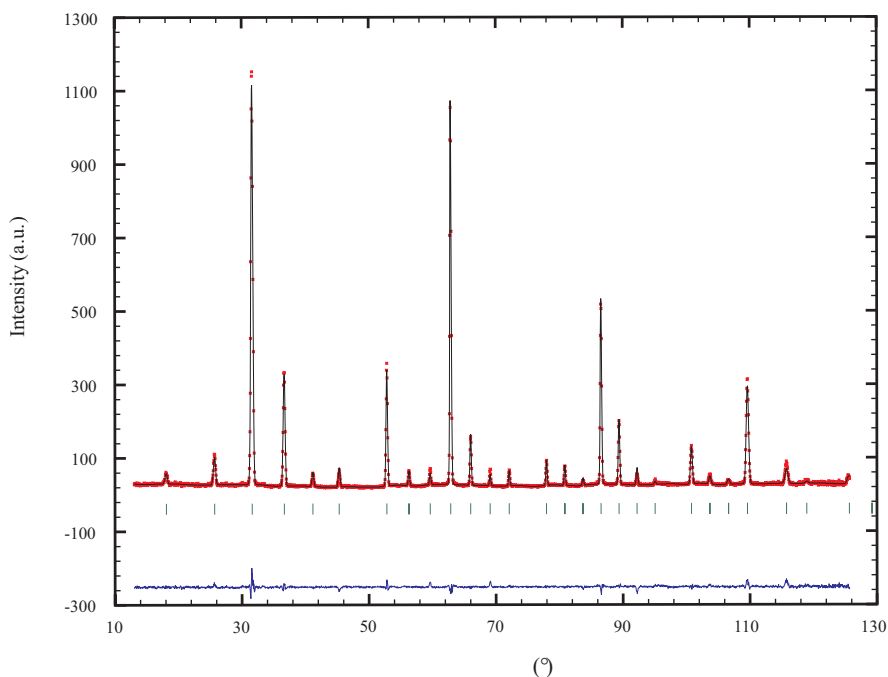


FIG. 3.23 – *Diffractogramme de neutrons sur poudre affiné à 300K du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).*

les atomes d'oxygène. Le cation Mn (sur le site B) est entouré de 6 atomes d'oxygène. Les octaèdres Mn-O₆ ne présentent pas de déformation. Les 6 distances Mn-O sont égales à 1.947 Å. Les angles Mn-O-Mn sont de 180°. La structure cubique a été présentée dans le premier chapitre figure 1.1.

L'étude en diffraction électronique a montré des réflexions caractéristiques d'un mode de réseau P. En effet, la reconstruction du réseau réciproque a permis de montrer qu'aucune condition d'existence particulière n'est présente. Trois clichés de base sont présentés figure 3.24. Cependant, des réflexions supplémentaires ont été observées le long d'un axe cristallographique \mathbf{c}^* sur certains clichés. Ces réflexions sont de très faible intensité et caractéristiques d'un doublement du paramètre \mathbf{c} , attribué à un phénomène de mise en ordre similaire à celui observé dans le composé ordonné $\text{LaBaMn}_2\text{O}_5$, où le La et le Ba sont ordonnés par plan, ainsi que les oxygènes et lacunes d'oxygène pour former des pyramides [119]. Cependant, il est à noter que cette mise en ordre se trouve très localisée dans des petits domaines des cristaux (figure 3.25). Nous avons réalisé une étude en microscopie haute résolution. L'image expérimentale, présentée figure 3.25, montre que le

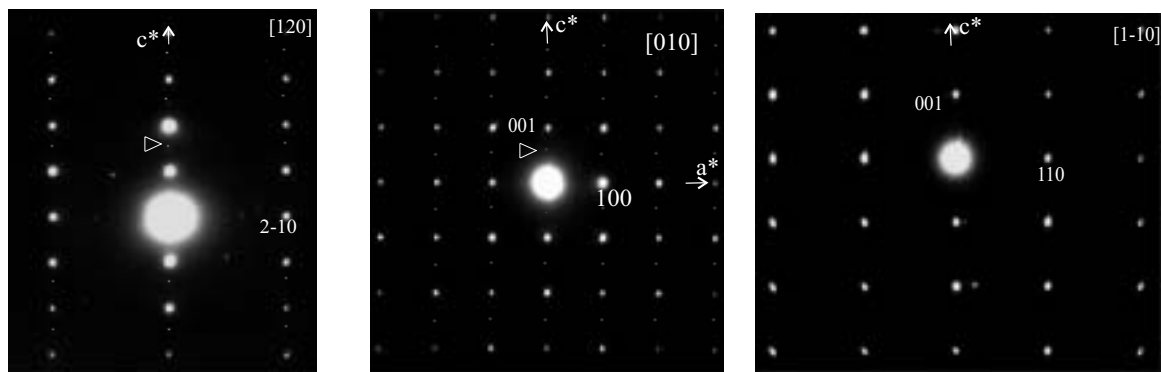


FIG. 3.24 – Clichés de diffraction du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ de gauche à droite selon l'axe de zone $[120]$, $[010]$, $[\bar{1}10]$ à température ambiante.

doublement de paramètre n'est présent que dans des petits domaines orientés à 90° dans une matrice pérovskite. La taille maximum de ces domaines est de quelques nanomètres. La petite taille de ces domaines orientés dans toutes les directions explique que sur les diagrammes de diffraction, on n'observe qu'une maille cubique. Le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ est donc de symétrie moyenne cubique, mais la structure de cet échantillon est contrainte et complexe.

3.5.2 La structure nucléaire et magnétique à 10K

Un diagramme neutronique du composé a été enregistré à 10K sur 3T2. Son affinement a d'abord été réalisé avec le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, mais la présence de certaines raies de faible intensité non indexées nous a conduit à affiner le diagramme avec le groupe d'espace quadratique I4/mcm . Le diagramme affiné et le diagramme observé sont présentés figure 3.26. Les valeurs des facteurs de reliabilité obtenues sont $R_p = 11.9\%$, $R_{wp} = 13.2\%$, $R_{Bnuc} = 3.55\%$ et $\chi^2 = 5.83$, avec les paramètres de maille obtenus $a = b \approx a_p\sqrt{2} = 5.49429(6)$ Å et $c \approx 2a_p = 7.7870(1)$ Å.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont résumés dans le tableau 3.11 et les valeurs des distances Mn-O et des angles Mn-O-Mn déduites de l'affinement dans le tableau 3.12. Ces résultats montrent que la maille cristalline est peu déformée par rapport à la structure pérovskite cubique. En effet, la position de l'oxygène équatorial se trouve très proche du site particulier $(0.75, 0.25, 0)$. De ce fait, la rotation

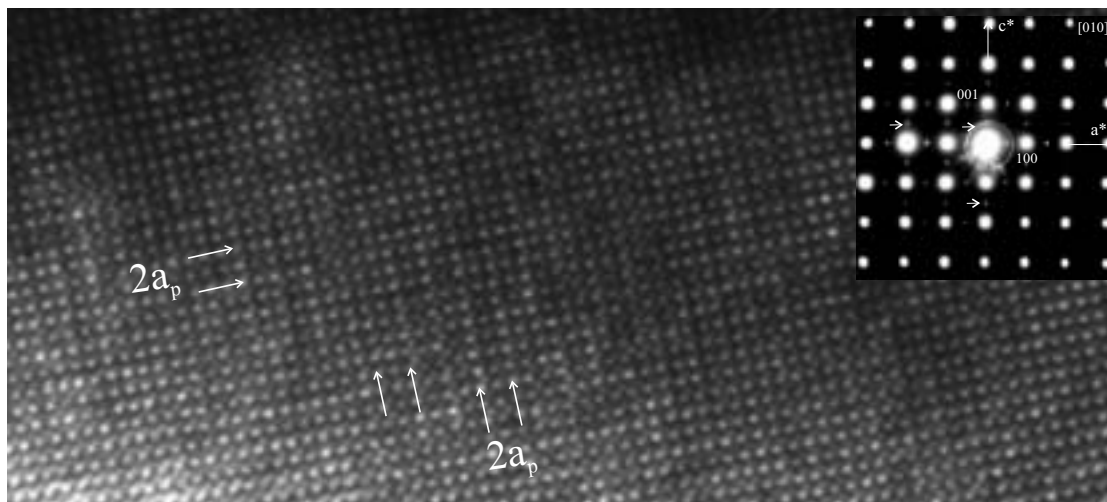


FIG. 3.25 – Image haute résolution selon l'axe de zone $[010]$ du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ et cliché de diffraction correspondante, à température ambiante. Les flèches noires correspondent à des petits domaines de mises en ordre cationique.

G.E. : I4/mcm (N°140)			T = 10K		
a = 5.49429(6) Å c = 7.7870(1) Å			V = 235.064(5)Å ³		
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Pr	4b	0	0.5	0.25	0.46 (3)
Ba	4b	0	0.5	0.25	0.46 (3)
Mn	4c	0	0	0	0.42 (3)
O _{apical}	4a	0	0	0.25	1.80 (11)
O _{equatorial}	8h	0.7581 (3)	0.2581 (3)	0	1.54 (5)

TAB. 3.11 – Paramètres atomiques de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 10 K issus de l'affinement structural.

des octaèdres autour de l'axe $[001]$ est très faible, l'angle $\text{Mn-O}_{\text{equatorial}}\text{-Mn}$ se rapproche fortement de la valeur de 180° . Les distances Mn-O sont presque équivalentes, la distance apicale est égale à 1.947 Å et la distance équatoriale vaut 1.944 Å.

A basse température, on observe clairement deux phases magnétiques mais une seule structure nucléaire. La première phase magnétique est ferromagnétique, avec les moments dirigés selon l'axe c dans la maille quadratique comme observé dans le cas de la struc-

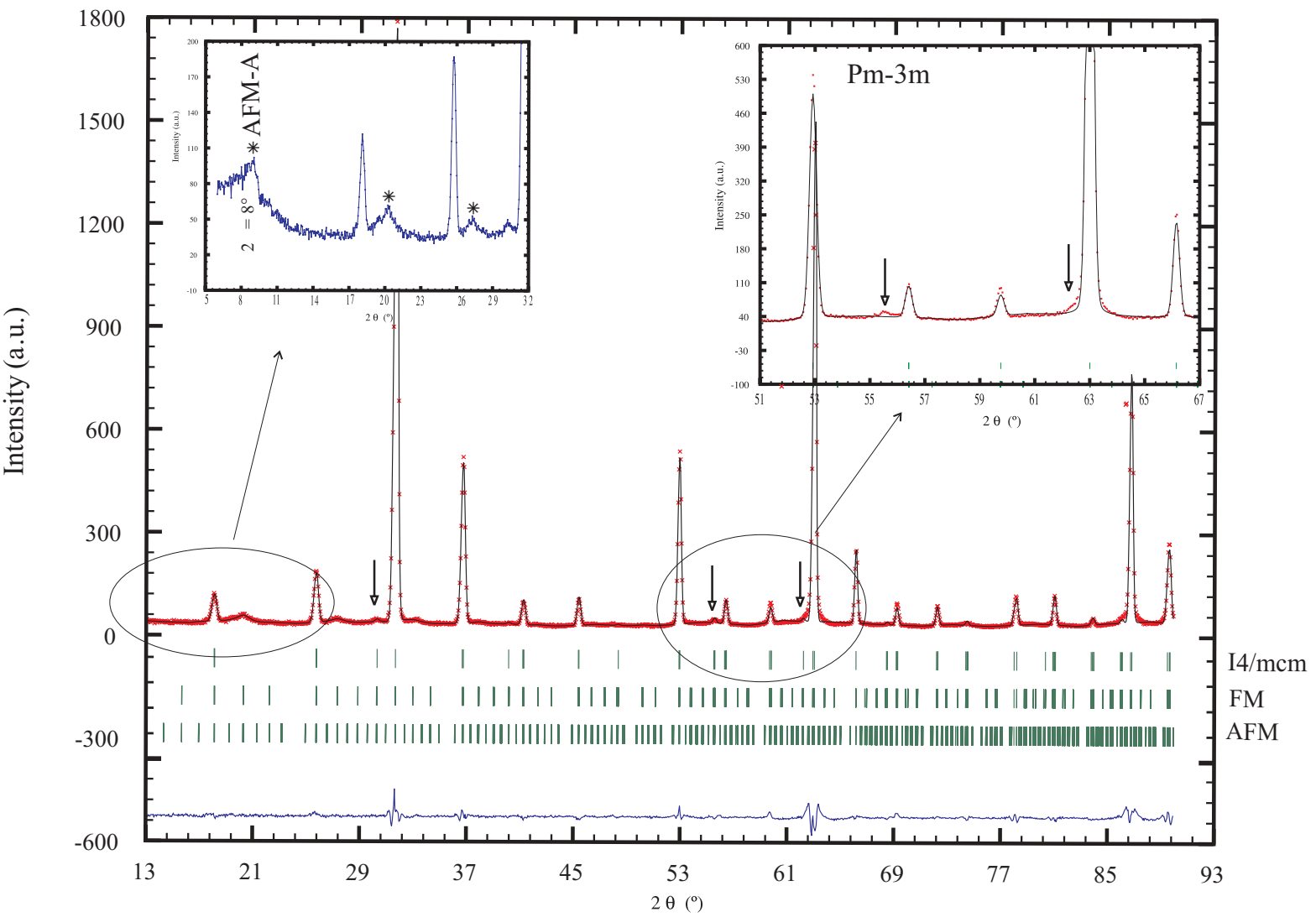


FIG. 3.26 – Diffractogramme de neutrons sur poudre affiné dans le groupe d'espace $I4/mcm$ à 10K du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$. En insert à gauche agrandissement des raies larges AFM type A (*) et à droite domaine $50^\circ < 2\theta < 68^\circ$ où apparaissent plus visiblement des raies caractéristiques (\downarrow) de la déformation quadratique non indexée dans l'affinement réalisé avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
$\text{Mn-O}_{apical} \times 2$	1.9467(1) Å
$\text{Mn-O}_{equatorial} \times 4$	1.944(2) Å
$\text{Mn-O}_{apical}\text{-Mn}$	180.00°
$\text{Mn-O}_{equatorial}\text{-Mn}$	176.1(03)°

TAB. 3.12 – Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 10K.

ture I4/mcm des autres composés, et une valeur du moment à basse température égale à 1.38(5) μ_B . On observe également des pics caractéristiques de la phase antiferromagnétique de type A avec les plans ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement selon l'axe **a**. Cette phase antiferromagnétique est également associée à la maille nucléaire quadratique. Aucune raie nucléaire supplémentaire ne nous indique l'apparition, comme dans les autres composés, d'une phase cristalline orthorhombique. Cependant, il n'est pas exclu qu'une telle phase orthorhombique très peu distordue par rapport à la phase quadratique observée, soit présente dans le composé, donc non détectable en diffraction de neutrons. L'observation de la phase antiferromagnétique de type A est peut être une signature de cette phase orthorhombique. Il faut remarquer sur la figure 3.26 que les pics antiferromagnétiques sont très élargis par rapport à la résolution instrumentale indiquant que cet état magnétique est établi à courte distance seulement. Les spins sont orientés selon la direction **c** dans la maille quadratique. La valeur du moment déduite de cet affinement est égale à 2.29(8) μ_B . Mais il est à noter que le R_{Bmag} de cette phase antiferromagnétique est assez élevé 12.6%. Il faut être très prudent quant au chiffre obtenu, puisqu'à bas angles la résolution du diffractomètre 3T2 est plus faible que celle de G4.1. Ce point sera discuté à partir des résultats obtenus sur G4.1.

3.5.3 L'évolution en fonction de la température

Une étude en microscopie électronique a été réalisée à basse température (92K). Les clichés de diffraction montrent des taches diffuses en forme de croix selon la direction [110]*. Ce phénomène est attribué à la présence d'une déformation structurale associée à

de nombreuses contraintes. Lors de la reconstruction du réseau réciproque, on a observé des réflexions de forte intensité caractéristiques d'un mode de réseau P. Sur certains clichés, un éclatement des taches aux grands angles attribué à la présence d'une déformation monoclinique est visible. Des faibles réflexions supplémentaires, comme à température ambiante doublant le paramètre c sont visibles. Sur certaines zones du cristal, on observe des petits domaines ordonnés qui créent un champ de contrainte dans la matrice pérovskite. Lors de la remontée en température, on constate que les réflexions responsables du doublement sont toujours présentes et on observe une symétrie de type P de la pérovskite. La symétrie de l'échantillon est pseudo-cubique et la structure reste toujours contrainte.

Des diagrammes de diffraction neutronique sur poudre ont été enregistrés tous les 5K de 1.5K à 300K sur un domaine angulaire de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ avec un pas de 0.1° sur G4.1. Du fait de la grande longueur d'onde du diffractomètre G4.1 ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$), le domaine en Q (\AA^{-1}) du diagramme de diffraction est beaucoup plus faible que celui obtenu à partir du diagramme de diffraction réalisé sur 3T2. Une seule raie faible caractéristique de la déformation quadratique est observable sur les diagrammes. De plus, la métrique du composé est pseudo-cubique ($c/a = 1.417$) à 10K sur 3T2. Pour un cubique, le rapport c/a vaut 1.414. Il n'est donc pas raisonnable d'affiner ces diagrammes dans ce groupe d'espace et les affinements en température ont donc été réalisés dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Lors de la descente en température, deux transitions magnétiques sont observées, l'une à la température de Curie T_C égale à environ 140K et l'autre à la température de Néel T_N égale à environ 85K. L'évolution des diagrammes en température est présentée figure 3.27.

A 1.5K, nous retrouvons les deux types de contributions magnétiques observées sur 3T2 à 10K. Les réflexions de la structure antiferromagnétique s'indexent dans une maille $(2a \times b \times c)$. L'antiferromagnétisme est de type A mais associé à la maille cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les valeurs des moments magnétiques obtenues sur G4.1 à 1.5K sont un peu plus précises que celles obtenues précédemment sur 3T2 à 10K. Les valeurs de moments sont de $1.46(5) \mu_B$ pour la phase ferromagnétique et $1.64(5) \mu_B$ pour la phase antiferromagnétique. Ce sont les valeurs qui seront répertoriées dans le tableau 3.14. L'affinement de profil de G4.1 à 1.5K permet de remonter à la taille isotrope des domaines antiferromagnétiques à partir de l'élargissement anormal de ces raies. La taille \varnothing des domaines est alors inversement

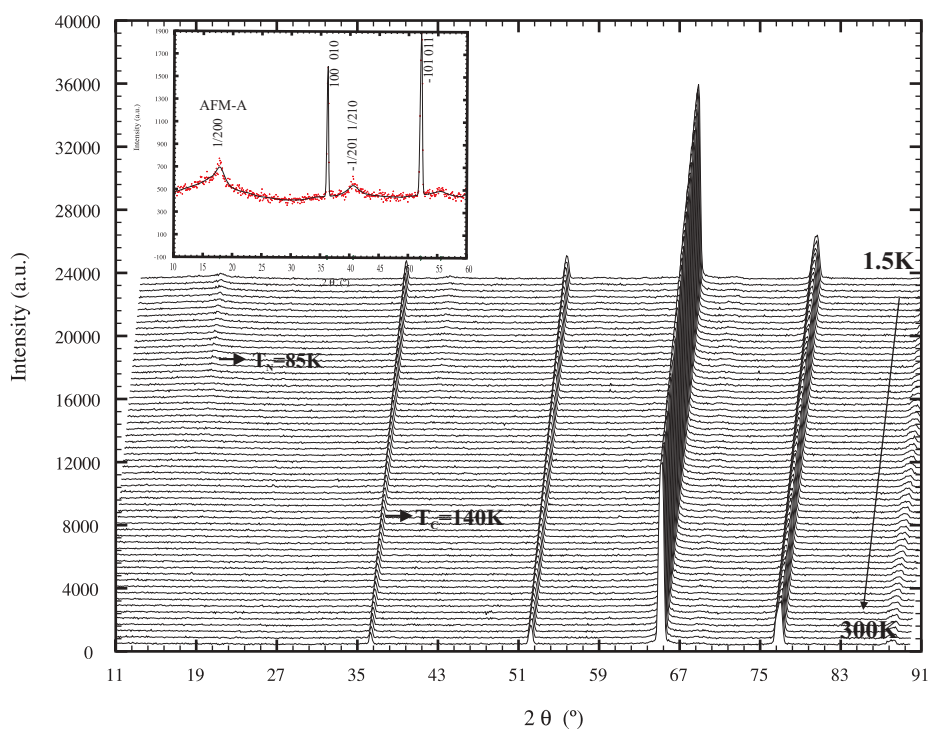


FIG. 3.27 – Evolution des diagrammes de diffraction de $G4.1$ en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$. En insert agrandissement de la zone angulaire bas angles ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).

proportionnelle au facteur de profil Y tel que $\varnothing = \frac{180k \cdot \lambda}{2\pi \cdot Y}$ (\AA) avec $k = 2/\pi$. Cette longueur de cohérence magnétique ainsi obtenue est égale à $\approx 45 \text{ \AA}$ pour la phase antiferromagnétique, ce qui met en évidence un ordre à courte distance. L'évolution thermique des paramètres de maille et des moments magnétiques est présentée figure 3.28. Les valeurs des paramètres de maille ont été multipliées par 2 et le volume par 8 afin de faciliter la comparaison aux valeurs des autres composés.

3.5.4 Les propriétés physiques

Des mesures d'aimantation en fonction de la température ont été réalisées sous un champ de 1.45 T et 10^{-2} T (ZFC). Les courbes de résistivité ont été mesurées sans champ et sous un champ de 7T, afin de mesurer la magnétorésistance de l'échantillon. Toutes ces courbes sont représentées figure 3.29.

Les courbes d'aimantation montrent un comportement similaire à celui du composé

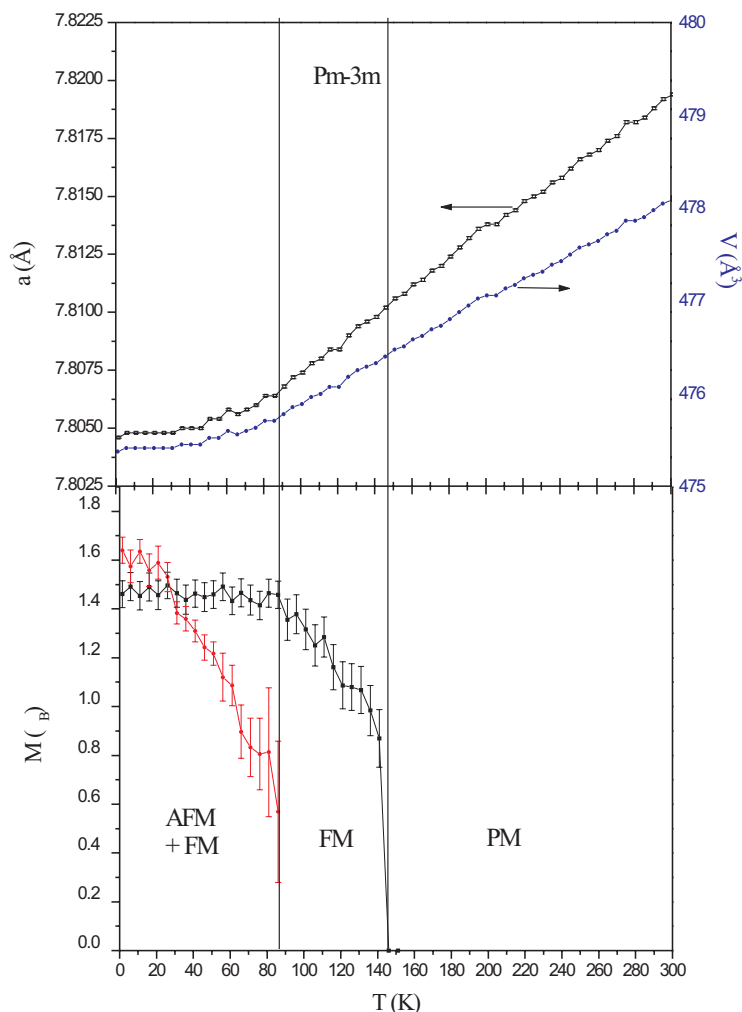


FIG. 3.28 – Evolution des paramètres de maille, du volume de maille et des moments magnétiques de la phase ferromagnétique et antiferromagnétique en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$.

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$. Mais la transition de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique a cependant lieu sur un domaine en température plus restreint. La T_C est égale à environ 140K, valeur légèrement plus élevée que celle obtenue dans la littérature qui est d'environ 125K [122, 119, 123]. A basse température, on observe que la valeur du moment magnétique est loin d'atteindre la valeur théorique, puisqu'elle est égale à $0.8 \mu_B$. L'allure de la courbe indique un état ferromagnétique et montre un plateau à basse température, caractéristique d'un état magnétique complexe. La courbe de résistivité sans champ (fi-

gure 3.29) montre un état isolant dans toute la gamme de température. L'application d'un champ magnétique (7T) abaisse fortement la valeur de résistivité à basse température et rend l'échantillon "métallique". On observe alors un taux de magnéto-résistance assez élevé ($\rho_0/\rho_{7T} \approx 10^6$ à environ 20K).

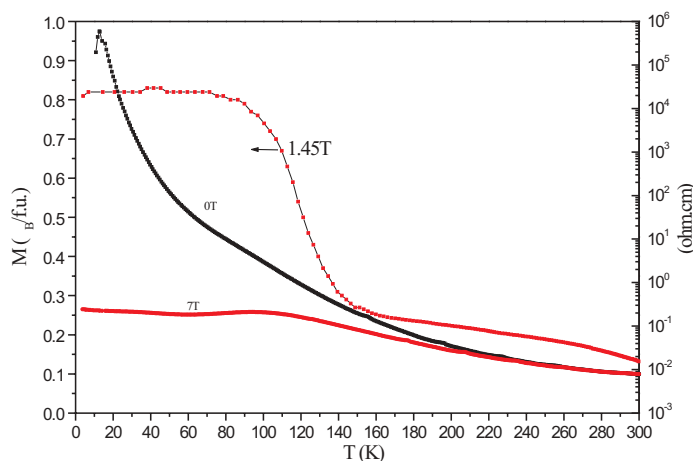


FIG. 3.29 – Courbe d'aimantation sous 1.45T en ZFC (à gauche) et de résistivité sans champ et sous 7T (à droite) en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$.

3.6 Le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

Nous allons discuter dans ce paragraphe de l'ensemble des résultats obtenus sur différents composés du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. En plus des composés ($x = 0.05, 0.4$ et 0.5) déjà présentés en détail précédemment, nous décrirons plus rapidement les résultats obtenus sur les composés $x = 0, 0.2$ et 0.3 . Nous avons effectué une systématique sur les échantillons : étude en microscopie électronique, en diffraction des neutrons et des rayons-X et caractérisations des propriétés physiques. Les paramètres structuraux, les longueurs de liaison Mn-O et les angles Mn-O-Mn obtenus après affinements des diagrammes de diffraction sur poudre, à température ambiante et basse température sur 3T2, sont présentés dans les tableaux 3.13 et 3.14. Les évolutions des paramètres de maille et des distances et angles Mn-O-Mn sont présentées à température ambiante figure 3.30 et à basse température 3.31. Les températures de transitions magnétiques de chaque composé sont reportées

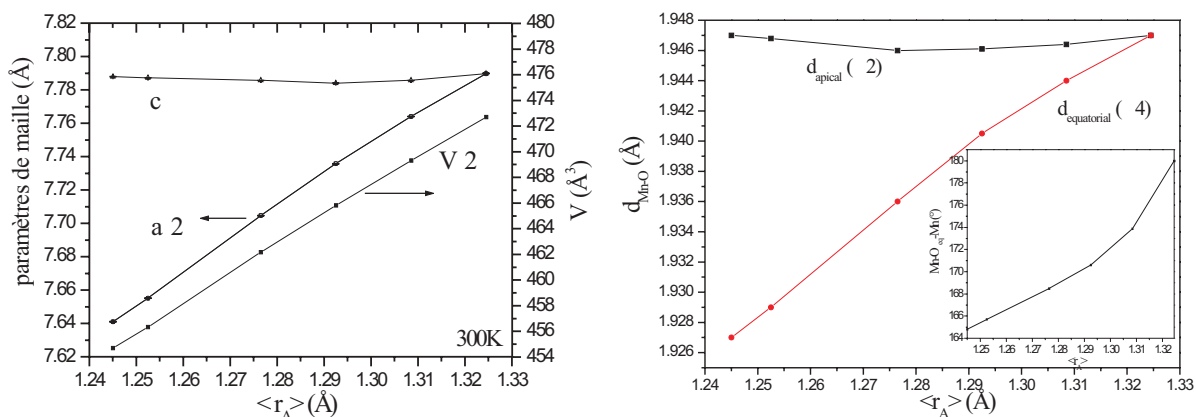


FIG. 3.30 – Evolution des paramètres de maille, du volume de maille (a), des distances Mn-O et des angles Mn-O-Mn (b) en fonction de $\langle r_A \rangle$ à température ambiante.

dans le tableau 3.15.

La valence du manganèse, le rayon moyen des cations sur le site A ($\langle r_A \rangle$) et le désordre σ^2 sont des paramètres clés régissant les comportements structuraux, électriques (transitions métal-isolant) et magnétiques des manganites [124, 125, 126, 114, 127, 128]. Les rayons ioniques pris dans les tables de Shannon [129] pour une coordinence IX sont respectivement de 1.179 Å, 1.31 Å et 1.47 Å pour Pr^{3+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} . Ils ont été utilisés pour calculer le rayon moyen $\langle r_A \rangle$ et le désordre engendré par la distribution des cations sur le site A, σ^2 (tableau 3.15).

L'étude couplée diffraction neutronique et microscopie électronique à température ambiante montre que tous les échantillons cristallisent dans une maille quadratique ($a = b \approx a_p\sqrt{2}$, $c \approx 2a_p$) sauf le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ qui cristallise dans une symétrie cubique. Quand x croît le rayon moyen $\langle r_A \rangle$ augmente et la déformation quadratique diminue, au point de disparaître pour $x = 0.5$.

A température ambiante (tableau 3.13), on peut constater que le volume de maille augmente régulièrement avec x. Ceci est en accord avec le fait que Sr^{2+} est substitué progressivement par un ion de plus grande taille, Ba^{2+} . Le paramètre c reste presque constant, tandis que le paramètre a augmente avec x (figure 3.30). Dans tous les composés, une petite différence (< 0.02 Å) entre les liaisons Mn-O_{ap} et Mn-O_{eq} est observée, qui diminue lorsque x augmente jusqu'à s'annuler à $x = 0.5$ (figure 3.30).

x	0 <i>damay98</i>	0.05	0.2	0.3	0.4	0.5
Groupe d'espace	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$
$\langle r_A \rangle$ (Å)	1.245	1.2525	1.2765	1.2925	1.3085	1.3245
σ^2 (Å ²)	$4.29 \cdot 10^{-3}$	$6.554 \cdot 10^{-3}$	$12.5 \cdot 10^{-3}$	$15.9 \cdot 10^{-3}$	$18.8 \cdot 10^{-3}$	$21.1 \cdot 10^{-3}$
a (Å)	5.4031(1)	5.41393 (2)	5.44822 (4)	5.47020 (6)	5.49263 (5)	3.89491 (3)
c (Å)	7.7879(2)	7.78735 (6)	7.78579 (7)	7.78425 (9)	7.7857 (1)	3.89491 (3)
V (Å ³)	227.3	228.2	231.2	232.9	234.9	59.09 (= 236.4)
Pr, Sr, Ba, (site 4b)						(site 1a)
x	0	0	0	0	0	0
y	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
z	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0
B (Å ²)	0.54 (2)	0.61 (1)	0.59 (1)	0.55 (1)	0.52 (1)	0.52 (1)
Mn (site 4c)						(site 1b)
x	0	0	0	0	0	0.5
y	0	0	0	0	0	0.5
z	0	0	0	0	0	0.5
B (Å ²)	0.16 (3)	0.23 (2)	0.25 (2)	0.28 (2)	0.24 (2)	0.33 (2)
O_{apical} (site 4a)						(site 3c)
x	0	0	0	0	0	0.5
y	0	0	0	0	0	0.5
z	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0
B (Å ²)	1.08 (3)	1.28 (2)	1.47 (2)	1.58 (3)	1.71 (6)	1.65 (1)
$O_{equatorial}$ (site 8h)						
x	0.7832 (12)	0.78141 (8)	0.77513 (8)	0.7705 (1)	0.7633 (1)	
y	0.2832 (12)	0.28141 (8)	0.27513 (8)	0.2705 (1)	0.2633 (1)	
z	0	0	0	0	0	
B (Å ²)	0.83 (2)	1.01 (1)	1.29 (1)	1.47 (1)	1.59 (3)	
R_{Bnuc} %		2.84	3.34	3.40	2.84	3.30
R_{wp}	7.27	7.83	7.93	8.61	9.59	10.3
χ^2	2.66	3.66	3.64	2.05	3.09	2.19
Mn- O_{ap} (Å) ($\times 2$)	1.947(1)	1.9468(1)	1.9464(1)	1.9461(1)	1.9464(1)	1.947
Mn- O_{eq} (Å) ($\times 4$)	1.927(1)	1.9292(4)	1.9360(5)	1.9405(6)	1.945(09)	
Mn- O_{ap} -Mn (°)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
Mn- O_{eq} -Mn (°)	164.80(4)	165.66(2)	168.51(2)	170.61(3)	173.86(3)	

TAB. 3.13 – Paramètres structuraux, distances interatomiques Mn-O et angles Mn-O-Mn des composés du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ à température ambiante issus des données de 3T2.

3.6 Le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

x	0	0.05	0.2	0.3		0.4		0.5
$\langle r_A \rangle$ (Å) σ^2 (Å ²)	1.245 4.29 10 ⁻³	1.2525 6.554 10 ⁻³	1.2765 12.5 10 ⁻³	1.2925 15.9 10 ⁻³		1.3085 18.8 10 ⁻³		1.3245 21.1 10 ⁻³
Groupe d'espace	Fmmm	Fmmm	Fmmm	Fmmm	I4/mcm	Fmmm	I4/mcm	I4/mcm
a (Å)	7.5095 (1)	7.51864 (5)	7.55505 (7)	7.5844 (2)	5.44845 (9)	7.7157 (2)	5.47402 (9)	5.49429 (6)
b (Å)	7.8329 (2)	7.83675 (5)	7.84912 (7)	7.8495 (2)	5.44845 (9)	7.8285 (2)	5.47402 (9)	5.49429 (6)
c (Å)	7.6857 (2)	7.69854 (6)	7.7424 (1)	7.7706 (2)	7.8047 (2)	7.7320 (2)	7.7953 (2)	7.7868 (1)
V (Å ³)	452.0	453.6	459.1	462.6	231.7	467.0	233.6	235.1
Pr, Sr, Ba, (site 8h)					(site 4b)			
x	0	0	0	0	0	0	0	0
y	0.250 (2)	0.2509 (1)	0.2505 (2)	0.249 (1)	0.5	0.251 (1)	0.5	0.5
z	0	0	0	0	0.25	0	0.25	0.25
B (Å ²)	0.20 (2)	0.21 (1)	0.25 (1)	0.33 (3)	0.33 (3)	0.25 (1)	0.25 (1)	0.36 (3)
Mn (site 8d)					(site 4c)			
x	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0.25	0	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0.25	0	0
B (Å ²)	0.02 (3)	0.04 (2)	0.05 (2)	0.09 (3)	0.09 (3)	0.17 (2)	0.17 (2)	0.34 (4)
O _{apical} (site 8f)					(site 4a)			
x	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0.25	0	0
y	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0.25	0	0
z	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
B (Å ²)	0.58 (2)	0.68 (5)	0.96 (2)	1.0 (1)	1.24 (7)	1.31 (5)	1.27 (7)	1.53 (1)
O _{1equatorial} (site 8g)					(site 8h)			
x	0.213 (1)	0.2149 (1)	0.2197 (2)	0.2250 (7)	0.7762 (3)	0.2298 (6)	0.7682 (3)	0.7584 (3)
y	0	0	0	0	0.2762 (3)	0	0.2682 (3)	0.2584 (3)
z	0	0	0	0	0	0	0	0
B (Å ²)	0.55 (2)	0.63 (2)	0.89 (2)	1.05 (11)	1.10 (4)	0.86 (8)	1.27 (4)	1.71 (8)
O _{2equatorial} (site 8i)								
x	0	0	0	0	-	0	-	-
y	0	0	0	0	-	0	-	-
z	0.288 (2)	0.2865 (1)	0.2814 (2)	0.2764 (7)	-	0.2757 (8)	-	-
B (Å ²)	0.45 (2)	0.54 (1)	0.73 (2)	0.80 (8)	-	1.69 (9)	-	-
M (AFM [010] or [011])	3.4	3.26 (1)	3.18 (2)	3.35 (5)	-	2.58 (4)	-	1.64 (5)
M(FM //z)	-	-	-	-	2.55 (6)	-	2.560 (8)	1.46 (5)
phase %				35	65	52	48	
R _{Bnuc} %		2.36	3	7.1	4.13	3.12	2.93	3.3
R _{Bmagn.} %		3.18	3.02	11.8	4.35	14	5.3	11.6(AF)/4.3(F)
R _p	5.8	7.43	8.73	15.5		9.74		10.9
R _{wp}	6.8	7.7	9.82	15.8		8.45		12.7
χ^2	2.15	3.12	4.67	6.9		2.4		6
Mn-O _{ap} (Å) (× 2)	1.958	1.9592(1)	1.9623(1)	1.9624(1)	1.9512(1)	1.9571(1)	1.9488(1)	1.9467(1)
Mn-O _{1eq} (Å) (× 2)	1.941	1.9426(1)	1.9491(2)	1.9518(6)	1.937(1)	1.9392(4)	1.940(2)	1.944(2)
Mn-O _{2eq} (Å) (× 2)	1.900	1.9006(1)	1.9043(2)	1.9071(6)	1.937(1)	1.9391(7)	1.940(2)	1.944(2)
Mn-O _{ap} -Mn (°)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
Mn-O _{1eq} -Mn (°)	163.81 (8)	164.39 (6)	166.52 (7)	168.91 (2)	168.06 (7)	170.82 (2)	171.63 (8)	176.12 (7)
Mn-O _{2eq} -Mn (°)	162.42 (4)	162.98 (6)	165.34 (7)	167.69 (3)	-	168.25 (3)	-	-

TAB. 3.14 – *paramètres structuraux, distances Mn-O et angles Mn-O-Mn des composés du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ à 10K issus des données de 3T2.*

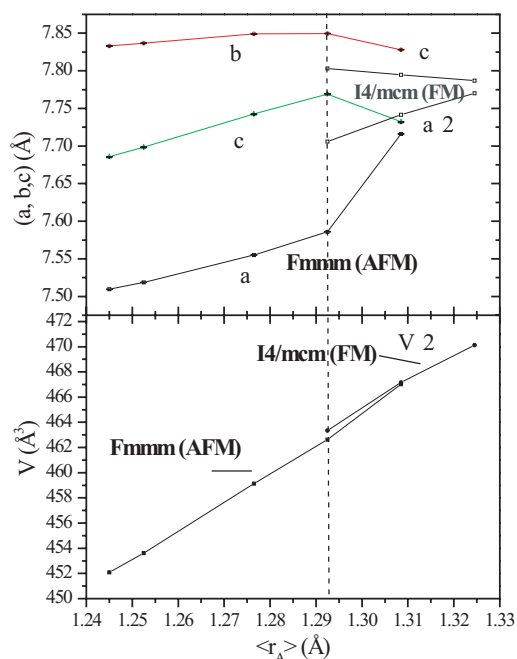


FIG. 3.31 – Evolution des paramètres de maille et du volume de maille en fonction de $\langle r_A \rangle$ à basse température du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (issus des données de 3T2).

A basse température (tableau 3.14), on observe un comportement de même type pour les composés $0 < x \leq 0.2$ qui cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique Fmmm. Le volume augmente avec x (ou $\langle r_A \rangle$) et les paramètres de maille (a et c) augmentent, alors que le paramètre b reste presque constant (figure 3.31). L'évolution des distances équatoriales est plus importante que celle des distances apicales (tableau 3.14). Pour le domaine de composition $0.2 < x \leq 0.4$, la situation est plus complexe car deux phases cristallines coexistent, l'une orthorhombique (Fmmm) et l'autre quadratique (I4/mcm). Le volume de la maille augmente toujours en fonction de x , mais l'évolution des paramètres de maille pour les deux phases est différente. En effet, le paramètre a augmente tandis que le paramètre c diminue (figure 3.31), ce qui correspond à une diminution de la déformation quadratique observée lorsque $\langle r_A \rangle$ augmente. Pour le composé $x = 0.5$, seule la phase quadratique est présente, on ne peut toutefois exclure la présence d'une phase très faiblement orthorhombique. La structure est pseudo-cubique.

Les courbes d'aimantation de tous les composés en fonction de la température sont rassemblées figure 3.32. Ces courbes montrent une forte évolution en fonction de x . Pour les

composés $x \leq 0.2$, deux transitions brutales sont observées, lorsque la température diminue. La première correspond au passage de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique (T_C) et la seconde au passage d'un état ferromagnétique à un état antiferromagnétique (T_N). Ce résultat est en bon accord avec les résultats des affinements des diagrammes neutroniques. En particulier, lorsque $T < T_N$ seule la phase antiferromagnétique est présente. Pour les composés $0.2 < x \leq 0.4$, on peut constater sur ces courbes d'aimantation que la transition d'un état ferromagnétique à un état antiferromagnétique est très élargie, et qu'il n'y a pas de transition nette vers un état antiferromagnétique à basse température comme pour les faibles x . La valeur de l'aimantation diminue doucement. Pour le composé $x = 0.5$, les courbes à 10^{-2}T ou 1.45T montrent une transition paramagnétique-ferromagnétique plus nette et un plateau est ensuite observé à basse température qui correspond à un état ferromagnétique. Les valeurs des moments magnétiques obtenues non seulement sur les courbes d'aimantation mais aussi celles calculées à partir des données neutroniques sont loin de la valeur théorique. L'échantillon contient donc des domaines antiferromagnétiques et ferromagnétiques.

Des mesures d'aimantation en fonction du champ ont été réalisées sur les composés $x = 0.4$ et 0.5 (figures 3.33). Les courbes indiquent qu'à champ faible le composé $x = 0.4$ contient plus de ferromagnétisme que le composé $x = 0.5$ (de $1.1 \mu_B$ à 0.5T pour $x = 0.4$ à $0.6 \mu_B$ à 0.5T). Pour le composé $x = 0.4$, à un champ d'environ 3T on observe une augmentation de la pente attribuée aux domaines antiferromagnétiques qui sous un champ se transforment en domaines ferromagnétiques. Cette augmentation a lieu sur une grande gamme de champ. A 9T , la transformation n'est pas complète, puisque la valeur obtenue à ce champ est de $3 \mu_B$ comparée à la valeur théorique $\approx 4 \mu_B$ (en tenant compte de la contribution magnétique du praséodyme). Pour le composé $x = 0.5$, on observe le domaine ferromagnétique de $0.5 \mu_B$ à faible champ puis une augmentation jusqu'à 6T . A 6T , une augmentation brutale du moment a lieu. Cette augmentation est attribuée à un changement brutal des domaines antiferromagnétiques en domaines ferromagnétiques.

Le diagramme de phases cristallines et magnétiques obtenu pour le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ est présenté figure 3.34. L'étude de ce diagramme montre une diminution de la zone ferromagnétique de $x = 0$ à $x = 0.2$ qui est attribuée à l'augmentation de $\langle r_A \rangle$ et de σ^2 . Au delà de $x > 0.2$, cet effet de désordre augmente et génère une forte compé-

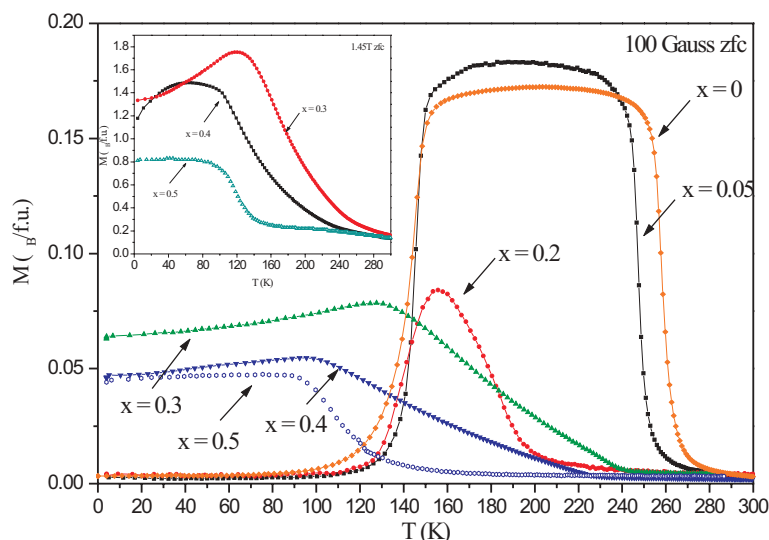


FIG. 3.32 – Courbes d'aimantation enregistrées sous un champ de $10^{-2}T$ en fonction de la température pour tous les composés du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, en insert courbes d'aimantation sous un champ de $1.45T$ des composés $x = 0.3, 0.4$ et 0.5 .

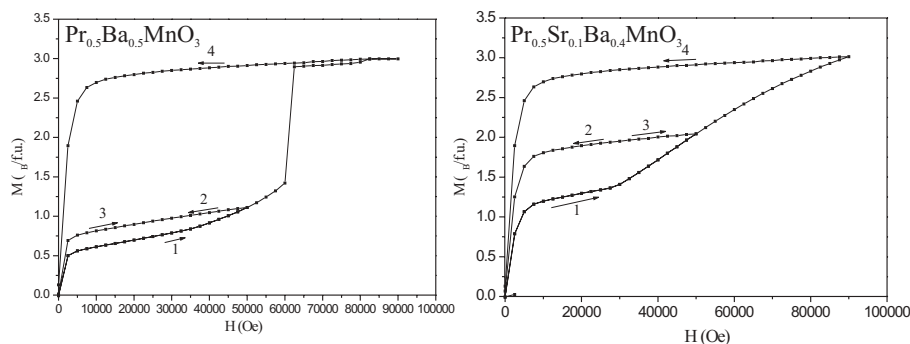


FIG. 3.33 – Courbes d'aimantation en fonction du champ à $5K$ pour les composés $x = 0.4$ et 0.5 du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$.

tition entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique qui coexistent jusqu'à $1.5K$. On observe que les températures T_C et T_N ont tendance à diminuer légèrement quand x augmente (tableau 3.15). Pour $x \geq 0.3$, en dépit d'une augmentation de $\langle r_A \rangle$ et de la largeur de bande électronique W , la substitution du Sr par du Ba n'induit pas un état purement ferromagnétique à basse température. Les composés restent de type "isolant".

La température d'ordre ferromagnétique est réduite et le système présente alors une séparation de phases en dessous de T_N . Cette séparation de phases a été confirmée par la microscopie électronique qui a montré à 92K de forts contrastes générés par la présence de deux phases nucléaires pour $0.3 < x \leq 0.4$. Pour $x = 0.5$, on observe la présence de deux phases magnétiques et apparemment d'une seule phase nucléaire. La phase antiferromagnétique est alors ordonnée à courte distance. Il est donc clair que le désordre nuit à l'ordre magnétique. Mais il est tout de même surprenant que l'ordre antiferromagnétique de type A reste présent tout au long du diagramme.

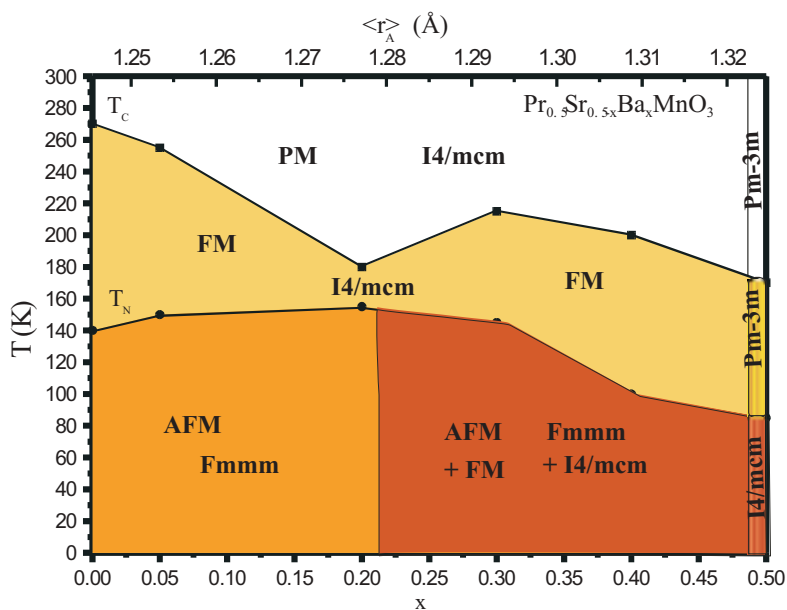


FIG. 3.34 – Diagramme de phases nucléaires et magnétiques en fonction de x et de T pour le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$.

La substitution du Sr par du Ba augmente la taille moyenne des cations sur le site A, induisant une augmentation de l'angle $\text{Mn-O}_{eq}\text{-Mn}$ et de la largeur de bande électronique W . Il en résulte une augmentation de l'intégrale de transfert dans le modèle de double échange favorisant la présence d'une phase ferromagnétique métallique [130]. Ainsi, en suivant ce schéma classique le domaine ferromagnétique et donc la température de Curie augmentent avec $\langle r_A \rangle$ [114, 131]. Cependant, nous observons une évolution en fonction de $\langle r_A \rangle$ beaucoup plus complexe dans nos échantillons contenant du Ba. Ce comportement est sans aucun doute corrélé au fort désordre introduit par la différence de taille des cations du site A [132]. En effet, il a été montré que ce désordre tend à supprimer le

composés	$\langle r_A \rangle$ (Å)	σ^2 (Å ²)	T_C (K)	T_N (K)
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	1.2450	$4.29 \cdot 10^{-3}$	270	140
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$	1.2525	$6.55 \cdot 10^{-3}$	255	150
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$	1.2765	$12.5 \cdot 10^{-3}$	180	155
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	1.2925	$15.9 \cdot 10^{-3}$	215	145
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$	1.3085	$18.8 \cdot 10^{-3}$	200	100
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$	1.3245	$21.1 \cdot 10^{-3}$	140	85

TAB. 3.15 – Valeur de $\langle r_A \rangle$, σ^2 et des températures de transitions magnétiques en fonction de la composition x dans le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$.

ferromagnétisme dans les manganites et à réduire sa température de Curie [96, 133].

Il est assez difficile de faire la différence entre les effets du désordre σ^2 et du rayon moyen $\langle r_A \rangle$. Nous allons donc essayer de comparer plusieurs systèmes ayant le même $\langle r_A \rangle$ mais un σ^2 différent. La substitution du Ca par du Sr dans le système $\text{Pr}_{0.5}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.5}\text{MnO}_3$ conduit à une augmentation du rayon $\langle r_A \rangle$ tout en gardant un σ^2 presque constant alors que la substitution du Sr par du Ba entraîne non seulement une augmentation de $\langle r_A \rangle$ mais aussi de σ^2 (figure 3.35). Par ailleurs, les composés faiblement substitués dans le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ peuvent être comparés à certaines compositions des systèmes $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.5-x}\text{La}_x\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [95]. A même valeur de $\langle r_A \rangle$, les composés ont des valeurs de σ^2 différentes. Par exemple, pour la série $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, les composés $x = 0$ et 0.1 ont respectivement des rayons de 1.263 \AA et 1.25 \AA avec un $\sigma^2 \approx 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ (voir figure 3.35 (1 et 2)). Ils peuvent être ainsi comparés aux composés faiblement substitués du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Pour ces deux compositions ($x = 0$ et 0.1 du système $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$), une transition d'un état paramagnétique à ferromagnétique (PM-FM) est observée aux environs de la température ambiante, la T_C diminue avec $\langle r_A \rangle$ de 310K à 300K . Ces échantillons ont un comportement métallique en accord avec la théorie du double échange. Pour le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, le tableau 3.15 résume les températures des transitions magnétiques en fonction de $\langle r_A \rangle$ et σ^2 , déterminées par diffraction neutronique.

A partir de ces résultats, plusieurs remarques peuvent être retenues :

- A $\langle r_A \rangle$ fixe, la T_C la plus élevée est obtenue pour des valeurs faibles de désordre.

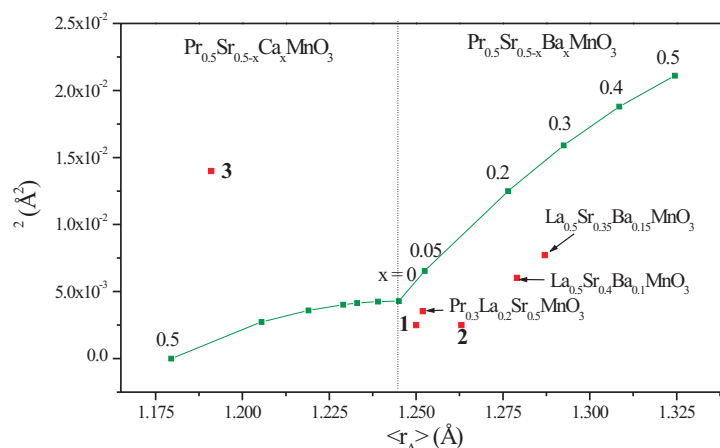


FIG. 3.35 – Evolution du désordre en fonction du rayon moyen $\langle r_A \rangle$ pour les systèmes $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}(\text{Ca}/\text{Ba})_x\text{MnO}_3$, 1 et 2 sont respectivement les positions des composés $x = 0.1$ et 0 du système $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, 3 le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

- Pour les séries présentant des mêmes valeurs de $\langle r_A \rangle$ et σ^2 , les températures de transitions magnétiques (T_C , T_N) sont sensiblement les mêmes.

- La comparaison entre les séries de type $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ et $\text{Ln}_{0.5}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.5}\text{MnO}_3$ met en évidence que la pente de la courbe $T_C = f(\langle r_A \rangle)$ est plus importante pour la première série. Ceci peut être expliqué par le fait que le σ^2 diminue quand $\langle r_A \rangle$ augmente pour la première série contrairement à la seconde où σ^2 augmente avec $\langle r_A \rangle$ [95]. L'augmentation de T_C est donc favorisée quand $\langle r_A \rangle$ augmente dans la première série puisque le désordre diminue. Cependant, l'effet de σ^2 sur les températures d'ordre magnétique reste complexe et il est difficile de séparer l'effet du désordre et du rayon moyen sur les propriétés observées.

3.6.1 Composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Comme il est difficile dans la série $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ de différencier l'effet de $\langle r_A \rangle$, de l'effet de σ^2 , puisque les deux augmentent quand x augmente, il était intéressant de les comparer à des composés de même $\langle r_A \rangle$ et avec un désordre (σ^2) faible.

Le composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ a un rayon de 1.252 \AA égal à celui du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, mais sa valeur de σ^2 est plus faible, $3.54 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$, que celle du

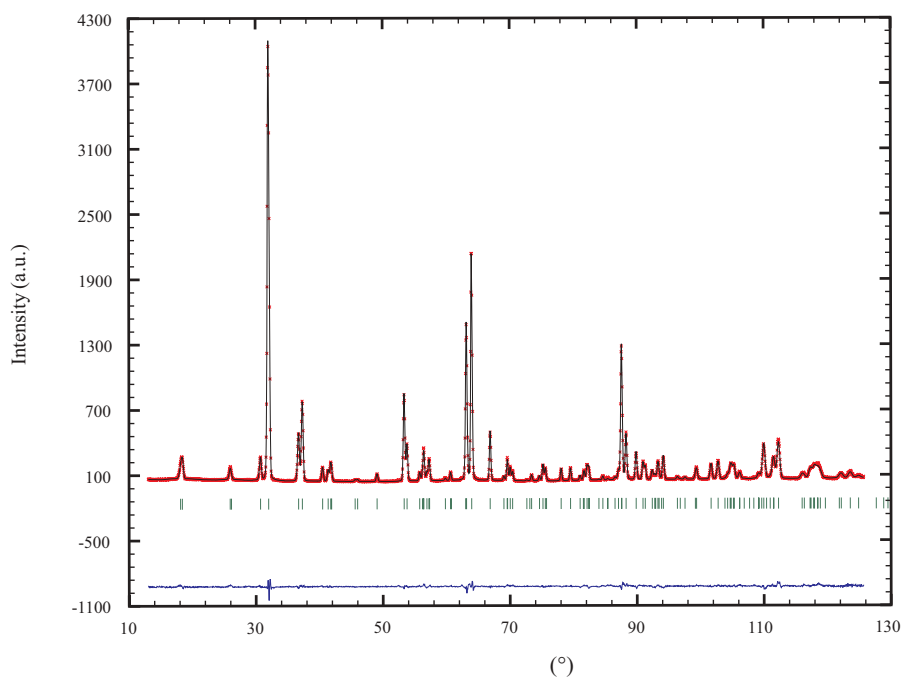


FIG. 3.36 – *Diffractogramme de neutrons sur poudre affiné à 300K du composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).*

composé contenant du Ba, $6.55 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$. Cet échantillon a été synthétisé de la même manière que les échantillons du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.2$) fabriqués à l'air.

L'étude structurale et magnétique par diffraction neutronique

Les diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés sur le diffractomètre haute résolution 3T2 à haute et basse température (300K et 10K). Ces enregistrements couvrent le domaine angulaire $7^\circ < 2\theta < 125.7^\circ$ par pas de 0.05° . Les diagrammes obtenus après affinement sont représentés figure 3.36 et figure 3.37. L'allure générale de ces deux diffractogrammes met en évidence une nette modification de la structure en fonction de la température.

A température ambiante, le groupe d'espace est quadratique de type $I4/mcm$ ($a_p\sqrt{2}, a_p\sqrt{2}, 2a_p$). L'affinement structural a conduit aux paramètres cristallins suivants : $a = 5.41769(3) \text{ \AA}$, $c = 7.78193(5) \text{ \AA}$. Les valeurs des facteurs de fiabilité attestent de la validité de l'affinement et sont égaux à $R_p = 6.45\%$, $R_{wp} = 6.69\%$, $R_{Bnuc} = 2.84\%$ et

$$\chi^2 = 3.45.$$

G.E. : I4/mcm (N°140)			T = 300K		
a = 5.41769(3) Å			c = 7.78193(5) Å		V = 228.411(3) Å ³
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Pr	4b	0	0.5	0.25	0.51 (1)
La	4b	0	0.5	0.25	0.51 (1)
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.51 (1)
Mn	4c	0	0	0	0.20 (1)
O _{apical}	4a	0	0	0.25	1.04 (1)
O _{equatorial}	8h	0.77971 (7)	0.27971 (7)	0	0.85 (1)

TAB. 3.16 – Paramètres de positions atomiques de $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ issus de l'affinement structural à 300K

Les paramètres de positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique issus de l'affinement structural sont résumés dans le tableau 3.16. Les valeurs des distances Mn-O et des angles Mn-O-Mn déduites de l'affinement sont résumées dans le tableau 3.17.

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
Mn-O _{apical} × 2	1.945 (1) Å
Mn-O _{equatorial} × 4	1.9289 (4) Å
Mn-O _{apical} -Mn	180.00°
Mn-O _{equatorial} -Mn	166.38(2)°

TAB. 3.17 – Distances interatomiques (Å) et angles Mn-O-Mn (°) dans $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 300K.

La structure de ce composé est très semblable à celle déterminée pour le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ (voir tableau 3.1 et 3.2). Par exemple, la position de l'oxygène équatorial de ce composé est égale à 0.78141(8) Å comparée à 0.77971(7) pour le composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Les distances Mn-O déterminées à partir des affinements des deux structures sont identiques aux barres d'erreurs près, ce qui est concordant avec le fait que ces deux composés ont le même rayon moyen $\langle r_A \rangle$. On peut donc noter que dans le

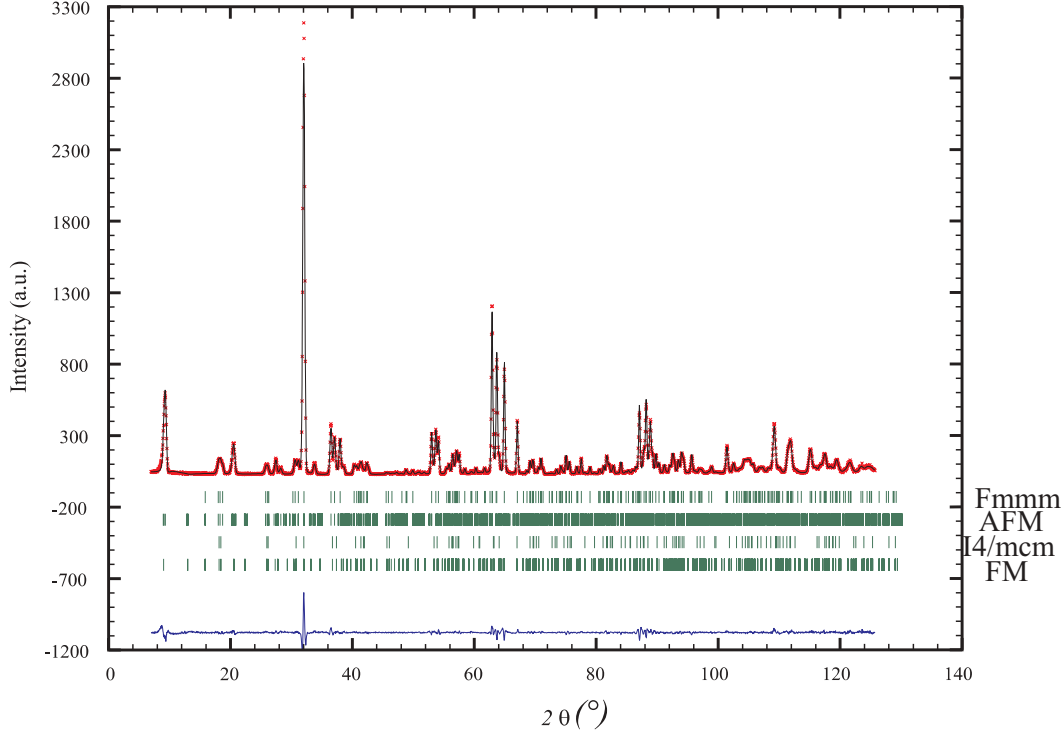


FIG. 3.37 – *Diffractogramme de neutrons sur poudre affiné à 10K du composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).*

domaine paramagnétique au moins, le désordre σ^2 a un effet négligeable sur la structure.

A basse température (10K), contrairement au composé au baryum ayant le même rayon moyen, on observe sur le composé au La la présence d'une phase ferromagnétique. Deux structures cristallines coexistent alors à 10K, l'une de symétrie quadratique (I4/mcm), l'autre de symétrie orthorhombique (Fmmm). Les paramètres de maille de la structure orthorhombique sont égaux à $a = 7.52716(4) \text{ \AA}$, $b = 7.82487(4) \text{ \AA}$ et $c = 7.70512(5) \text{ \AA}$. Les facteurs de Bragg correspondants à cette phase sont égaux à $R_{Bnuc} = 2.04\%$ et $R_{Bmag} = 2.82\%$. Les pourcentages de phase obtenus après affinement sont d'environ 93% pour orthorhombique et d'environ 7% pour la phase quadratique.

Les paramètres de maille de la structure quadratique (I4/mcm) sont : $a = b = 5.4070(1) \text{ \AA}$ et $c = 7.7754(4) \text{ \AA}$. Les facteurs de Bragg de cette phase sont : $R_{Bnuc} = 3.17\%$, $R_{Bmag} = 3.6\%$. Les positions atomiques et les facteurs thermiques isotropes sont résumés dans les tableaux 3.18 et 3.19. Les distances interatomiques et les angles sont présentés dans le tableau 3.20.

En comparant les paramètres des deux structures orthorhombiques à 10K (pour le

G.E. : Fmmm (N°69)			T = 10K			
a = 7.52716(4) Å			b = 7.828487(4) Å		c = 7.70512(5) Å	V = 453.824(5) Å ³
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)	
Pr	8h	0	0.251 (2)	0	0.25 (1)	
La	8h	0	0.251 (2)	0	0.25 (1)	
Sr	8h	0	0.251 (2)	0	0.25 (1)	
Mn	8d	0.25	0	0.25	0.16 (1)	
O_{apical}	8f	0.25	0.25	0.25	0.58 (2)	
$O_{1equatorial}$	8g	0.2171 (2)	0	0	0.53 (2)	
$O_{2equatorial}$	8i	0	0	0.2842 (2)	0.45 (2)	

TAB. 3.18 – Paramètres de positions atomiques de la phase orthorhombique du composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 10K obtenus après affinement Rietveld.

G.E. : I4/mcm (N°140)			T = 10K		
a = 5.4070(1) Å			c = 7.7754(4) Å		V = 227.32(1) Å ³
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Pr	4b	0	0.5	0.25	0.16 (1)
La	4b	0	0.5	0.25	0.16 (1)
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.16 (1)
Mn	4c	0	0	0	0.03 (2)
O_{apical}	4a	0	0	0.25	0.53 (2)
$O_{equatorial}$	8h	0.7829 (3)	0.2829 (3)	0	0.45 (2)

TAB. 3.19 – Paramètres de positions atomiques de la phase quadratique du composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 10 K issus de l'affinement structural.

La et Ba voir tableau 3.3 et 3.18), on constate qu'ils sont très semblables. Les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène sont plus faibles pour le composé au lanthane que ceux trouvés pour le composé au baryum. Ceci est à relier avec la plus faible valeur de désordre du composé au lanthane, du fait des tailles voisines des éléments répartis sur le site A. Il existe moins de désordre au sein de l'échantillon et les atomes

	structure Fmmm	structure I4/mcm
Mn-O _{apical}	1.956 (0) Å × 2	1.944 (1) Å × 2
Mn-O _{equatorial}	1.942 (2) Å × 2	1.928 (4) Å × 4
Mn-O _{equatorial}	1.900 (2) Å × 2	
Mn-O _{apical} -Mn	180.00(1)°	180.0
Mn-O _{equatorial} -Mn	165.36 (7)°	164.97 (1)°
Mn-O _{equatorial} -Mn	164.05 (1)°	

TAB. 3.20 – Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) pour le composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 10K.

d'oxygènes sont mieux localisés sur leurs sites. Les distances interatomiques Mn-O sont les mêmes dans les deux composés, seuls les angles dans le plan équatorial diffèrent un peu. Ils sont égaux à $\text{Mn-O}_{1_{eq.}}\text{-Mn} = 165.36(7)^\circ$ et $\text{Mn-O}_{2_{eq.}}\text{-Mn} = 164.05(1)^\circ$ pour le composé au lanthane, tandis que pour le composé au baryum $\text{Mn-O}_{1_{eq.}}\text{-Mn} = 164.39(6)^\circ$ et $\text{Mn-O}_{2_{eq.}}\text{-Mn} = 162.98(6)^\circ$. Entre ces deux composés, seule la présence de la phase quadratique diffère dans le composé au La, mais la proportion relative (7%) de cette phase est faible. Pour cette phase, on n'observe pas de changement notable entre la température ambiante et la basse température, seulement une diminution des paramètres de maille.

Une phase magnétique est associée à chacune des phases nucléaires. Une phase ferromagnétique associée à I4/mcm et une phase antiferromagnétique de type A associée à Fmmm sont observées. Les moments de la phase ferromagnétique sont dirigés selon **c** et ceux de la phase antiferromagnétique selon la direction **b** comme dans le cas du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. A 10K, la valeur de moment des deux phases magnétiques est respectivement de $3.2(2) \mu_B$ et $3.30(2) \mu_B$, valeurs proches de la valeur théorique qui est de $3.5 \mu_B$. L'ordre antiferromagnétique est établi à longue distance dans 92.6(6)% de l'échantillon, et l'ordre ferromagnétique se trouve dans les 7.4(6)% restant. L'incertitude sur la valeur du moment ferromagnétique est élevée, du fait de la faible proportion de cette phase.

Relations entre les propriétés physiques et les structures

Des diagrammes de diffraction de neutrons ont été enregistrés sur G4.1 pour le composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ de 1.5K à 300K. Après avoir fixé les paramètres de positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique aux valeurs obtenues sur 3T2 (à 300K et à 10K), nous avons effectué les affinements en température sur l'ensemble des diagrammes. La figure 3.38 montre l'évolution en fonction de la température des paramètres de maille et des moments magnétiques issus des affinements. Sur la partie basse de la figure, l'évolution des propriétés physiques est représentée. Les mesures d'aimantation ont été réalisées à 10^{-2} T (ZFC) et les mesures de résistivité ont été faites sans champ et sous champ à 7 Teslas.

Ces mesures physiques se corrént parfaitement aux résultats des affinements des données neutroniques. Les mesures d'aimantation montrent un domaine paramagnétique au dessus de 280K. En dessous de $T_C = 280\text{K}$, on observe sur les diffractogrammes, une augmentation de l'intensité de certaines raies nucléaires, mais aucun changement structural. Cette augmentation est attribuée à l'apparition d'une phase ferromagnétique, ce qui est corrélé à l'augmentation brutale du moment magnétique sur la courbe d'aimantation. De même, sur la courbe de résistivité sans champ, on observe une forte diminution de la résistivité vers un état métallique (ρ_0). L'apparition de raies supplémentaires caractéristiques d'une phase antiferromagnétique sur les diagrammes de neutrons et la déformation structurale associée ont lieu vers 150K. Mais c'est seulement à 130K que ces phases magnétique (AFM-A) et nucléaire (Fmmm) sont stabilisées. L'augmentation de la résistivité et la diminution de l'aimantation sont légèrement moins brutales lors de cette transition comparée à la transition paramagnétique-ferromagnétique (PM-FM). La valeur de l'aimantation diminue mais ne devient pas nulle à basse température. Cette petite composante est cohérente avec la présence d'environ 7.4(2)% de phase ferromagnétique à basse température observée sur les diagrammes de diffraction.

En comparant les deux composés $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ qui ont le même $\langle r_A \rangle$, on constate qu'ils ont des paramètres structuraux identiques. Leurs courbes de transport et d'aimantation montrent un comportement similaire, deux transitions sont présentes : PM-FM et FM-AFM. Cependant, on observe que le composé

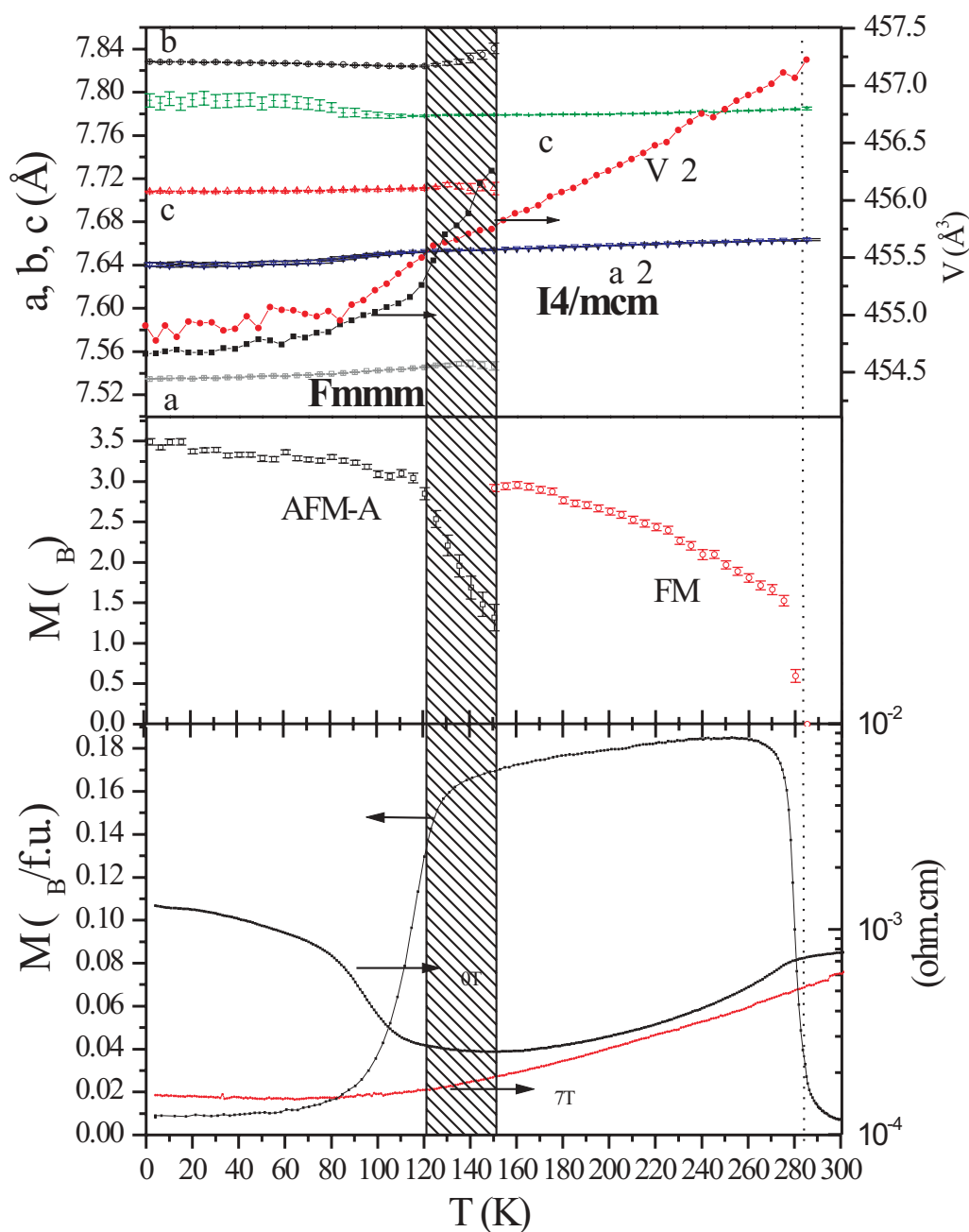


FIG. 3.38 – Evolution des paramètres de maille, du volume de maille et des moments magnétiques des phases ferromagnétique et antiferromagnétique en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

$\text{Pr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ qui est caractérisé par un désordre plus faible, a un domaine ferromagnétique plus important. En effet, la température de Curie est égale à 280K tandis que pour l'autre composé elle est égale à 255K, mais aussi la phase ferromagnétique persiste jusqu'à 1.5K. Pour ces deux composés, la température de Néel est aussi plus élevée, de 130K pour le composé présenté dans ce paragraphe et 150K pour l'autre. A ce stade, il est clair que dans un même domaine de valeur de $\langle r_A \rangle$, la diminution de σ^2 favorise l'expansion du domaine ferromagnétique. Cet état ferromagnétique est présent à basse température. Ce paramètre σ^2 n'a par contre peu d'effet sur les propriétés structurales de l'échantillon. Pour essayer de confirmer ces résultats, nous avons synthétisé d'autres échantillons ayant des rayons moyens plus élevés.

3.6.2 Les composés du système $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

Deux composés du système $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ont été étudiés, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$, ces deux échantillons sont notés sur le diagramme figure 3.35. Ils ont été synthétisés à l'air comme les composés précédents. Ils ont respectivement des $\langle r_A \rangle$ et des σ^2 égaux à 1.279 Å et $6.017 \cdot 10^{-3}$ Å² pour le premier, et 1.287 Å et $7.729 \cdot 10^{-3}$ Å² pour le second. La valeur de $\langle r_A \rangle$ du premier composé se rapproche beaucoup de la valeur du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.2765$ Å), mais la valeur du désordre est deux fois plus faible $6.017 \cdot 10^{-3}$ Å² au lieu de $12.5 \cdot 10^{-3}$ Å². Des mesures magnétiques et de transport ont été effectuées sur ces deux composés, leurs propriétés sont très semblables et seul l'échantillon $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ a été étudié en diffraction de neutrons sur le diffractomètre G4.1, uniquement avec des enregistrements tous les 50K de 300K à 1.5K dans un domaine angulaire de 14° à 94° en 2θ .

L'évolution structurale en température de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$

A 300K, le diagramme de diffraction est indexé dans une maille quadratique de type I4/mcm qui est ferromagnétique. Les paramètres de maille sont égaux à $a = 5.4802(3)$ Å et $c = 7.7914(4)$ Å. A basse température pour $T \leq T_N \approx 150\text{K}$, une faible proportion de phase orthorhombique antiferromagnétique est présente. La proportion de cette phase orthorhombique est très difficile à quantifier car la présence de cette phase n'est caractérisée

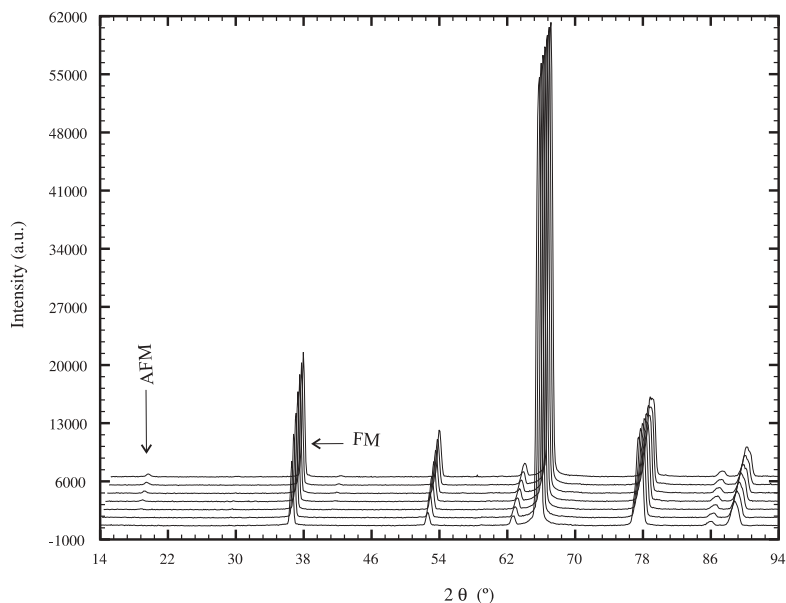


FIG. 3.39 – Evolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température pour le composé $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$.

que par un faible éclatement de certaines raies ((220) et (004) respectivement à 77.7° et 77.1° en 2θ). L'évolution en température des diagrammes de diffraction est présentée figure 3.39.

A température ambiante, la valeur du moment ferromagnétique affiné est égale à $1.60(6) \mu_B$. En dessous d'environ 150K, il s'est avéré difficile d'affiner simultanément les proportions relatives des deux phases, quadratique ferromagnétique (I4/mcm) et orthorhombique (Fmmm) antiferromagnétique ainsi que leur moment magnétique associé. La phase Fmmm est en proportion faible et se distingue cristallographiquement difficilement de la phase quadratique. Toutes les tentatives d'affinement nous donnent un moment ferromagnétique de $3.48(3) \mu_B$ à 1.5K. Nous avons choisi de fixer le moment antiferromagnétique de la phase Fmmm à cette même valeur. Dans ces conditions, nous obtenons un affinement raisonnable avec 5% de phase antiferromagnétique. Les raies ferromagnétiques et antiferromagnétiques ont la largeur de la résolution instrumentale. Ces considérations nous amènent à penser que l'ordre ferromagnétique est établi à longue distance dans toute la phase I4/mcm c'est-à-dire 95% de l'échantillon.

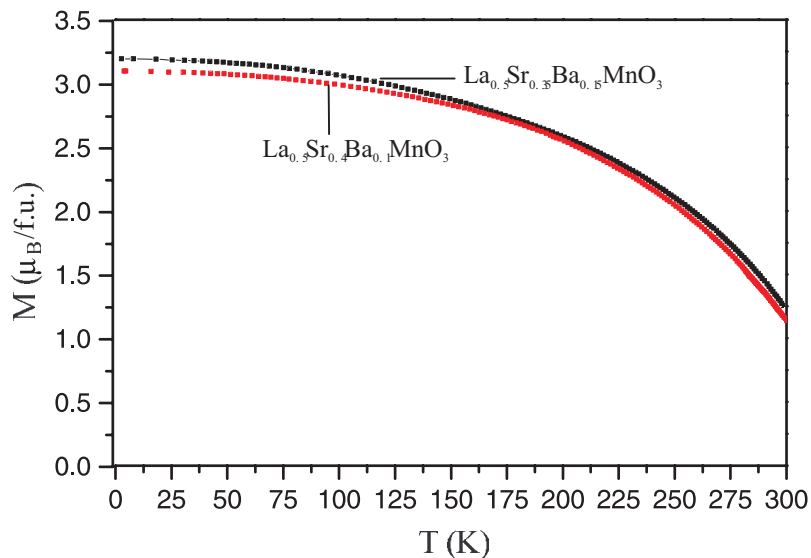


FIG. 3.40 – Evolution de l'aimantation en fonction de la température sous un champ de 1.45T en ZFC des composés $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$.

Les propriétés de transport et d'aimantation

Les résultats des mesures d'aimantation et de résistivité des deux composés $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ sont montrés figure 3.40 et figure 3.41. En accord avec l'étude effectuée par diffraction neutronique, les mesures magnétiques sous un champ de 1.45T montrent un comportement ferromagnétique des deux composés dès 300K avec une valeur de moment voisine de $3.1\text{-}3.2 \mu_B$ à basse température (4K). Les mesures de résistivité (ρ_0) attestent du caractère métallique de la phase ferromagnétique des deux composés jusqu'à basse température (figure 3.41). La présence de ce caractère métallique donne lieu à un faible effet magnétorésistant ($\rho_0/\rho_{7T} < 2$). Le composé a déjà un comportement métallique sans champ et l'application d'un champ magnétique ne fait que renforcer ce comportement, mais ne permet pas à l'échantillon de devenir beaucoup plus conducteur. Ces mesures de résistivité permettent de préciser les valeurs de T_C pour ces deux composés voisines de 310K .

Comparons maintenant les résultats obtenus sur les échantillons $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ qui ont le même rayon moyen $\langle r_A \rangle$ et des valeurs de σ^2 différentes. Le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ cristallise dans une maille quadratique ($I4/mcm$), quand la température diminue il subit une transition paramagnétique vers ferromagnétique à

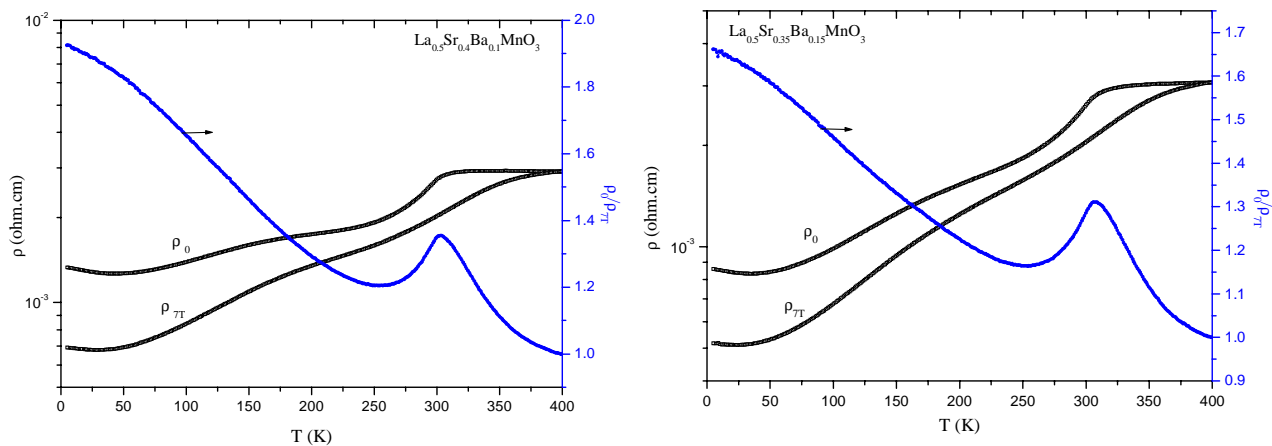


FIG. 3.41 – Courbes de résistivité et mesures de magnétorésistance en fonction de la température des composés $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$.

$T_C = 180\text{K}$. A $T_N = 155\text{K}$, on observe une transition structurale de quadratique à orthorhombique associée à une transition magnétique d'un état ferromagnétique vers un état antiferromagnétique. Le composé $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ a une température de Curie voisine de la température ambiante, et une température de Néel proche de 150K . Comme pour le premier exemple, nous retrouvons que le composé ayant le désordre le plus faible ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$) a un domaine ferromagnétique plus important, avec non seulement une température de Curie plus élevée mais également du ferromagnétisme qui s'étend jusqu'à 1.5K . La phase ferromagnétique est favorisée lorsque σ^2 est faible. Les deux composés possèdent à température ambiante la même structure cristalline confirmant que le paramètre de désordre affecte peu les propriétés structurales.

3.6.3 Importance des conditions de synthèses

Pour les synthèses à l'air des échantillons du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, il apparaît une seconde phase cristallographique pour une valeur de $x > 0.2$. On observe alors sur les diagrammes de diffraction l'apparition de pics supplémentaires à ceux de la phase quadratique, attribués à des pérovskites de type hexagonal tel que $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ (figure 3.42). L'apparition de cette seconde phase est causée par la substitution du Sr^{2+} par du Ba^{2+} de grand $\langle r_A \rangle$ [121, 134, 119]. De plus, on peut noter que dans ce cas la phase pérovskite elle-même ne présente pas la composition nominale.

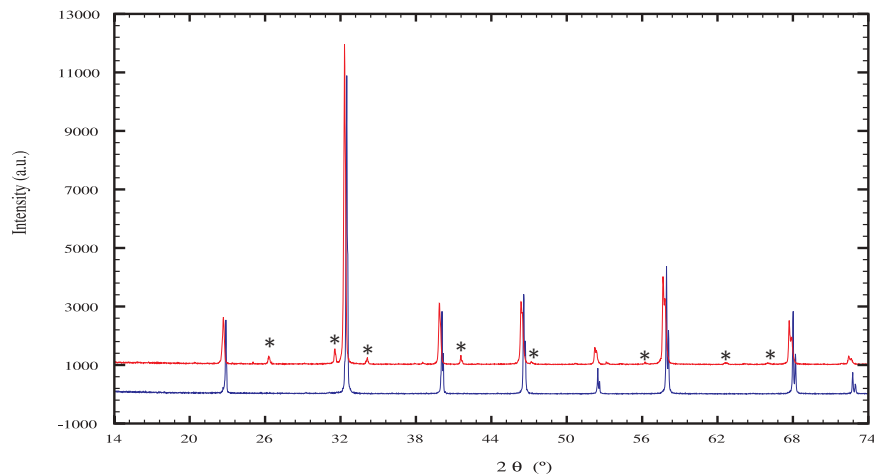


FIG. 3.42 – *Comparaison des diagrammes de diffraction rayons-X des composés $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ synthétisé sous Ar, puis recuit sous pression d'oxygène et celui synthétisé à l'air, les étoiles représentent les pics supplémentaires caractéristiques de la phase hexagonale.*

Prenons l'exemple du composé limite du diagramme, le $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{2.97}$. L'étude en microscopie électronique a confirmé la présence des deux phases l'une de symétrie hexagonale et l'autre de symétrie quadratique. Ces deux phases sont indépendantes, c'est-à-dire que certains grains sont de type hexagonaux et d'autres de type pérovskite. Les clichés (figure 3.43) sont caractéristiques d'une maille hexagonale de paramètres $a \approx 5.7 \text{ \AA}$ et $b \approx 23 \text{ \AA}$. L'analyse EDS du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}$ montre que le composé synthétisé sous air a une composition cationique inhomogène due à la présence de la phase hexagonale, contrairement au composé synthétisé sous atmosphère réductrice qui présente une composition cationique nominale (dans la limite de l'erreur). En effet, l'analyse EDS des grains de type pérovskite dans l'échantillon synthétisé sous air, montre un manque de baryum et un excès de praséodyme : $\text{Pr}_{0.57 \pm 0.02}\text{Ba}_{0.43 \pm 0.03}\text{Mn}$, tandis que les grains présentant une phase hexagonale ont une composition très proche de BaMnO . Cet état entraîne un changement important dans les propriétés magnétiques et de transport.

En effet, l'existence de la phase hexagonale au sein de l'échantillon entraîne une légère déviation du taux $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ de la valeur (1 :1). Ainsi, pour le composé $x = 0.4$, une transition vers un état ferromagnétique métallique apparaît en diminuant la température sur les courbes de résistivité et d'aimantation des composés synthétisés sous air et non sur

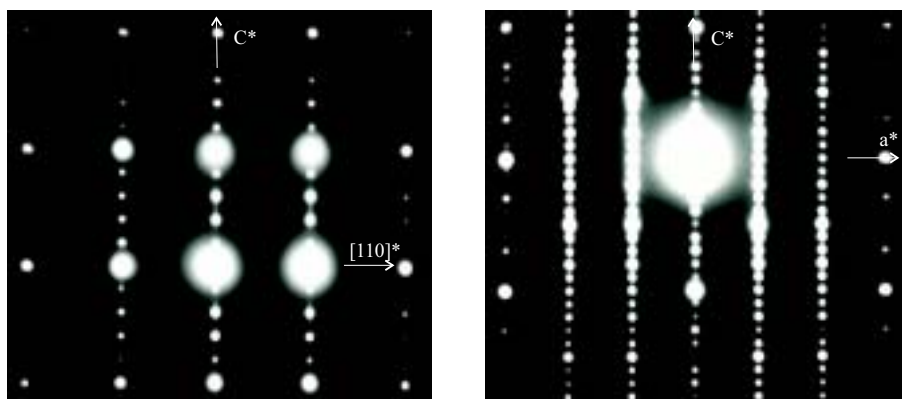


FIG. 3.43 – Clichés de diffraction électronique orientés a) $[1\bar{1}0]$ et b) $[010]$ de la phase hexagonale.

ceux synthétisés sous argon. On observe un état ferromagnétique sur les composés $x = 0.4$ et 0.5 synthétisés à l'air avec une aimantation proche de $3 \mu_B$, tandis que les échantillons synthétisés sous argon montrent une aimantation plus faible de $2 \mu_B$, figure 3.44a et figure 3.44b. Une transition isolant-métal se produit aux environs de la température de Curie figure 3.45.

Contrairement aux composés purs, les composés contenant une seconde phase montrent une transition d'un état isolant à haute température vers un état métallique à basse température. Des études ont montré que la phase pérovskite se trouve dans un état ferromagnétique métallique, tandis que la phase hexagonale est dans un état antiferromagnétique isolant [120]. Il est raisonnable de penser que la transition isolant-métal est donc associée à la phase riche en Mn^{3+} . Les joints de grains jouent un rôle primordial dans les propriétés de transport des échantillons contenant un fort taux de baryum. En fait la présence de cette seconde phase peut être vue comme un système granulaire dans lequel des grains antiferromagnétiques, isolants se trouvent entre des grains ferromagnétiques, métalliques [121]. C'est ce qui explique les différences de propriétés entre des composés contenant deux phases et des composés ne contenant qu'une seule phase.

Il est évident que la présence de la phase hexagonale change la composition cationique et donc la valence du manganèse et ainsi change les propriétés physiques des matériaux. De plus, dans ce système, une petite variation de la composition (donc de x) peut entraîner de grandes variations de propriétés. Cette difficulté de synthèse et ces différences de

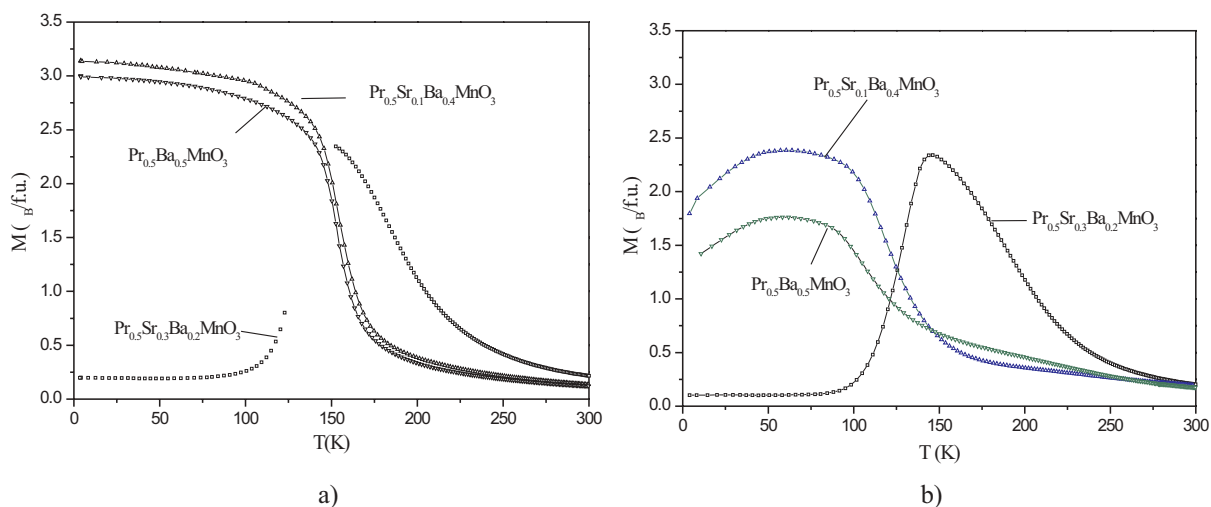


FIG. 3.44 – Courbes d'aimantation sous $1.45T$ des composés ($x = 0.2, 0.4$ et 0.5) du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ synthétisés sous air a) et sous atmosphère réductrice puis recuit sous oxygène b).

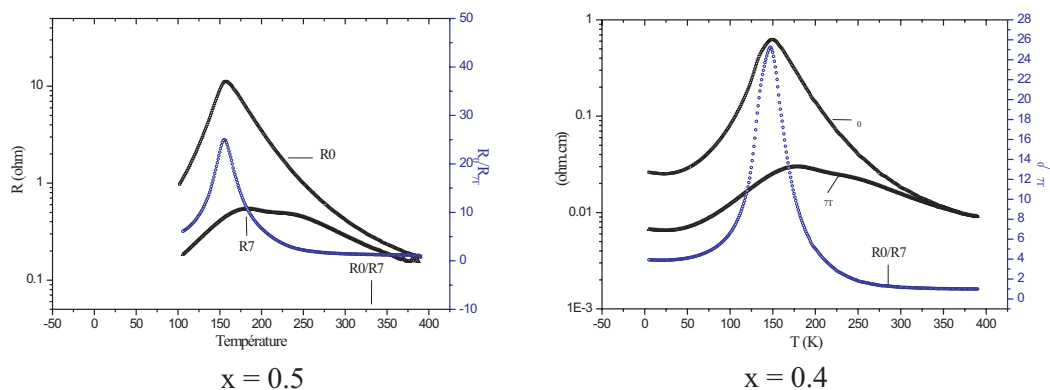


FIG. 3.45 – Courbes de résistivité de deux composés $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$, synthétisés sous air.

composition expliquent les différentes propriétés physiques d'une publication à l'autre.

Etude du composé $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$

La synthèse (sous argon) d'un composé de type pérovskite proche en composition cationique du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ nous a permis de montrer un changement important

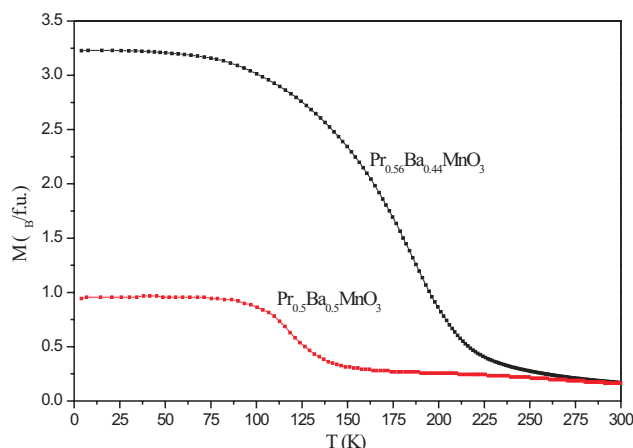


FIG. 3.46 – Courbes d'aimantation en fonction de la température sous un champ de $1.45T$ des composés $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$.

des propriétés magnétiques pour un faible écart stœchiométrique. Les analyses EDS effectuées sur de nombreux cristallites de cet échantillon ont conduit à une composition moyenne de $\text{Pr}_{0.56 \pm 0.04}\text{Ba}_{0.44 \pm 0.03}\text{Mn}$, donc avec une valence mixte du manganèse de $+3.44$ au lieu de $+3.5$ lorsqu'il n'est pas déficitaire en oxygène (O_3). Les mesures magnétiques ont montré un comportement ferromagnétique avec une valeur d'aimantation à 4K égale à $3.25 \mu_B$. Ce comportement est très différent de celui observé pour le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ qui montre une aimantation nettement plus faible ($0.8 \mu_B$) à basse température (figure 3.46). La température de Curie est aussi plus faible pour $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, de l'ordre de 140K comparée à 200K pour le composé $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$.

L'étude de l'échantillon $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ en diffraction électronique à température ambiante a permis de mettre en évidence une maille orthorhombique avec des paramètres de maille $a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 2a_p$ et $c \approx a_p\sqrt{2}$ de symétrie Imma . Trois plans de base d'axe de zone $[100]$, $[010]$ et $[\bar{1}01]$, enregistrés à température ambiante, sont présentés figure 3.47.

Cette déformation orthorhombique a été confirmée par l'étude en diffraction des neutrons sur $3T2$. L'affinement du diagramme à température ambiante (figure 3.48) a été réalisé dans le groupe d'espace Imma avec les paramètres de maille $a = 5.5059(2) \text{ \AA}$, $b = 7.8015(1) \text{ \AA}$ et $c = 5.5019(2) \text{ \AA}$. Les facteurs de reliabilité sont $R_p = 13.3\%$, $R_{wp} = 11.3\%$, $R_{Bnuc} = 4.07\%$ et $\chi^2 = 4.03$.

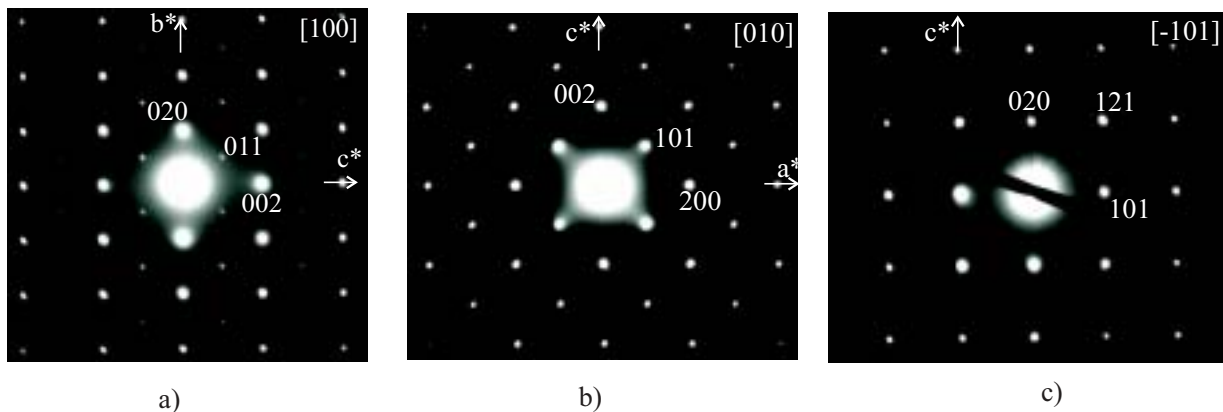


FIG. 3.47 – Clichés de diffraction selon l'axe de zone $[100]$, $[010]$ et $[\bar{1}01]$ du composé $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ à température ambiante.

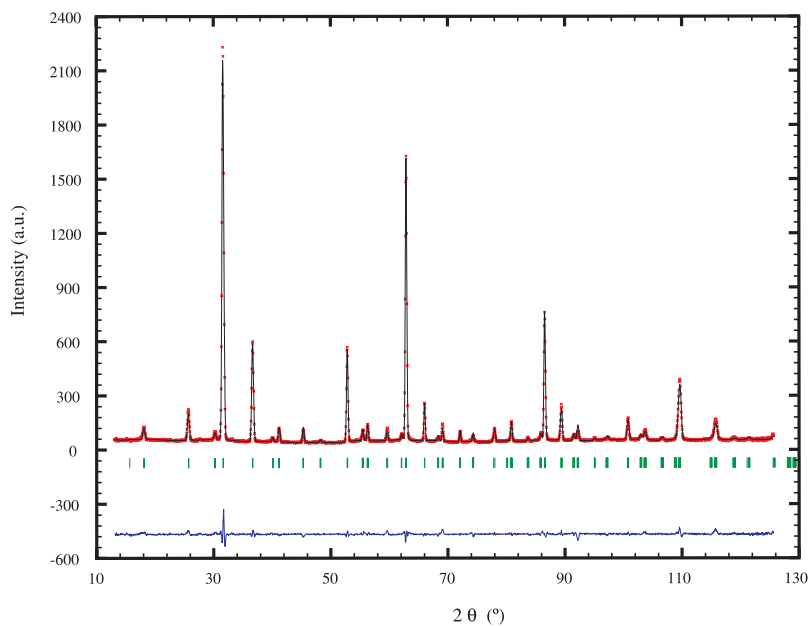


FIG. 3.48 – Diagrammes de diffraction de neutrons (expérimental, calculé et différence) du composé $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ à température ambiante ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

La structure dans le groupe d'espace Imma peut être décrite avec la notation de Glazer comme $\mathbf{a}^- \mathbf{b}^0 \mathbf{a}^-$. Ce groupe d'espace Imma a été déjà rapporté dans les composés à grand $\langle r_A \rangle$ tels que $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ [135, 136, 126]. Dans cette structure, les octaèdres sont allongés le long de la direction \mathbf{b} , la distance Mn-O_{ap} est légèrement plus élevée que la distance Mn-O_{eq} . Les positions atomiques issues de l'affinement structural neutronique sont résumées dans le tableau 3.21, les distances interatomiques Mn-O et les angles Mn-O-Mn dans le tableau 3.22. La rotation autour de l'axe \mathbf{b} ($2a_p$) qui est observée dans le groupe d'espace $I4/mcm$ est supprimée. On observe seulement une rotation par rapport à l'axe \mathbf{a} de même amplitude et de même sens. La structure est représentée figure 3.49.

G.E. : Imma (N°74)			T = 300K			
a = 5.5059(2) Å			b = 7.8015(1) Å		c = 5.5019(2) Å	
			V = 236.33(1) Å ³			
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)	
Pr	4e	0	0.25	0.0076 (1)	0.57 (2)	
Ba	4e	0	0.25	0.0076 (1)	0.57 (2)	
Mn	4a	0	0	0.5	0.35 (1)	
O_{apical}	4e	0	0.25	0.5292 (8)	1.941 (2)	
$\text{O}_{equatorial}$	8g	0.25	-0.0073 (5)	0.75	1.973 (3)	

TAB. 3.21 – Paramètres de positions atomiques du composé $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ à 300K obtenus après affinement Rietveld.

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
$\text{Mn-O}_{apical} \times 2$	1.9570(3)Å
$\text{Mn-O}_{equatorial} \times 4$	1.9468(1) Å
$\text{Mn-O}_{apical}\text{-Mn}$	170.58(1)°
$\text{Mn-O}_{equatorial}\text{-Mn}$	176.64(1)°

TAB. 3.22 – Distances interatomiques Mn-O (Å) et angles Mn-O-Mn (°) pour le composé $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ de groupe d'espace Imma à 300K.

L'affinement du diagramme de diffraction des neutrons à basse température (10K) n'a montré aucun changement structural par rapport à 300K. Le groupe d'espace reste donc

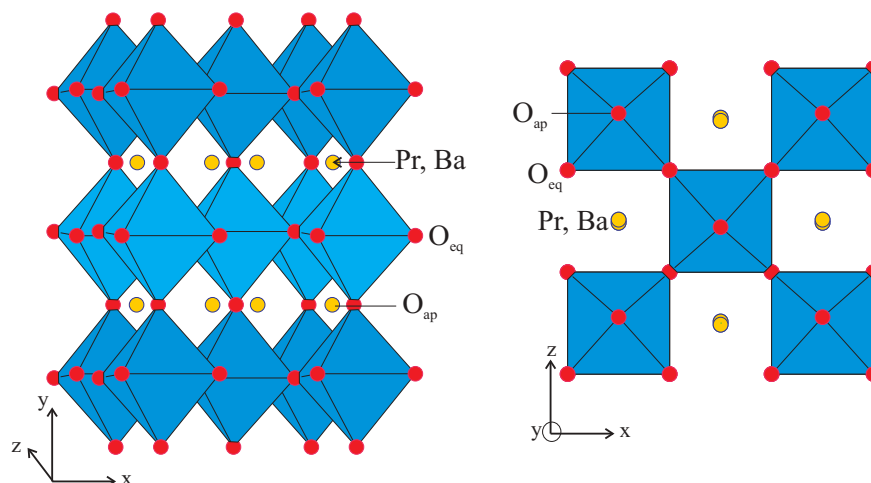


FIG. 3.49 – Structure *Imma* présentée selon l'axe *y* et projection du plan de base (*xOz*).

Imma, et les paramètres de maille affinés sont $a = 5.4890(2) \text{ \AA}$, $b = 7.8005(1) \text{ \AA}$ et $c = 5.4849(2) \text{ \AA}$. Les facteurs de reliabilité sont $R_p = 12.4\%$, $R_{wp} = 12.3\%$, $R_{Bnuc} = 4.82\%$, $R_{magn} = 5.29\%$ et $\chi^2 = 6.41$. Le diagramme affiné est présenté figure 3.50. Dans celui-ci, l'augmentation par rapport à 300K de l'intensité de certaines raies nucléaires traduit l'existence d'une phase ferromagnétique, affinée avec une valeur de moment de $3.19(2) \mu_B$, dirigé selon l'axe **b**. Sur le diagramme, aucune raie supplémentaire caractéristique d'une phase antiferromagnétique n'est présente.

Manganèse-Oxygène coordination VI	
Mn-O _{apical} × 2	1.9587(3) Å
Mn-O _{equatorial} × 4	1.9410(1) Å
Mn-O _{apical} -Mn	169.25(1)°
Mn-O _{equatorial} -Mn	176.24(1)°

TAB. 3.23 – Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) pour le composé $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ dans le groupe d'espace *Imma* à 10K.

Les distances interatomiques Mn-O et les angles Mn-O-Mn sont présentés dans le tableau 3.23. On remarque que les distances Mn-O_{ap} à 300K et 10K sont égales. La distance Mn-O_{eq} est légèrement plus courte à basse température. Ceci est en accord avec la légère diminution des paramètres de maille *a* et *c*, lorsque la température diminue. De la même manière les angles Mn-O-Mn sont équivalents à haute et basse températures.

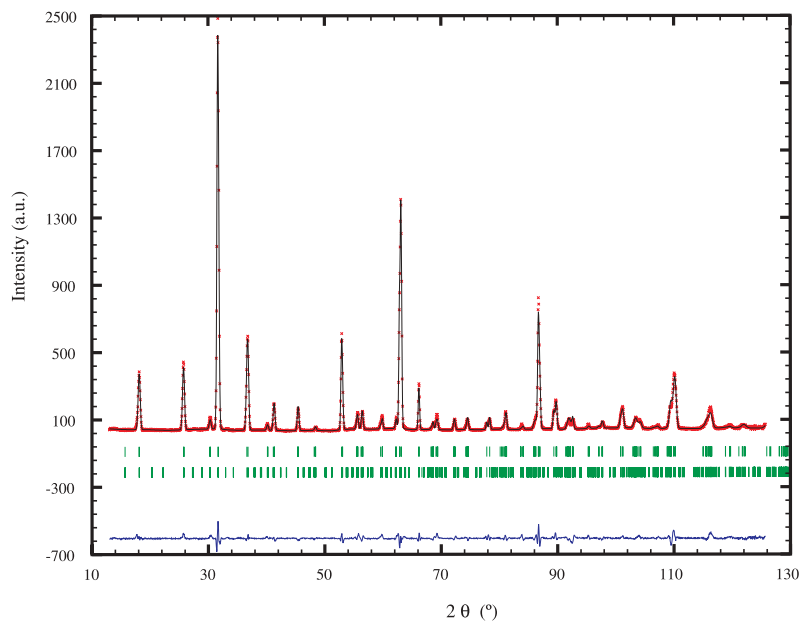


FIG. 3.50 – Diagrammes de diffraction de neutrons (expérimental, calculé et différence) du composé $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ à 10K ($\lambda = 1.2551 \text{ \AA}$).

En résumé, cet échantillon $\text{Pr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ montre que pour un faible écart de la composition cationique par rapport au composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, on observe non seulement un changement de structure cristalline mais aussi de propriétés magnétiques. En effet, une déformation orthorhombique avec un groupe d'espace Imma est observée [126], accompagnée d'un comportement ferromagnétique avec $T_C = 200\text{K}$. Il est donc important pour pouvoir interpréter les résultats obtenus de travailler sur des échantillons purs et stœchiométriques.

Après avoir caractérisé l'influence de σ^2 sur des échantillons à grand $\langle r_A \rangle$ et mis en évidence des phénomènes nouveaux, tels que l'existence d'un état antiferromagnétique de type A pour une maille non déformée et d'une séparation de phases pour les composés $x > 0.2$ du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, nous allons nous intéresser, toujours pour les composés $\text{Ln}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$, à l'effet du désordre (σ^2) pour un $\langle r_A \rangle$ plus faible : le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

3.7 Composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à faible $\langle r_A \rangle$ et fort σ^2

L'étude des composés $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ a montré l'existence pour des petits cations, d'un état d'ordre de charges et d'un antiferromagnétisme de type CE à basse température associé à une structure de type I ($\text{Ln} = \text{Nd}$, structure Imma) [137]. Cet état d'ordre de charges est néfaste à la magnétorésistance, sauf si on le déstabilise par un facteur extérieur. Par contre pour des grands cations à basse température, aucun ordre de charges n'est observé mais seulement un ordre orbitalaire, la structure cristalline est de type F ($\text{Ln} = \text{Pr}$, structure Fmmm) associée à un antiferromagnétisme de type A. A plus haute température du ferromagnétisme apparaît induisant un phénomène de magnétorésistance [118]. Néanmoins, comme montré précédemment, le paramètre "désordre" est très important, il nuit à l'ordre magnétique et induit des structures contraintes. Il était donc intéressant d'étudier le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ possédant un faible $\langle r_A \rangle$ (1.191 Å) et un fort σ^2 (0.014 Å²) et une valence de $\text{Mn}^{+3.5}$ (figure 3.35 **3**).

L'échantillon a été synthétisé par réaction à haute température à l'état solide à l'air, avec le même cycle que les composés contenant un faible taux de baryum.

3.7.1 Microscopie électronique à température ambiante

L'étude en microscopie électronique a montré des taches ponctuelles et une bonne cristallinité de l'échantillon. La reconstruction du réseau réciproque a permis de montrer les conditions d'existence, hkl : aucune condition, $0kl$: $k + l = 2n$, $h0l$: aucune condition et $hk0$: $h = 2n$. Ces conditions sont caractéristiques du groupe d'espace Pnma , avec $a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 2a_p$, $c \approx a_p\sqrt{2}$. Tous les cristallites qui ont été observés présentent un phénomène de macles. Cet effet est souvent observé dans les manganites présentant une structure orthorhombique. En effet, la rotation des octaèdres a lieu dans les directions équivalentes 100_p de la maille pérovskite et ces directions sont équivalentes dans la maille orthorhombique à $[010]$, $[\bar{1}01]$ et $[101]$. Un exemple de ce phénomène est présenté figure 3.51. Sur cette figure, on observe une superposition de deux plans perpendiculaires aux axes de zone $[010]$ et $[101]$. A droite, l'indexation de toutes les taches est présentée. Les taches en gris foncé sont caractéristiques de l'axe de zone $[010]$, les taches claires de l'axe de zone $[101]$.

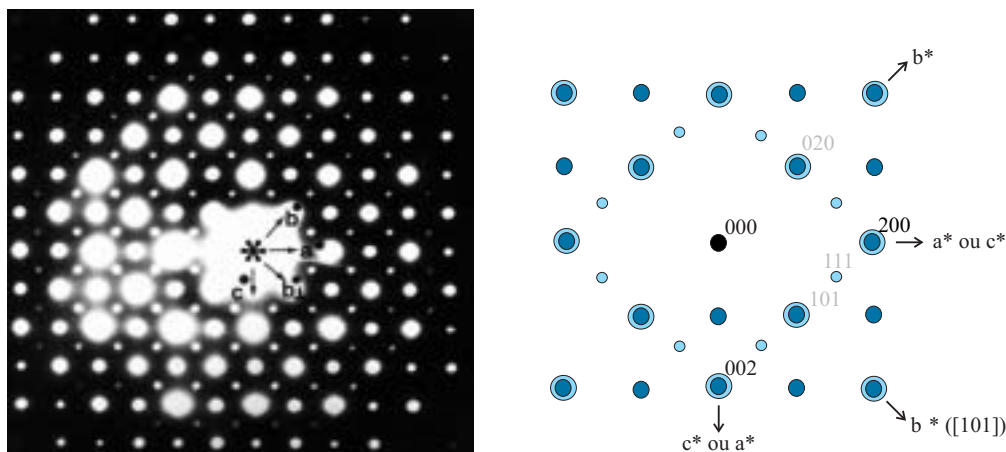


FIG. 3.51 – Cliché de diffraction du composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à température ambiante montrant la superposition des axes de zone $[010]$ et $[101]$ et indexation de ce cliché.

Une étude en microscopie haute résolution a ensuite été réalisée. Le contraste particulier observé sur les images, qui consiste en des zones plus ou moins sombres (figure 3.52) est attribué à un effet de contraintes au sein de l'échantillon.

L'agrandissement des images (figure 3.53), correspondant au cliché de diffraction présenté figure 3.51, montre la présence de nombreux domaines maclés. On observe des domaines qui ont deux axes de zone différents $[010]$ et $[101]$, chacun d'eux peuvent être orientés à 90° l'un par rapport à l'autre. Ces domaines ont une très petite taille d'environ quelques dizaines de nanomètres.

Des images simulées ont été calculées en faisant varier les valeurs de focalisation de 0 à -130 nm par pas de 5 nm, et l'épaisseur de cristal de 1.5 à 12 nm. La figure 3.54 présente une image haute résolution d'axe de zone $[010]$ d'une structure de type Pnma. Cette image observée correspond à l'image calculée pour une valeur de focus égale à -750 Å et pour une épaisseur de 45 Å. Les points blancs sont corrélés aux zones de faible densité en électrons, c'est-à-dire qu'ils sont associés aux positions des oxygènes dans le plan équatorial. Les rangées de points blancs sont espacées de 2.7 Å selon l'axe **a** et **c**. L'ondulation des rangées est en accord avec le groupe d'espace Pnma et ne peut pas être compatible avec un groupe d'espace Imma. Cependant, on observe sur les images une irrégularité de ces ondulations, ce qui suggère différents types de déformations locales. Cet effet d'ondulation peut être attribué aux positions d'oxygène qui peuvent varier. En

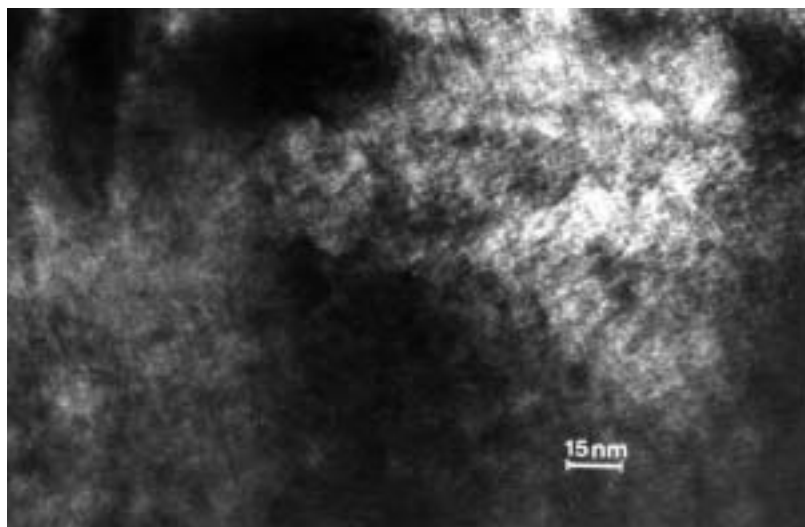


FIG. 3.52 – Image en champ clair d'un cristallite présentant des zones plus ou moins contrastées dans le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 300K.

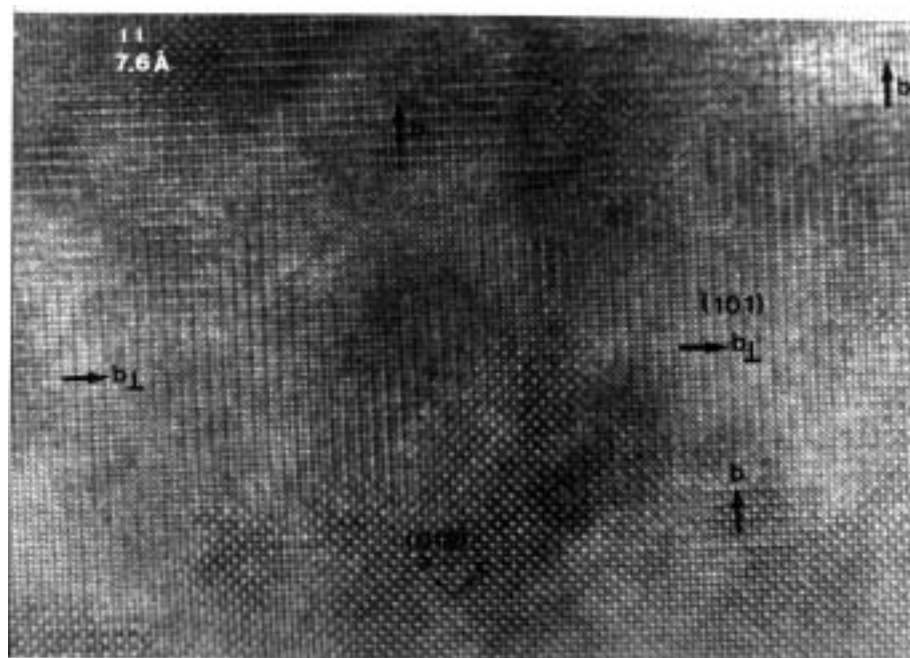


FIG. 3.53 – Image de microscopie haute résolution présentant des zones orientées $[010]$ et $[101]$ dans le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 300K.

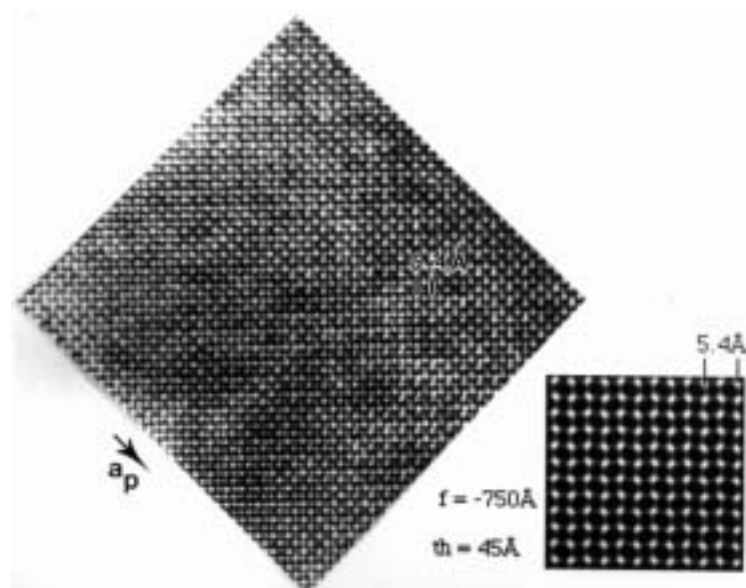


FIG. 3.54 – Image de microscopie haute résolution orientée $[010]$ dans le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 300K , à droite l'image simulée pour une valeur de défocalisation de -750Å et une épaisseur de 45Å .

conséquence, si ces positions varient, un abaissement de symétrie se crée.

Cette étude en microscopie électronique a permis de montrer que la structure est très contrainte, localement un abaissement de symétrie a pu être observé. On peut décrire la structure comme dérivée de la structure orthorhombique de type Pnma avec des petites déviations non régulières des positions d'oxygène dans le plan équatorial.

Nous avons couplé cette étude avec une étude neutronique afin de localiser plus précisément les atomes d'oxygène.

3.7.2 La diffraction de neutrons à température ambiante

Les diagrammes observés et calculés à 300K à partir du diffractomètre 3T2 sont présentés figure 3.55. Toutes les réflexions sont indexées dans le groupe d'espace Pnma . Néanmoins, certaines raies présentent une largeur anormale par rapport à la résolution instrumentale. Cette largeur a été attribuée à une rotation des octaèdres le long de l'axe \mathbf{b} se faisant à courte distance seulement. Ce phénomène a été reporté par Woodward et al. [9] qui ont montré dans le composé $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ deux largeurs de raies, l'une fine attribuée aux réflexions de la structure Imma et l'autre, large, correspondant aux raies

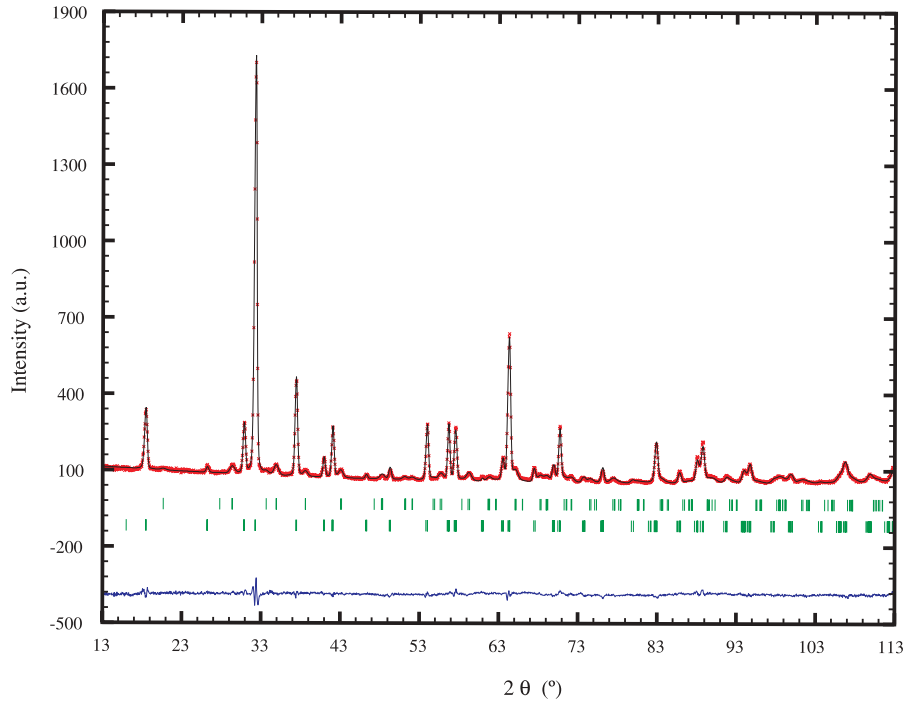


FIG. 3.55 – *Diffractogramme de neutrons sur poudre affiné à 300K pour le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).*

différenciant les groupes d'espace Imma et Pnma . Du fait de la même valeur de rayon pour les cations Y et Ho, les deux composés $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ et $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ont un rayon moyen semblable, $\langle r_A \rangle = 1.191 \text{ \AA}$. Il est donc tout à fait normal d'observer le même phénomène structural dans ces deux composés. L'affinement a donc été réalisé avec deux largeurs de raies utilisant deux séries de raies hkl. La première phase (raies larges) correspond à hkl : $2n + 1$ et l'autre (raies fines) à $h + k + l = 2n$.

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique issus de l'affinement sont présentés dans le tableau 3.24. Les distances interatomiques Mn-O et les angles Mn-O-Mn sont résumés dans le tableau 3.25.

Les paramètres de maille obtenus après affinement montrent un caractère pseudo-cubique avec : $a = 5.414 \text{ \AA}$, $b/\sqrt{2} = 5.389 \text{ \AA}$ et $c = 5.394 \text{ \AA}$ avec une faible déformation orthorhombique. Une structure de type O' est mise en évidence avec $b/\sqrt{2} < c < a$. La petite différence entre les paramètres de maille contribue à l'effet de micromaclages observé en diffraction électronique. Cependant, dans cette structure la rotation des octaèdres est très importante. En effet, les angles Mn-O-Mn sont égaux à environ 158° et 160° . Par

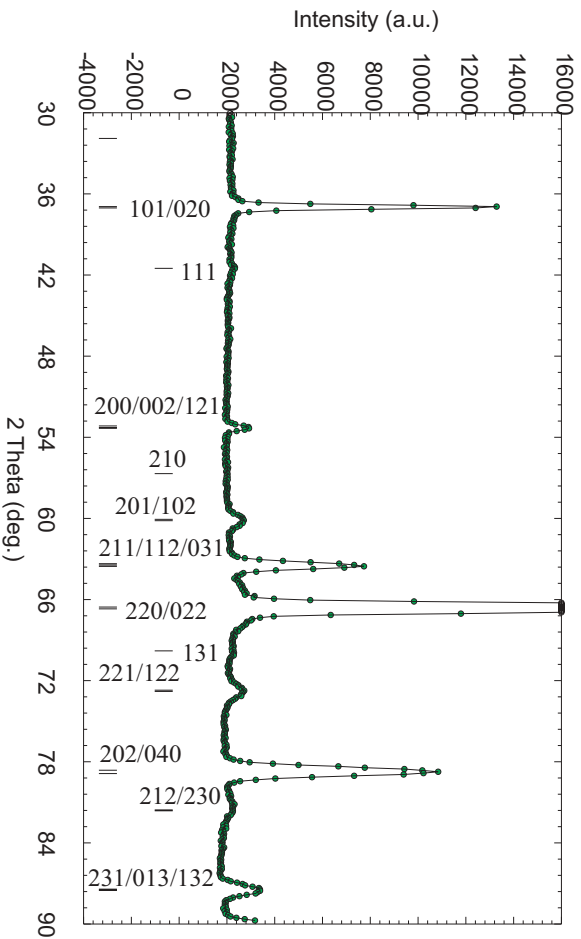


FIG. 3.56 – *Diffractogramme de neutrons sur poudre affiné à 300K pour le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ sur le diffractomètre G4.1, on observe les deux largeurs de raies différenciant les groupes d'espace $Pnma$ et $Imma$ ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).*

G.E. : $Pnma$ (N°62)		T = 300K			
$a = 5.4140(4) \text{ \AA}$		$b = 7.6221(4) \text{ \AA}$	$c = 5.3945(3) \text{ \AA}$	$V = 222.62(2) \text{ \AA}^3$	
Atomes	sites	x	y	z	B (\AA^2)
Ho	4c	0.0311 (4)	0.25	-0.0061 (9)	0.67 (3)
Sr	4c	0.0311 (4)	0.25	-0.0061 (9)	0.67 (3)
Mn	4b	0	0	0.5	0.52 (4)
$O_{optical}$	4c	-0.0101 (8)	0.25	0.4335 (8)	1.68 (7)
$O_{equatorial}$	8d	0.7177 (6)	-0.0308 (3)	0.2824 (7)	1.47 (5)

TAB. 3.24 – *Paramètres structuraux de $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à température ambiante à partir des données de $3T^2$.*

contre, les octaédres MnO_6 sont réguliers puisque les distances Mn-O sont très proches les unes des autres : $d(\text{Mn-O}_{opt}) = d(\text{Mn-O}_{eq}) = 1.940 \text{ \AA} \approx d(\text{Mn-O}_{eq}) = 1.941 \text{ \AA}$. Cette structure peut être décrite dans la notation de Glazer comme $a^-b^+a^-$ (figure 3.57). Si la rotation autour de l'axe b est supprimée, on obtient la notation suivante $a^-b^0a^-$ correspondant au groupe d'espace $Imma$. Si par contre la rotation le long de l'axe a est

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
Mn- O_{apical} Å	1.940 (1) \times 2
Mn- $O_{equatorial}$ Å	1.940 (3) \times 2
Mn- $O_{equatorial}$ Å	1.941 (3) \times 2
Mn- O_{apical} -Mn	158.4(1) $^\circ$
Mn- $O_{equatorial}$ -Mn	159.8(2) $^\circ$

TAB. 3.25 – Distances interatomiques Mn-O (Å) et angles Mn-O-Mn ($^\circ$) dans le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 300K.

éliminée, on obtient $\mathbf{a}^0\mathbf{b}^0\mathbf{a}^-$ équivalent à $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^-$, notation du groupe d'espace I4/mcm. Lors de l'affinement, on observe que les facteurs d'agitation thermique des oxygènes sont assez élevés. Ceci peut être attribué au léger déplacement des oxygènes par rapport à leurs sites théoriques comme montré en microscopie. Un affinement complémentaire de diffraction de neutrons a été réalisé à partir de données de G4.1 à 300K sur ce composé (figure 3.56). Le haut flux de G4.1 permet de mieux visualiser les faibles raies larges caractéristiques du groupe d'espace Pnma et d'accéder plus précisément à une longueur de cohérence, voisine de 120 Å, associée à la rotation des octaèdres le long de l'axe \mathbf{b} .

En conclusion, pour de faibles $\langle r_A \rangle$ dans les composés de type $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, quand le désordre devient grand, il déstabilise la structure cubique pérovskite au profit d'une structure distordue inhomogène [96]. Dans le cas du $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, on observe une structure contrainte.

3.7.3 Evolution en fonction de la température

Une étude en microscopie électronique a été entreprise à 92K sur le microscope JEOL 2010 CX. Aucune condition supplémentaire n'a été observée par rapport à 300K, le groupe d'espace est toujours Pnma. A cette température, aucune réflexion supplémentaire caractéristique d'un état d'ordre de charges, comme dans les composés $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [138] ou $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [137], n'est visible. Deux clichés de plans de base enregistrés à 92K sont présentés figure 3.58. Sur chaque cliché, deux domaines sont superposés à cause du phénomène de micromaclage. Le premier cliché (a) est la superposition de deux plans

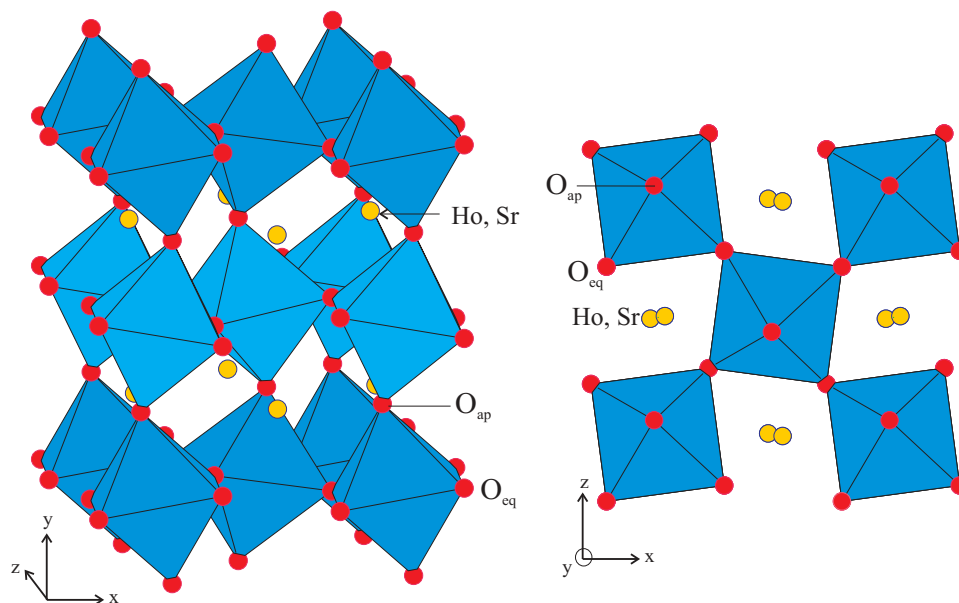


FIG. 3.57 – Structure $Pnma$ présentée selon l'axe y et projection du plan de base (xOz) .

réciroques d'axe de zone $[100]$ et $[001]$, et le deuxième (b) de deux plans d'axe de zone $[010]$ et $[101]$. Les réflexions observées sont en forme de croix : ceci peut être attribué à une augmentation des contraintes lorsqu'on descend en température.

L'ensemble des diffractogrammes enregistrés sur le diffractomètre G4.1 de 300K à 1.5K (figure 3.60) montre que la structure cristallise dans le groupe d'espace $Pnma$. Les paramètres de maille a et c diminuent légèrement et régulièrement quand la température diminue, tandis que le paramètre b diminue plus fortement (figure 3.59). Ceci est en accord avec la microscopie électronique montrant une augmentation de l'effet de contraintes à basse température. En dessous de 90K sur les diagrammes neutrons, à bas angles, on observe une raie supplémentaire large de petite intensité (figure 3.60). Cette raie est associée à une phase antiferromagnétique de type A. L'affinement de cette structure antiferromagnétique, décrite dans les composés contenant du baryum, mène à une valeur de moment magnétique d'environ $1.1 \mu_B$ à 1.5K, avec un moment dirigé selon l'axe c . La longueur moyenne de cohérence des domaines antiferromagnétiques obtenue à partir de l'élargissement des raies antiferromagnétiques est de l'ordre de 45 \AA . L'antiferromagnétisme est donc établi à courte distance.

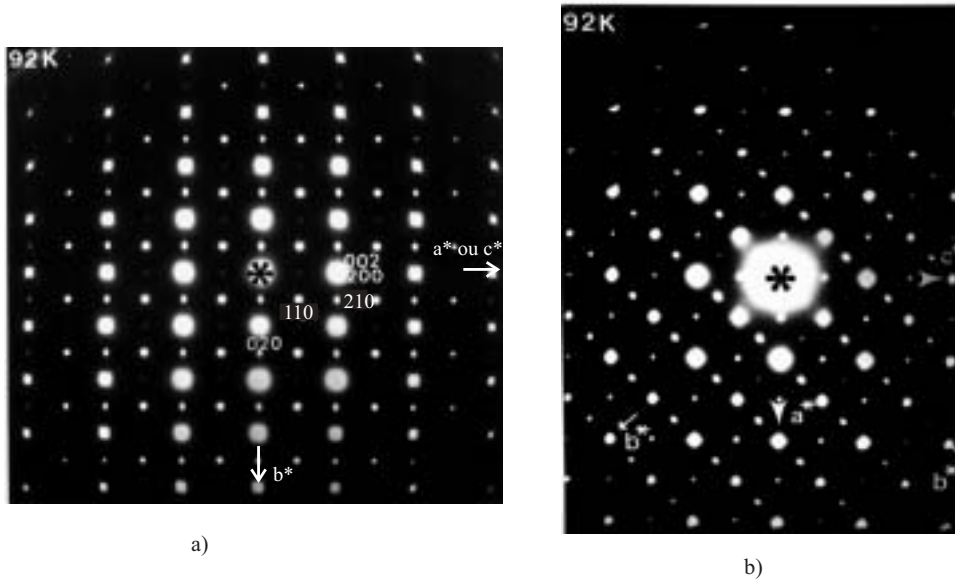


FIG. 3.58 – Clichés de diffraction électronique à 92K a) superposition de deux plans $[100]$ et $[001]$, b) superposition de deux plans $[010]$ et $[101]$ dans le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

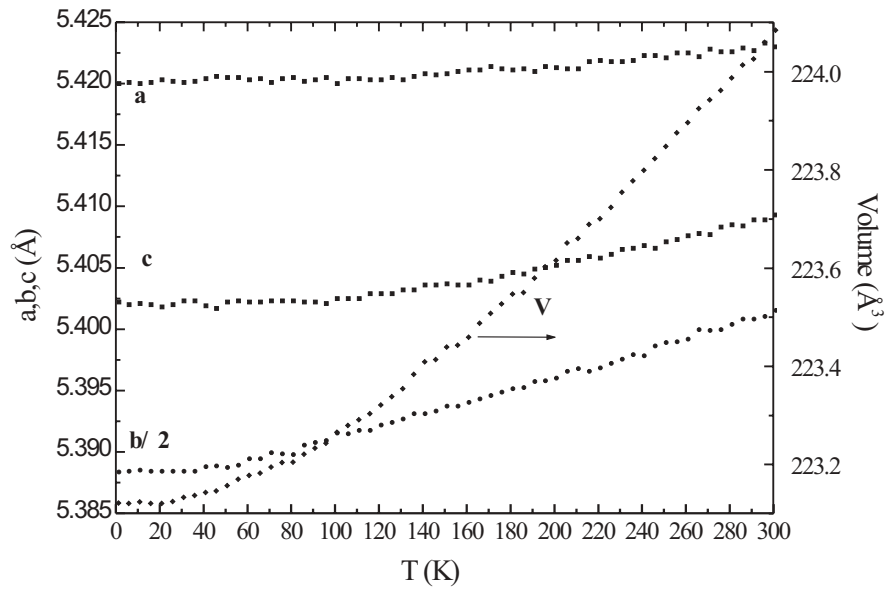


FIG. 3.59 – Evolution des paramètres de maille et du volume de maille en fonction de la température du composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ à partir de diffraction de neutrons de G4.1.

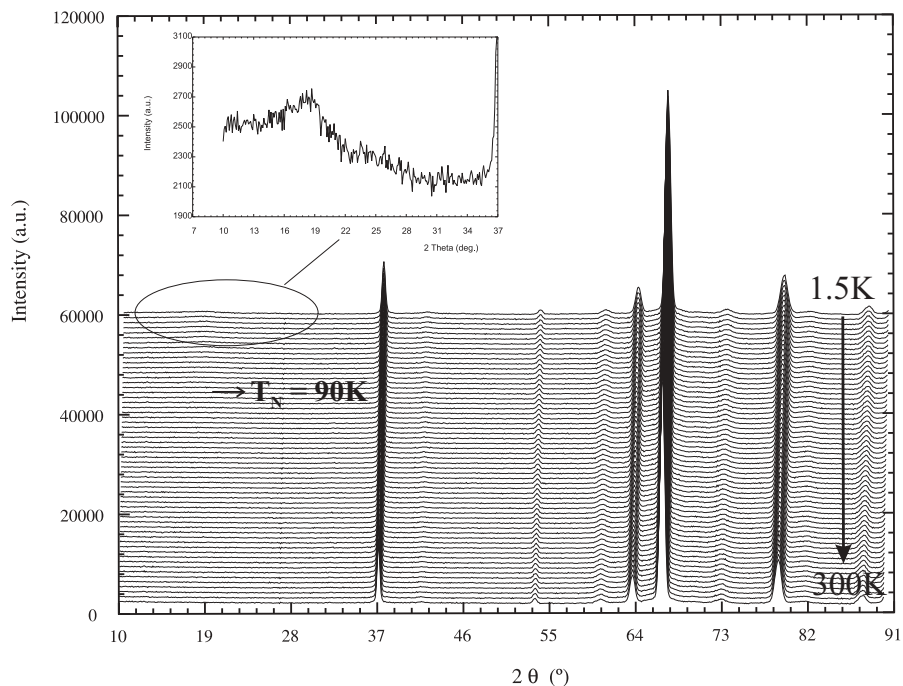


FIG. 3.60 – Evolution des diagrammes de diffraction de neutrons en fonction de la température du composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, agrandissement de la raie antiferromagnétique à $2\theta \approx 18^\circ$.

3.7.4 Conclusion

Le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ est caractérisé par un faible $\langle r_A \rangle$ (1.191 Å) et par un désordre élevé ($\sigma^2 = 0.014 \text{ \AA}^2$). Ce composé peut être comparé au composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ qui possède un rayon $\langle r_A \rangle$ proche mais un désordre nettement inférieur de 0.0015 \AA^2 (figure 3.35). A température ambiante, les deux composés cristallisent dans le groupe d'espace Pnma ($a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 2a_p$, $c \approx a_p\sqrt{2}$), en accord avec leur même $\langle r_A \rangle$ et taux de manganèse $\text{Mn}^{+3.5}$ [9, 139]. La structure est orthorhombique de type O', mais la différence entre les paramètres a et c est plus importante pour le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. A basse température, le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ montre une structure d'ordre de charges associée à l'antiferromagnétisme de type CE, contrairement au composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ qui ne montre pas d'état d'ordre de charges mais seulement un antiferromagnétisme de type A à courte distance. Ainsi le fort désordre dans ce composé ne permet pas le développement de l'ordre de charges, et conduit à une structure fortement contrainte.

3.8 Conclusion

L'étude de ces différents composés $\text{Ln}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$ a montré que pour le même rapport de Mn^{3+} et Mn^{4+} (c'est-à-dire $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$ vaut 1 :1), il était possible d'observer une grande diversité dans les comportements structuraux, électriques mais aussi magnétiques de ces matériaux.

Les résultats que nous avons obtenus dans les systèmes $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1$ et 0.15) et $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, doivent être comparés à ceux rencontrés dans la littérature. En effet, des études précédentes ont en particulier montré l'importance du rayon moyen $\langle r_A \rangle$ sur les propriétés structurales et physiques, mais aussi sur l'établissement de l'état d'ordre de charges [9, 95, 96]. La figure 3.61 très schématique, décrite dans la publication de Rao et al. [140, 16] permet de montrer l'évolution des comportements en fonction de $\langle r_A \rangle$ pour les composés de type $\text{Ln}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$. Lorsque le rayon est faible (zone D), le composé transite d'un état paramagnétique vers un état d'ordre de charges aux environs de 250K comme par exemple dans le composé $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Dans la région B, une transition d'un état ferromagnétique métallique vers un état antiferromagnétique d'ordre de charges est observée (le composé $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$). Le diagramme $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ que nous avons étudié, se trouve de part et d'autre de la zone A de la figure 3.61. Sur ce schéma, on observe que l'augmentation de $\langle r_A \rangle$ entraîne l'apparition de ferromagnétisme, ce qui est attribué à une augmentation de l'angle Mn-O-Mn. L'apparition de ferromagnétisme quand $\langle r_A \rangle$ augmente, s'accompagne d'un changement de symétrie. La maille orthorhombique ($\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$) devient quadratique ($\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$) par modification des angles de rotation des octaèdres, favorisant le double échange. Il est donc plus facile d'obtenir des propriétés de magnéto-résistance lorsqu'on se trouve dans la région A, du fait de l'apparition de ferromagnétisme métallique.

Mais ce diagramme ne prend pas en compte les effets de désordre σ^2 . Différentes études sur les systèmes $\text{Ln}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$ ont montré un bon accord avec ce diagramme pour des composés de faible σ^2 . Mais dès lors que le paramètre σ^2 augmente, la situation devient plus complexe. En effet, l'étude du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (pour $x > 0.2$) a montré que lorsque $\langle r_A \rangle$ et σ^2 augmentent, on observe à basse température un phénomène de séparation de phases. Ainsi deux phases nucléaires sont observées, associées à deux phases

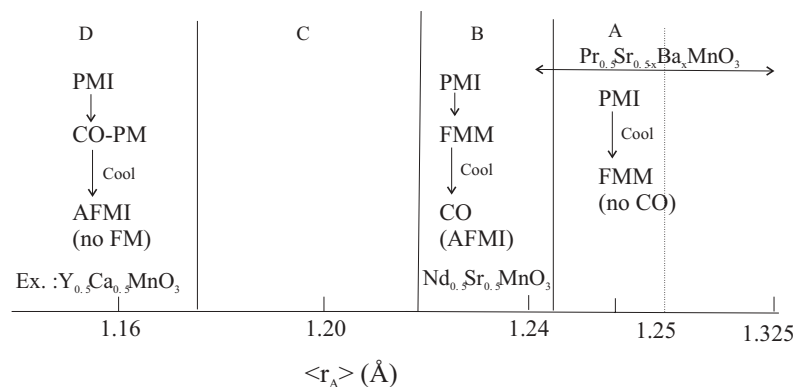


FIG. 3.61 – Diagrammes schématiques montrant différents types de comportement en fonction de $\langle r_A \rangle$ pour les composés $Ln_{0.5}AE_{0.5}MnO_3$ [140].

magnétiques : ferromagnétique et antiferromagnétique de type A, cependant nous avons mis en évidence qu'une partie de la phase est magnétiquement non ordonnée. Le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ de maille cristalline cubique montre un comportement différent. A basse température, on observe le phénomène de séparation de phases avec une maille nucléaire associée à une phase ferromagnétique et antiferromagnétique de type A établie à courte distance et toujours la présence d'une phase non ordonnée magnétiquement. L'état de séparation de phases joue un rôle important dans la magnétorésistance puisqu'il existe une compétition entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme (voir chapitre "Généralités"). Le taux de ces phases varie en présence d'un champ magnétique. Ce résultat a été confirmé dans le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ qui présente un rapport de magnétorésistance élevée. Sa résistivité chute brutalement de 6 ordres de grandeur à 20K sous un champ de 7T par rapport aux mesures effectuées à la même température sous un champ nul.

En ce qui concerne, le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ de faible $\langle r_A \rangle$ (1.191 Å) et fort σ^2 , celui-ci cristallise dans une symétrie de groupe d'espace Pnma. L'étude de ce composé n'a montré aucun signe d'ordre de charges à basse température, mais par contre, un état antiferromagnétique de type A à courte distance. Ce fait est a priori surprenant du fait de son faible $\langle r_A \rangle$. Mais il semble que le fort désordre (σ^2) de ce composé favorise l'antiferromagnétisme de type A à basse température.

Enfin, l'étude des composés $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ a permis de montrer que l'antiferromagnétisme de type A est très stable dans ces phases possédant un σ^2 élevé, puisqu'il est observé pour des $\langle r_A \rangle$ élevés ($\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$) et des $\langle r_A \rangle$

faibles ($\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$). Même si dans de nombreux cas, l'antiferromagnétisme de type A est caractérisé par une forte déformation des octaèdres MnO_6 , l'ordre orbitalaire peut cependant se développer dans une maille présentant des octaèdres MnO_6 peu déformés comme nous l'avons montré dans le cas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ (ce qui est cohérent avec les calculs théoriques rapportés par Fang et al. [141]).

Chapitre 4

Structures bidimensionnelles de type

$\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$

4.1 Historique

Les composés $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ adoptent en général une structure de type K_2NiF_4 . Cette structure K_2NiF_4 a été décrite pour la première fois par Baltz et Plieth en 1955 [99], comme un empilement de couches pérovskites séparées par des couches de type NaCl (doubles couches $[\text{AO}]_\infty$). Les couches pérovskites distantes d'environ 6 Å sont décalées de $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ les unes par rapport aux autres. Cette structure cristallise en général dans un groupe d'espace $I4/mmm$ avec les paramètres de maille $a \approx a_p$ et $c \approx 12$ Å (figure 4.4). Ruddlesden et Popper, en 1957, au cours d'une investigation sur les composés A_2BO_4 , ont isolé les composés Sr_2TiO_4 , SrLaAlO_4 et Ca_2MnO_4 [100]. Toutes ces phases de type K_2NiF_4 ont été indexées dans le groupe d'espace $I4/mmm$. Dans le cas du composé Ca_2MnO_4 , les paramètres de maille sont alors égaux à $a \approx a_p = 3.67$ Å et $c = 12.08$ Å à température ambiante. En 1969, Cox et Shirane ont réalisé une étude de la structure magnétique du composé Ca_2MnO_4 à basse température en utilisant la diffraction de neutrons sur poudre. Par des mesures de susceptibilité en fonction de la température, ils ont mis en évidence la présence d'antiferromagnétisme bidimensionnel (dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b})) à longue distance en dessous de 200K et d'antiferromagnétisme tridimensionnel en dessous de $T_N = 114\text{K}$ [142]. En 1985, Leonowicz et Poeppelmeier ont montré par rayons-X la présence à température ambiante d'un désordre sur l'oxygène équatorial dans la structure $I4/mmm$ de Ca_2MnO_4

[143]. En 1993, un autre groupe d'espace a été suggéré pour le composé Ca_2MnO_4 [144]. En effet, des raies supplémentaires sur les diagrammes de diffraction de rayons X ont montré un doublement du paramètre c dû à une rotation des octaèdres. L'ensemble des réflexions peut alors être indexé avec le groupe d'espace $I4_1/acd$ ($a \approx a_p\sqrt{2} = 5.183 \text{ \AA}$ et $c = 24.117 \text{ \AA}$). Ce groupe d'espace avait déjà été mis en évidence dans certains composés de type $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Lorsque le taux de substitution (x) pour les composés riches en Ca augmente, une structure orthorhombique a pu être observée pour certaines compositions de ces systèmes $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ [145].

Plus récemment, des études ont été effectuées sur les composés de type $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ dans le cadre des recherches menées sur les oxydes de manganèse à propriétés de magnéto-résistance colossale. L'intérêt lié à la découverte du phénomène magnéto-résistant a incité de nombreux chercheurs à étudier une éventuelle influence de la dimensionalité du réseau sur les propriétés électriques et magnétiques des manganites à structure dérivée de la pérovskite. L'étude de ces propriétés dans les oxydes de métaux de transition en couches permettrait peut-être de mieux comprendre les séparations de charges et de spins existant [146]. En 1996, un état d'ordre de charges a été mis en évidence dans le composé $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ ($T_{CO} = 230\text{K}$) [25, 24]. Par ailleurs, en 1999, Maignan et al. ont montré un comportement magnéto-résistant dans les composés de type $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ pour les fortes valeurs de x ($1.8 < x \leq 2$) [147]. Peu d'études ont cependant été effectuées sur ce type de composés compte tenu des faibles valeurs de magnéto-résistance observées ($\rho_0/\rho_{7T} \approx 2$) et compte tenu des difficultés de synthèses de ces matériaux. De plus, les solutions solides existent sur un domaine restreint $2 \geq x \geq 1.5$, en général pour les composés $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} \dots$) [148, 145].

Nous avons donc entrepris une étude des matériaux de compositions $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Ho} \dots$ avec x compris entre 1.5 et 2). Une étude détaillée cristalline et magnétique du composé Ca_2MnO_4 sera présentée en première partie. Ensuite, nous décrirons le système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ présentant la particularité d'être dans un état d'ordre de charges pour des compositions $x \leq 1.75$. En revanche pour des compositions moins riches en Pr, de la magnéto-résistance peut être observée et une étude a été entreprise sur les composés de type $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ avec $x = 1.92$.

4.2 Etude du composé Ca_2MnO_4

4.2.1 La synthèse

Le composé Ca_2MnO_4 a été synthétisé par réaction à l'état solide. La première partie de la synthèse qui consiste à mélanger les précurseurs (CaO et MnO_2), décarbonater et compacter les poudres sous forme de barreaux, est décrite dans le chapitre "Techniques expérimentales". Cependant avant la fabrication des barreaux, de nombreux broyages ont dû être effectués. En effet, nous avons observé qu'une synthèse rapide et à haute température (1500°C) favorisait l'apparition de défauts dans le composé. Des broyages successifs, une température de synthèse plus basse et un refroidissement lent permettent de diminuer la densité de défauts au sein de l'échantillon. Ces défauts seront présentés dans le chapitre sur le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$. Le cycle thermique utilisé est présenté sur la figure 4.1.

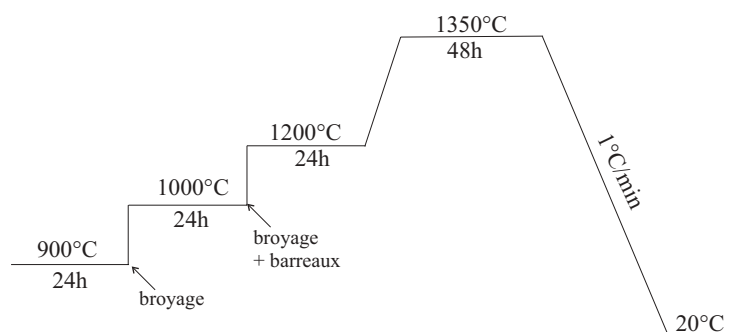


FIG. 4.1 – Schéma du traitement thermique utilisé pour synthétiser l'échantillon Ca_2MnO_4 .

L'étude par diffraction des rayons X sur poudre au moyen d'une chambre GUINIER de WOLFF utilisant la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) a permis de confirmer la pureté de l'échantillon. Un dosage oxydométrique a été réalisé et a montré que l'échantillon possède la teneur en oxygène attendue, c'est-à-dire $\text{O}_{4.00(2)}$. L'analyse quantitative par EDS a permis de vérifier que la composition cationique réelle de l'échantillon correspondait à la composition nominale.

4.2.2 L'étude structurale

Diffraction de neutrons à température ambiante

Le diagramme de diffraction haute résolution des neutrons sur poudre a été enregistré sur le diffractomètre 3T2 ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$) à température ambiante sur un domaine angulaire compris entre 6° et 125.7° avec un pas de 0.05° en 2θ .

Ce diagramme met en évidence des réflexions intenses compatibles avec une maille quadratique (I4/mmm) de type K_2NiF_4 ($a \approx a_p$ et $c \approx 12 \text{ \AA}$), mais également des raies de surstructure. L'ensemble de ces réflexions s'indexe dans la maille quadratique de groupe d'espace $I4_1/acd$ (N° 142), de paramètres : $a' \approx a_p\sqrt{2}$ et $c' \approx 2c$. Les paramètres de maille obtenus après l'affinement structural sont : $a \approx a_p\sqrt{2} = 5.18667(7) \text{ \AA}$ et $c = 24.1208(4) \text{ \AA}$. Les paramètres initiaux pour l'affinement ont été basés sur les résultats de la publication de Takahashi et al. [144]. Au terme de cet affinement, les facteurs de reliabilité sont $R_p = 10.7\%$, $R_{wp} = 12.0\%$, $R_{Bnuc} = 6.18\%$ et $\chi^2 = 18.4$. Ces valeurs sont élevées et l'observation du diagramme de diffraction montre que certaines raies présentent une largeur anormale (figure 4.2). En effet, on observe que la largeur calculée de certaines raies telles que $2\ 1\ 3$ ou $2\ 1\ 5\dots$ (zoom de gauche) et $4\ 1\ 15$ ou $4\ 1\ 17\dots$ (zoom de droite) est trop fine par rapport à la largeur observée.

Comme décrit dans le chapitre "Techniques expérimentales", cet élargissement de raies peut être dû à des défauts structuraux. Dans notre cas, les réflexions anormalement larges suivent une loi hkl particulière, hkl : $l = 2n + 3$. Ceci signifie que des défauts sont présents le long de la direction z. L'utilisation de cette loi affectant ces raies et d'une largeur classique pour les autres a nettement amélioré l'affinement. En effet, le diagramme affiné présenté figure 4.3 montre le bon accord entre les intensités et largeurs observées et calculées (contrairement à ce qui est observé sur la figure 4.2). Les facteurs de reliabilité obtenus sont $R_p = 5.5\%$, $R_{wp} = 5.89\%$, $R_{Bnuc} = 2.32\%$ et $\chi^2 = 4.61$. Les paramètres de maille obtenus sont $a = 5.18684(4) \text{ \AA}$ et $c = 24.1228(2) \text{ \AA}$. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique issus de l'affinement sont résumés dans le tableau 4.1 et les principales distances interatomiques dans le tableau 4.2.

Les octaèdres sont étirés le long de l'axe **c**. La distance apicale (1.9447 \AA) est nettement supérieure à la distance équatoriale (1.8571 \AA). Les valeurs obtenues sont en accord avec

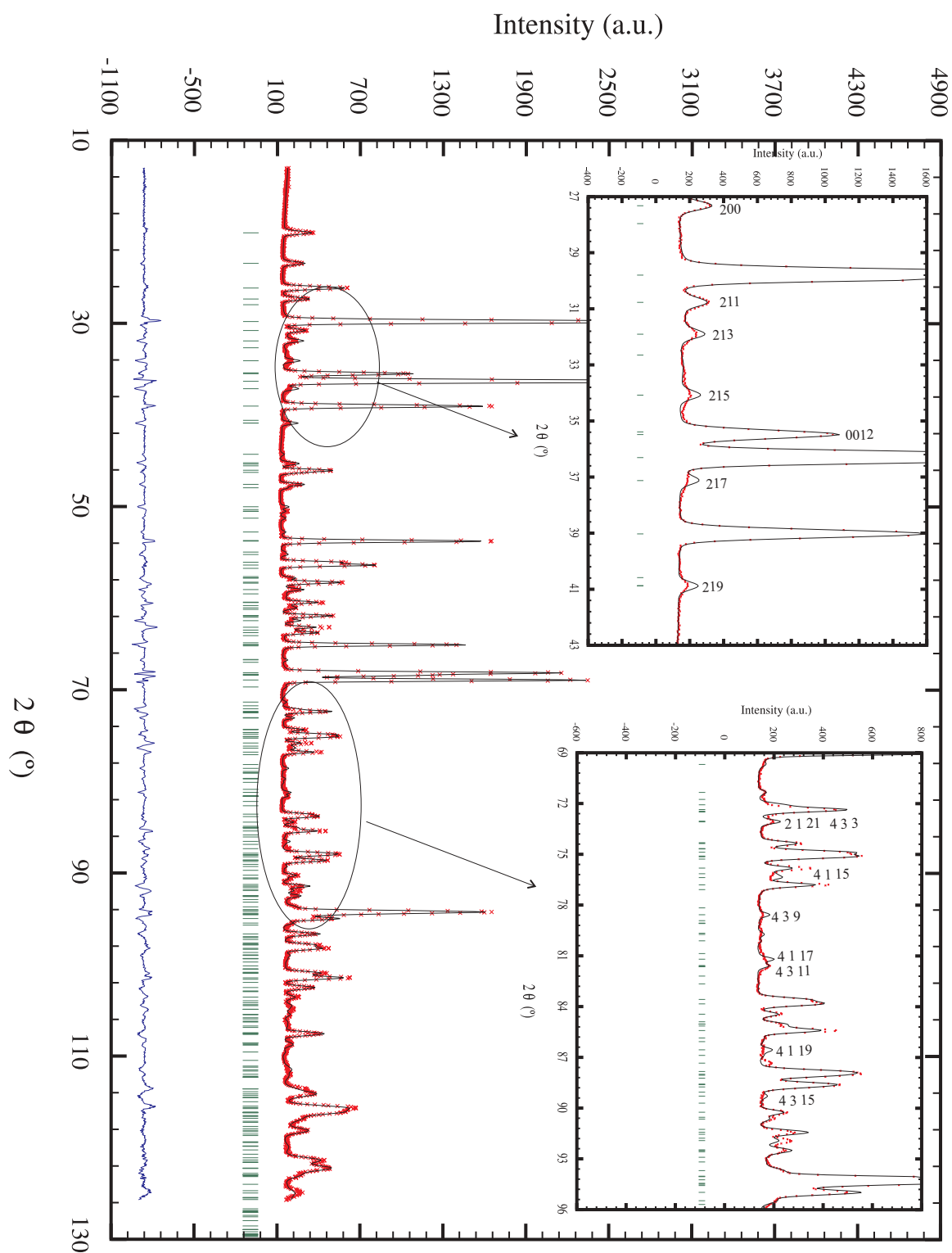


FIG. 4.2 – Diagramme de diffraction du composé Ca_2MnO_4 , issu de 3T2, affiné sans tenir compte des différentes largeurs de raies à température ambiante, en insert agrandissement des zones dans lesquelles on observe des largeurs de raies différentes ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

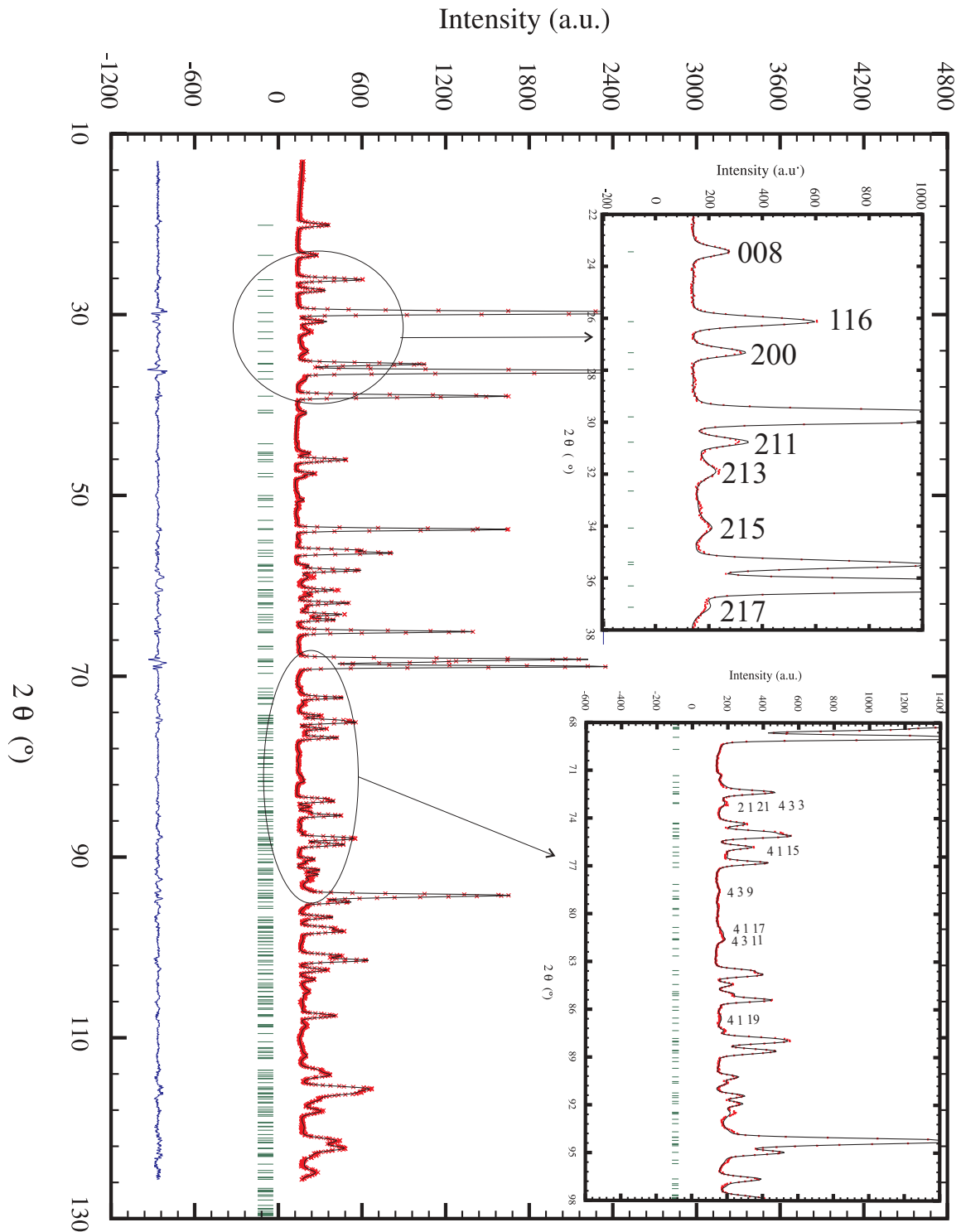


FIG. 4.3 – Diagramme de diffraction affiné du composé Ca_2MnO_4 en tenant compte de la loi qui affecte les largeurs de raies hkl : $l = 2n + 3$ à température ambiante, en insert mêmes agrandissements que pour la figure 4.2 ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

G.E. : I4 ₁ /acd (N°142)			T = 300K		
a = 5.18684(4) Å c = 24.1228(2) Å			V = 648.984(8) Å ³		
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Ca	16d	0	0.25	0.55107(3)	0.59(1)
Mn	8a	0	0.25	0.375	0.21(1)
O _{apical}	16d	0	0.25	0.45562(2)	0.59(1)
O _{equatorial}	16f	0.21004(6)	0.46004(6)	0.125	0.71(1)

TAB. 4.1 – Paramètres structuraux du composé Ca_2MnO_4 issus de l'affinement structural à 300K.

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
Mn-O _{apical} × 2	1.9447(6) Å
Mn-O _{equatorial} × 4	1.8571(4) Å
Mn-O _{equatorial} -Mn	161.84(2)°

TAB. 4.2 – Distances interatomiques Mn-O (Å) et angles Mn-O-Mn (°) du composé Ca_2MnO_4 à 300K.

celles observées dans la littérature [143, 144]. Un calcul de valence formelle [149, 150] réalisé à partir des distances obtenues par l'affinement du diagramme conduit à un état de valence de +4.210(1) pour l'atome de Mn. Si on compare ce résultat avec la valence théorique attendue (+4), il est possible de dire que les couches MnO_2 sont comprimées puisque les distances Mn-O observées sont plus courtes que les distances théoriques. L'angle Mn-O_{eq}-Mn est égal à 161.8°. Dans cette structure, les octaèdres sont tournés en opposition de phase d'un plan à un autre distants d'environ 12 Å selon l'axe d'empilement (figure 4.5). Cette rotation est due au déplacement de l'oxygène dans le plan équatorial par rapport à la position particulière (0, 0.5, 0) existant dans le groupe d'espace I4/mmm (figure 4.4). Ce déplacement engendre les raies supplémentaires. Ces réflexions sont la conséquence du doublement de l'axe d'empilement (c). Ces raies appartiennent au jeu de réflexions qui possèdent des largeurs de raies anormales. Ceci signifie que la rotation des octaèdres n'est pas continue selon l'axe d'empilement. En effet, la taille moyenne des domaines cohérents obtenue à partir de l'affinement de la structure est voisine d'environ 100 Å.

Cela signifie que localement des défauts doivent être présents, ayant pour conséquence un abaissement de symétrie. Afin de les observer, nous avons donc réalisé une étude en microscopie électronique sur cet échantillon.

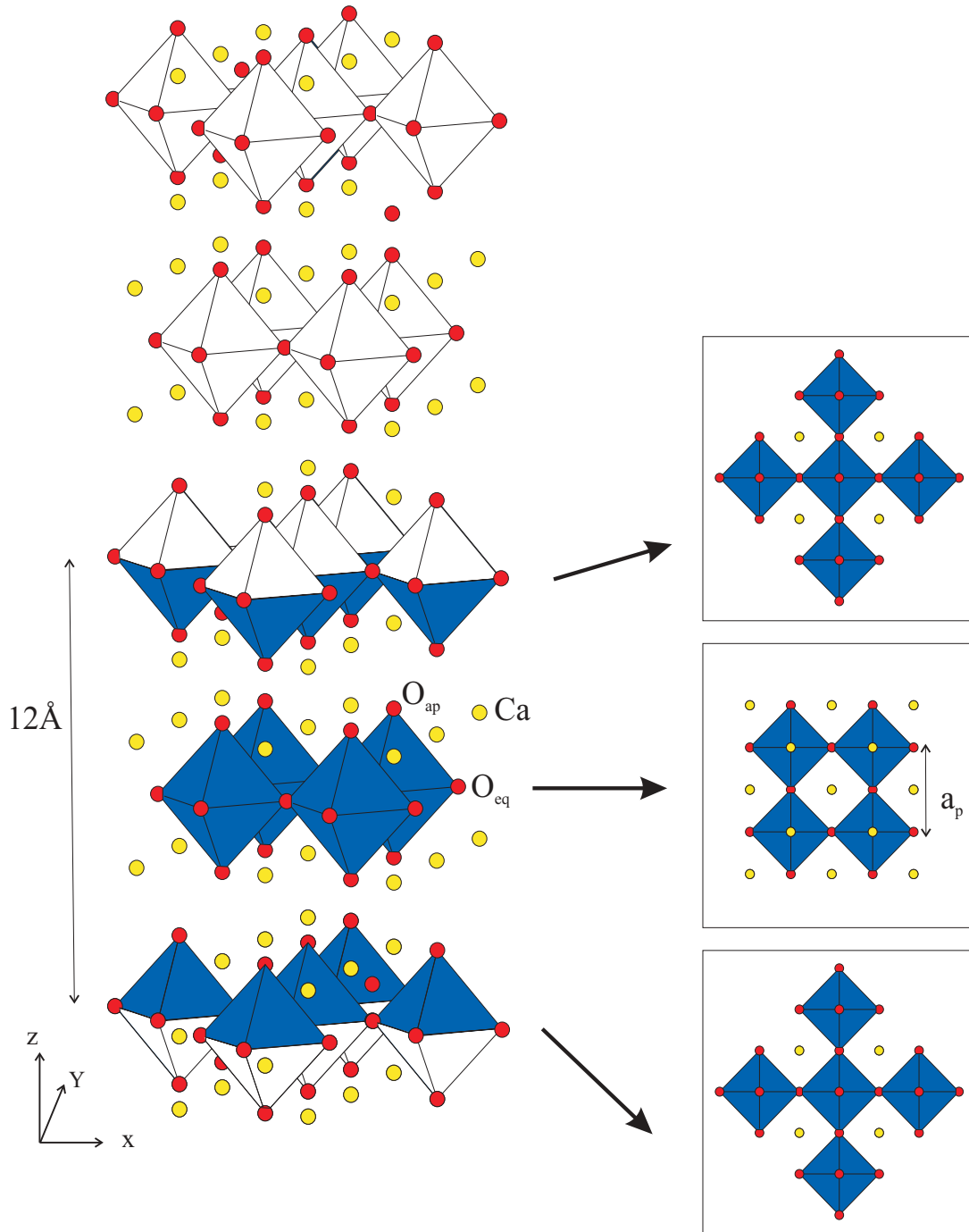


FIG. 4.4 – Structure $I4/mmm$ présentée selon l'axe d'empilement z du composé Ca_2MnO_4 (à droite : 3 plans d'octaèdres MnO_6 successifs).

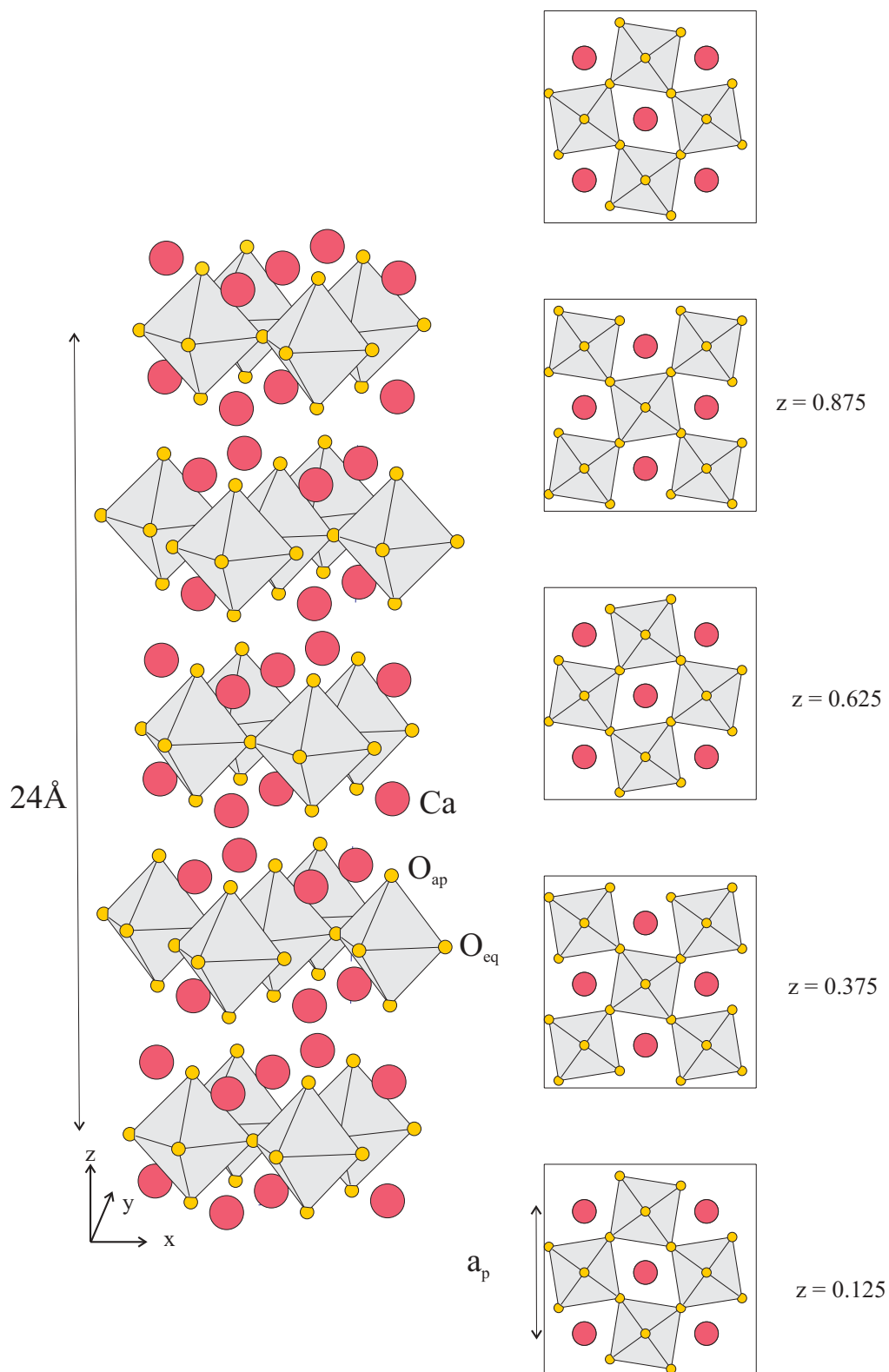


FIG. 4.5 – Structure $I4_1/acd$ présentée selon l'axe d'empilement z du composé Ca_2MnO_4 .

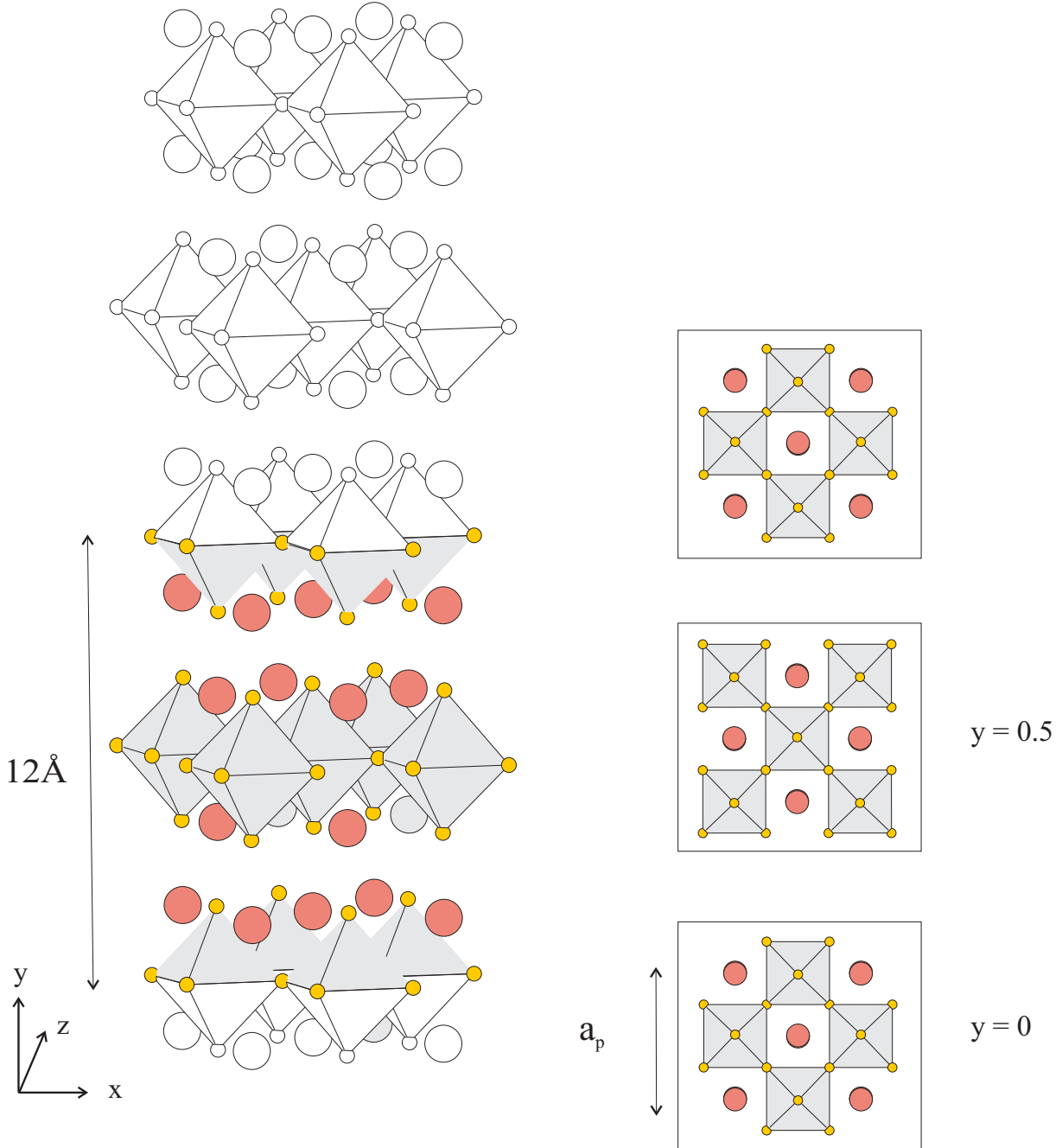


FIG. 4.6 – Structure Cmca présentée selon l'axe d'empilement y du composé Ca_2MnO_4 .

Diffraction électronique et image haute résolution

L'étude en diffraction électronique a montré des clichés pouvant s'indexer dans une maille quadratique ($a \approx a_p\sqrt{2}$ et $c \approx 24 \text{ \AA}$). Les clichés d'axe de zone $[001]$, $[100]$ et $[\bar{1}10]$ sont présentés sur la figure 4.7. La reconstruction du réseau réciproque a mis en évidence leurs conditions d'existence $hkl : h + k + l = 2n$, $hk0 : h, k = 2n$, $0kl : k, l = 2n$. L'ensemble de ces réflexions est compatible avec le groupe d'espace $I4_1/acd$ (N°142). Cependant, sur certains cristallites, des réflexions d'intensité plus faible sont présentes. Ces réflexions notées par une flèche (\triangleright) sur le cliché d'axe de zone $[001]$ violent la condition $hk0 : h, k = 2n$ et donc le groupe d'espace. Ce phénomène ne peut pas être expliqué à partir du phénomène de double diffraction.

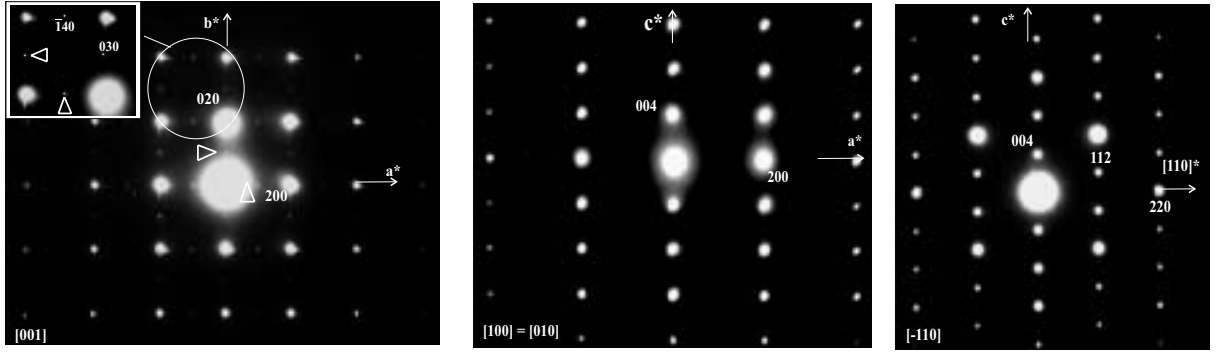


FIG. 4.7 – Clichés de diffraction selon l'axe de zone $[001]$, $[100]$ et $[\bar{1}10]$ indexés dans le groupe d'espace $I4_1/acd$ pour le composé Ca_2MnO_4 .

Cmca (N°64)	$I4_1/acd$ (N°142)
$a_p\sqrt{2} \times 12 \text{ \AA} \times a_p\sqrt{2}$	$a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 24 \text{ \AA}$
$hkl : h + k = 2n$	$hkl : h + k + l = 2n$
$h0l : h, l = 2n$	$hk0 : h, k = 2n$
$0kl : k = 2n$	$0kl : k, l = 2n$
$hk0 : h, k = 2n$	$hhl : (l = 2n) \ 2h + l = 4n$
$0k0 : k = 2n$	$00l : l = 4n$

TAB. 4.3 – Conditions d'existence des réflexions pour les groupes d'espace Cmca et $I4_1/acd$.

De plus, la reconstruction du réseau réciproque met en évidence une structure ortho-

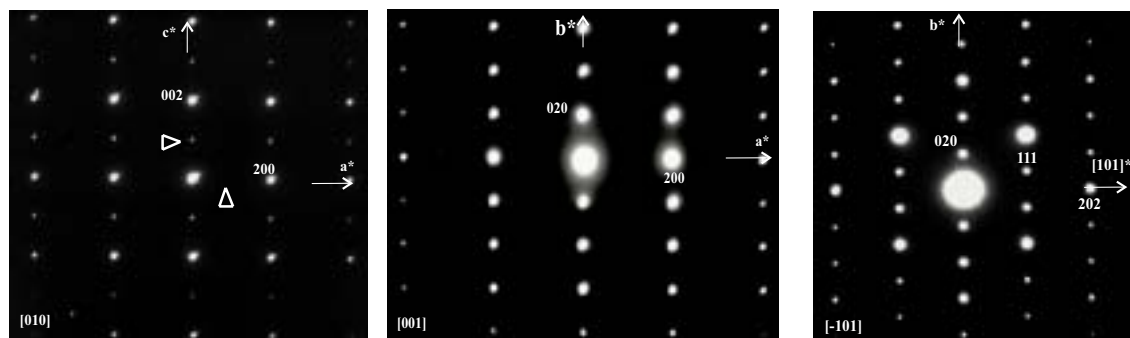


FIG. 4.8 – Clichés de diffraction selon l'axe de zone $[010]$, $[001]$ et $[\bar{1}01]$ indexés dans le groupe d'espace Cmca pour le composé Ca_2MnO_4 .

rhombique pour d'autres cristallites, dont l'analyse EDS ne montre pas non plus un écart à la composition Ca_2Mn . Dans cette maille orthorhombique ($a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 12 \text{ \AA}$, $c \approx a_p\sqrt{2}$), il est possible d'observer les conditions d'existence hkl : $h+k = 2n$, $h0l$: $h, l = 2n$ et $hk0$: $h, k = 2n$, compatibles avec le groupe d'espace Cmca (N°64). La figure 4.8 présente les clichés d'axe de zone $[010]$, $[001]$ et $[\bar{1}01]$. Comme pour l'indexation de la maille quadratique, des réflexions de faible intensité notées par une flèche (\triangleright) violent la condition d'existence $h0l$: $h, l = 2n$ du groupe d'espace Cmca .

Les conditions des réflexions pour ces deux groupes d'espace, résumées dans le tableau 4.3, sont équivalentes pour les faibles valeurs de distances interréticulaires, seules les conditions sur hkl diffèrent. Par exemple les d_{004} , d_{020} et d_{200} dans le groupe $\text{I4}_1/\text{acd}$ sont égales respectivement aux d_{020} , d_{200} et d_{002} dans le groupe Cmca . Les clichés de base présentés figure 4.7 et 4.8 respectivement dans les groupes d'espace $\text{I4}_1/\text{acd}$ et Cmca montrent cette caractéristique. Afin de différencier ces deux symétries, il convient de comparer les axes $[h \bar{h} l]$ (indexation quadratique) et $[2h \ k \ 2\bar{h}]$ (indexation orthorhombique). En effet, dans la symétrie $\text{I4}_1/\text{acd}$, il est possible d'observer sur le cliché d'axe de zone $[111]$ des réflexions de faibles intensités. Dans la symétrie Cmca , ces réflexions ne possèdent pas d'équivalente puisque les réflexions du type $h \ 0 \ \bar{h}$: $h = 2n + 1$ violent le mode de réseau C. Afin de différencier les deux groupes d'espace, il serait important de chercher ces plans et de faire une statistique sur un grand nombre de cristallites.

A partir de ces premiers résultats, il nous est apparu indispensable de comparer les structures de symétrie $\text{I4}_1/\text{acd}$ ou de symétrie Cmca . La structure du composé a été

décrite dans les deux symétries (présentées sur les figures 4.5 et 4.6). En ce qui concerne la structure de symétrie $I4_1/acd$, l'empilement à 24 Å est formé de 4 couches de type pérovskite, décalées de $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ les unes par rapport aux autres. Ces couches sont formées d'octaèdres MnO_6 déformés (avec la distance Mn-O apicale plus grande que la distance Mn-O équatoriale) et tournés en opposition de phase le long de l'axe d'empilement. Les calcium d'une couche sont directement en vis à vis des oxygènes apicaux des octaèdres de la couche voisine. La structure de symétrie Cmca possède le même schéma structural de couches de manganèse et calcium (figure 4.6). Cependant dans cette symétrie, les octaèdres de manganèse ne sont pas tournés les uns par rapport aux autres selon l'axe d'empilement. Ceci conduit à un paramètre d'empilement de 12 Å.

G.E. : Cmca (N°64)					G.E. : $I4_1/acd$ (N°142)				
$a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 12 \text{ \AA}$, $c \approx a_p\sqrt{2}$					$a \approx a_p\sqrt{2}$, $c \approx 24 \text{ \AA}$				
Atomes	sites	x	y	z	Atomes	sites	x	y	z
Ca	8f	0	y	z	Ca	16d	0	0.25	z
Mn	4a	0	0	0	Mn	8a	0	0.25	0.375
O_{apical}	8f	0	y	z	O_{apical}	16d	0	0.25	z
$O_{equatorial}$	8e	0.25	y	0.25	$O_{equatorial}$	16f	x	x + 0.25	0.125

TAB. 4.4 – Paramètres structuraux dans le groupe d'espace Cmca et $I4_1/acd$ pour le composé Ca_2MnO_4 .

Les deux descriptions structurales sont très proches, l'origine de la maille quadratique est déplacée de $(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8})$ par rapport à la maille orthorhombique (tableau 4.4). Comme nous venons de le dire, la différence entre ces deux symétries concerne l'oxygène dans le plan équatorial. En effet, le déplacement de cet oxygène génère dans la maille quadratique une rotation (dans le plan équatorial) des octaèdres MnO_6 , les uns par rapport aux autres doublant le paramètre c . Contrairement à la structure orthorhombique pour laquelle l'oxygène équatorial se trouve dans une position $(\frac{1}{4}, y (\approx 0.008), \frac{1}{4})$, les octaèdres sont faiblement tournés les uns par rapport aux autres.

Sur le cliché d'axe de zone $[\bar{2}01]$ ou $[\bar{1}02]$ (groupe d'espace Cmca) ou $[\bar{1}20]$ (groupe d'espace $I4_1/acd$), des traînées diffuses sont présentes, une rangée sur deux, le long de

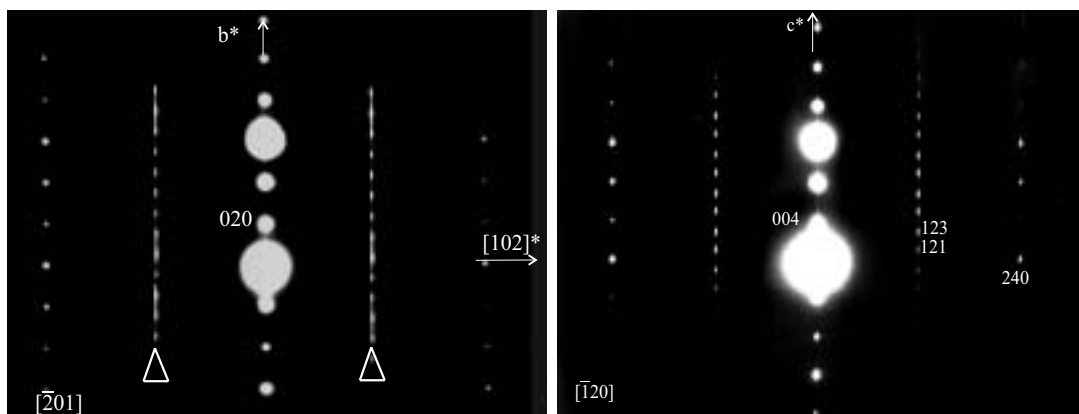


FIG. 4.9 – Cliché de diffraction selon l'axe de zone $[\bar{2}01]$ indexé dans le groupe d'espace $Cmca$, les traînées diffuses sont clairement visibles, à droite le cliché d'axe de zone $[\bar{1}20]$ (indexé en $I4_1/acd$) montre clairement les taches ponctuelles appartenant au groupe d'espace $I4_1/acd$.

l'axe d'empilement (flèches blanches sur la figure 4.9). Ce phénomène suggère la présence de micromaclages, de défauts d'empilement donc de désordre le long de l'axe d'empilement. Mais le long de ces traînées diffuses, on observe selon les cristallites étudiés des taches ponctuelles qui indiquent un possible ordre sur de petits domaines. Ce phénomène d'ordre est présenté sur la figure 4.9 avec deux clichés de diffraction différents. Le cliché de droite montre des taches de diffraction caractéristiques d'une symétrie de type I, tandis que le cliché de diffraction à gauche présente des traînées diffuses caractéristiques de défauts le long de l'axe d'empilement. En sélectionnant une partie des traînées diffuses, les images en champ sombre montrent la présence de macles, ce qui peut localement doubler le paramètre d'empilement. La maille devient alors $a \approx b \approx a_p\sqrt{2}$, $c \approx 24$ Å. Des défauts d'empilements ont aussi été observés dans les cristallites. Ils feront l'objet d'une étude plus poussée sur le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$.

Tous ces phénomènes observés lors de l'étude en diffraction électronique sont complexes, et nous avons donc réalisé une étude en microscopie haute résolution. Pour cela, nous nous sommes intéressés au plan où se trouvent les traînées diffuses, donc selon l'axe de zone $[\bar{2}01]$ ou $[\bar{1}02]$ (groupe $Cmca$) ou $[\bar{1}20]$ (groupe $I4_1/acd$) (figure 4.9). Nous avons effectué pour chaque symétrie le calcul de simulation d'une série focale de -50 Å à -850 Å par pas de 50 Å et pour une épaisseur d'échantillon de 30 Å. Des images simulées

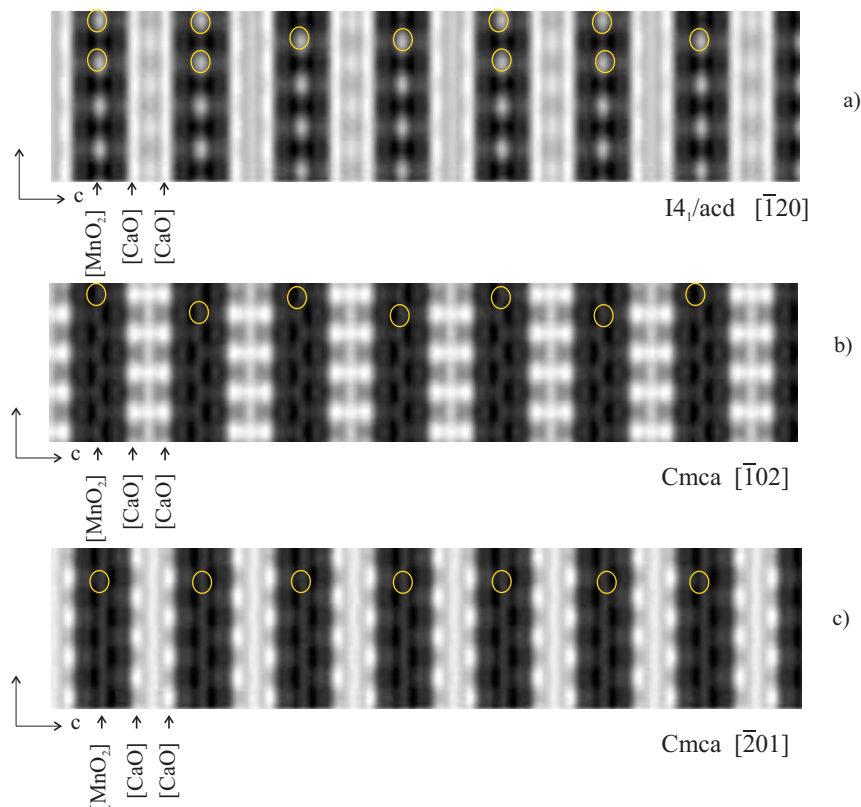


FIG. 4.10 – Images simulées de $I4_1/acd$ orientée selon $[\bar{1}20]$, de $Cmca$ selon $[\bar{1}02]$ et $[\bar{2}01]$ pour une valeur de défocalisation de -50 \AA et une épaisseur de 30 \AA du composé Ca_2MnO_4 .

pour une valeur de défocalisation de -550 \AA sont présentées figure 4.10, dans le cas de la symétrie $I4_1/acd$ l'axe de zone est $[\bar{1}20]$, cet axe de zone devient pour le groupe d'espace $Cmca$ $[\bar{2}01]$ ou $[10\bar{2}]$. Sur la figure 4.10a, les zones de plus faible densité apparaissent en blanc. On observe lorsqu'on se déplace le long de l'axe de l'empilement que les positions de manganèse sont décalées tous les deux plans impliquant une périodicité de 24 \AA . Sur les figures 4.10b et c, les contrastes sont moins nets. Sur l'image simulée $[\bar{1}02]$ du groupe d'espace $Cmca$, on constate que les positions de manganèse sont décalées une rangée sur deux expliquant le paramètre de 12 \AA observé, sur l'autre image simulée $[\bar{2}01]$ les atomes de manganèse sont alignés.

La figure 4.11 présente les photos expérimentales de microscopie haute résolution, réalisées pour l'axe de zone $[\bar{1}20]$ (indexation quadratique). Sur ces images, les points blancs sont corrélés aux positions des atomes de manganèse. Dans certaines zones du cristal, on aperçoit les atomes de manganèse qui sont décalés deux à deux, ceci est la signature

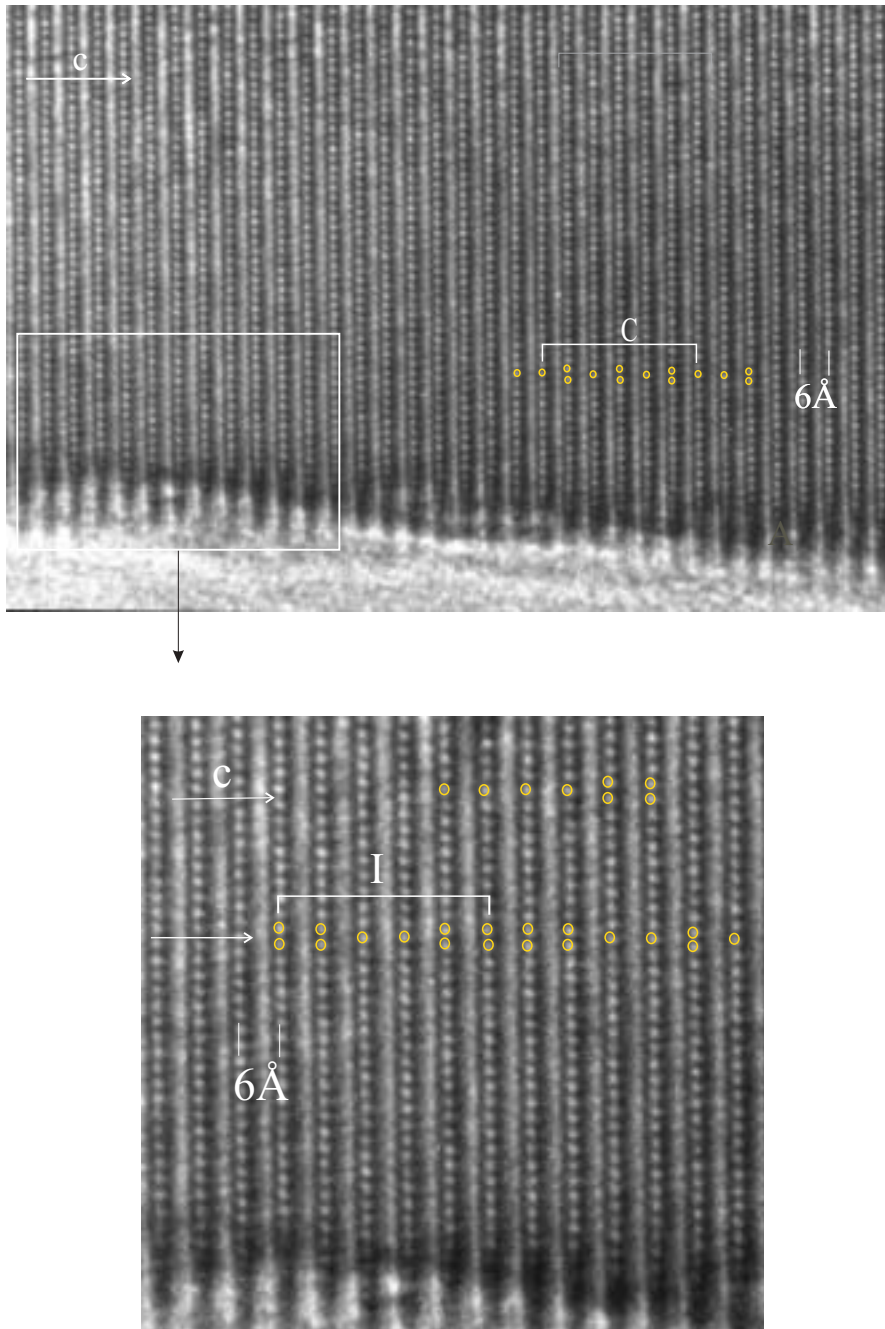


FIG. 4.11 – Image MHER orientée $[\bar{1}20]$, en dessous agrandissement d'une zone pour le composé Ca_2MnO_4 .

d'une périodicité de 24 \AA correspondant au groupe d'espace $I4_1/acd$ (agrandissement figure 4.11). Par contre, dans d'autres zones on observe un décalage une rangée sur deux, ce qui traduit une périodicité de 12 \AA correspondant au groupe d'espace Cmca . Il est donc possible de définir des zones du cristal associées soit à la structure $I4_1/acd$ soit à la structure Cmca . Le cristal est donc construit à partir de domaines de symétrie $I4_1/acd$ ou Cmca . Aucune réflexion n'a été observée sur le cliché de diffraction témoignant d'un ordre régulier de ces deux domaines suivant l'axe d'empilement. La longueur de cohérence de la structure $I4_1/acd$ varie donc dans le cristal puisque l'empilement n'est pas périodique. Sur l'agrandissement figure 4.11, on observe une périodicité de 24 \AA sur quelques mailles, puis brutalement cette périodicité est rompue pour obtenir une périodicité de 12 \AA . Ce phénomène a été aussi montré par l'étude par diffraction de neutrons qui a mis en évidence en moyenne une longueur de cohérence voisine de 100 \AA .

4.2.3 L'étude en température

Propriétés magnétiques et électriques

Les mesures d'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique ont été effectuées respectivement sous un champ de 1.45T (ZFC) et à la température de 5K (figure 4.12).

Ces mesures révèlent un comportement antiferromagnétique avec un maximum de l'aimantation correspondant à une transition d'un état paramagnétique vers un état antiferromagnétique à la température de Néel, $T_N = 115\text{K}$, en accord avec la littérature ($T_N = 114\text{K}$ [142]). Cet état est confirmé par les mesures d'aimantation en fonction du champ qui ne présentent aucun hystérésis à 5K . Sur la courbe d'aimantation en fonction de la température, on observe un large maximum aux environs de 250K . Ce maximum est certainement attribuable au caractère bidimensionnel du réseau des manganèses, caractéristique de la structure, c'est-à-dire qu'aucun ordre magnétique à longue distance n'est établi le long de l'axe d'empilement [142, 151]. Les mesures de résistivité ont été réalisées sans champ et sous un champ de 7T (figure 4.13). Le composé possède un comportement résistif sur toute la gamme de température. Sur la figure 4.13, on ne constate aucune

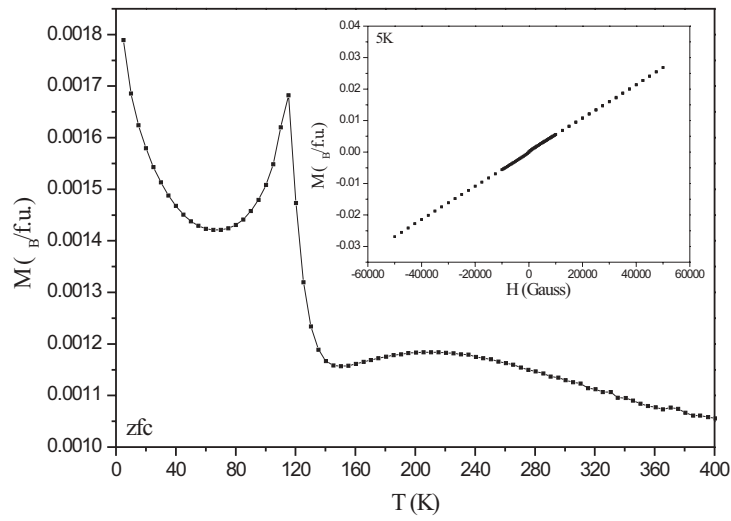


FIG. 4.12 – Courbe d'aimantation en fonction de la température sous $1.45T$, en insert courbe d'aimantation en fonction du champ à $5K$ du composé Ca_2MnO_4 .

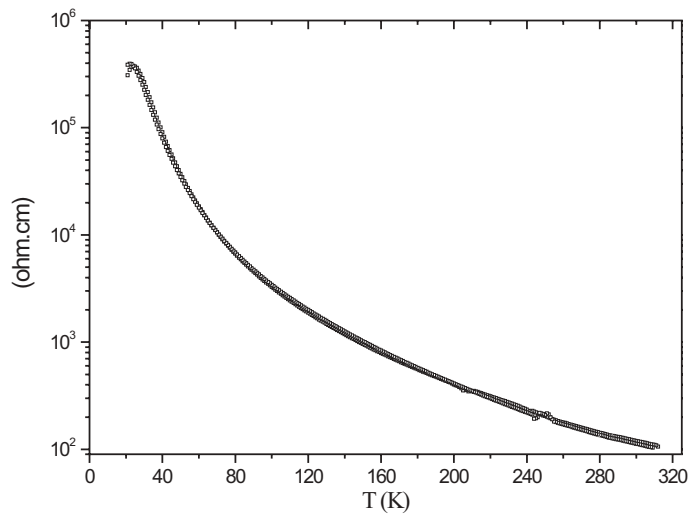


FIG. 4.13 – Courbe de résistivité en fonction de la température, sans champ et sous un champ de $7T$, du composé Ca_2MnO_4 .

différence quant à l'allure des courbes enregistrées sans champ et sous 7T.

Etude par diffraction neutronique en fonction de la température

Les diagrammes de diffraction neutronique sur poudre ont été enregistrés sur le diffractomètre G4.1 ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$) tous les 5K de 1.5K à 300K sur un domaine angulaire de 11° à 91° avec un pas de 0.1° . L'évolution des diagrammes en fonction de la température est présentée figure 4.14.

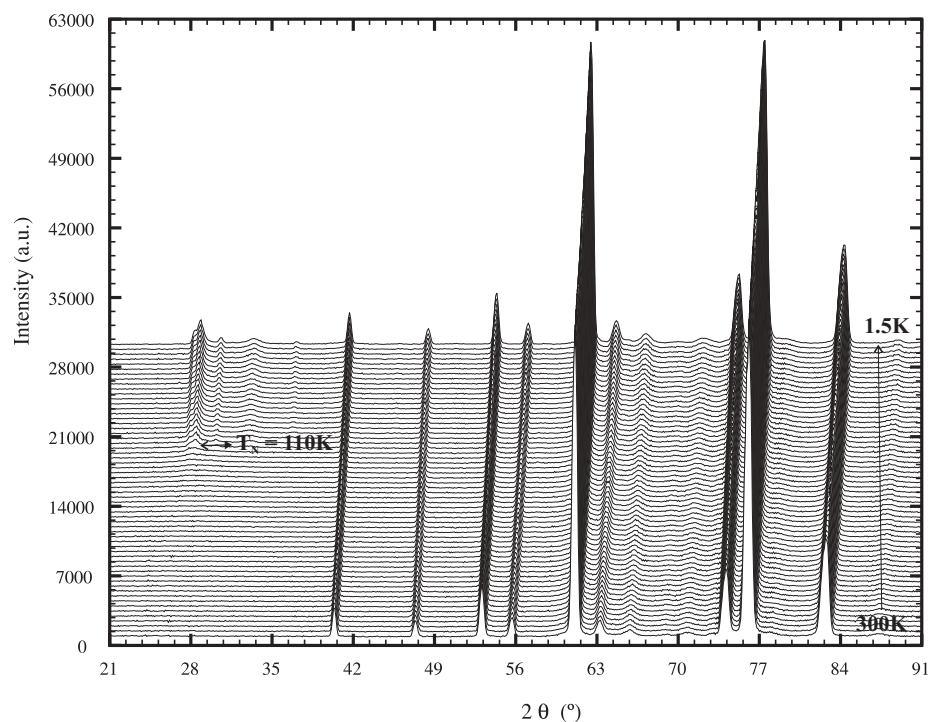


FIG. 4.14 – Evolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température du composé Ca_2MnO_4 ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).

Lors de la descente en température aucun changement structural n'est observé. L'affinement structural est réalisé avec le groupe d'espace $I4_1/acd$ de 300K à 1.5K. L'évolution des paramètres et du volume de maille est présentée sur la figure 4.15. Contrairement à ce qui est observé usuellement pour les oxydes de type K_2NiF_4 [152, 153], lors de la descente en température le paramètre c augmente tandis que le paramètre a diminue. Cette diminution du paramètre a est liée à la diminution de l'amplitude de rotation des octaèdres MnO_6 le long de l'axe c . L'affinement des diagrammes à 300K et à 1.5K (issus de G4.1)

montre une très légère augmentation de la distance Mn-O_{ap} (1.957 Å à 300K et 1.962 Å à 1.5K). On observe aux environs de 115K une cassure dans l'évolution des paramètres et du volume de maille, qui correspond à l'apparition de la phase antiferromagnétique.

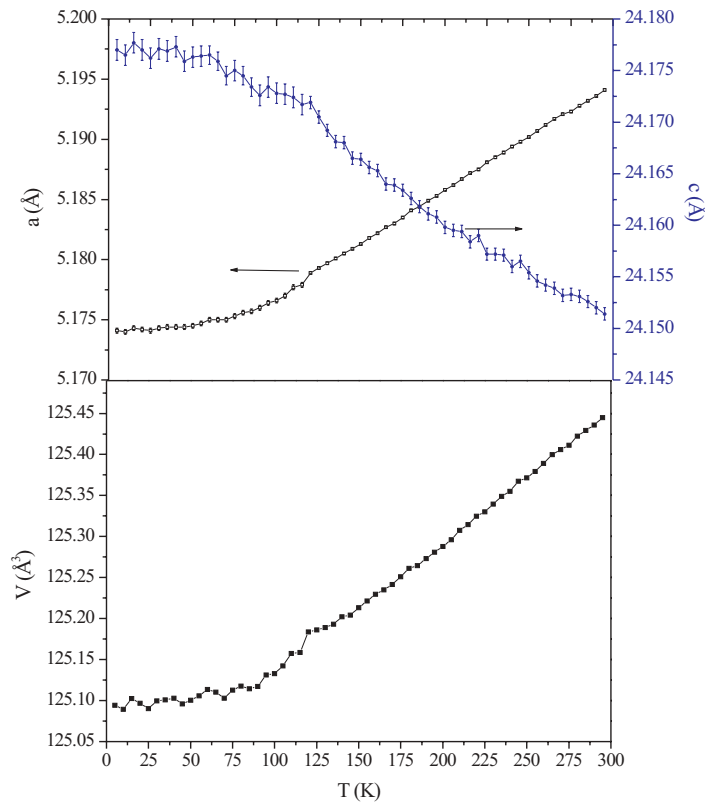


FIG. 4.15 – Evolution des paramètres de maille et du volume de maille en fonction de la température du composé Ca_2MnO_4 .

Lors de la descente en température, on observe à 110K l'apparition de réflexions à bas angles, attribuées à l'apparition d'un état antiferromagnétique. Aucune caractéristique d'un état ferromagnétique n'a été observée. Pour indexer toutes les réflexions magnétiques observées à 1.5K, il est nécessaire d'introduire deux vecteurs de propagation. Les raies indexées par ces deux vecteurs sont représentées sur une partie du diagramme affiné figure 4.16.

Le premier vecteur de propagation utilisé est le vecteur $\mathbf{k}_1 = (0 \ 0 \ 0)$ (modèle I de la figure 4.17a) et les intensités observées et calculées vérifient la loi $h + k + l = 2n$. Les moments magnétiques sont dirigés selon l'axe \mathbf{c} . Ce modèle correspond à la structure

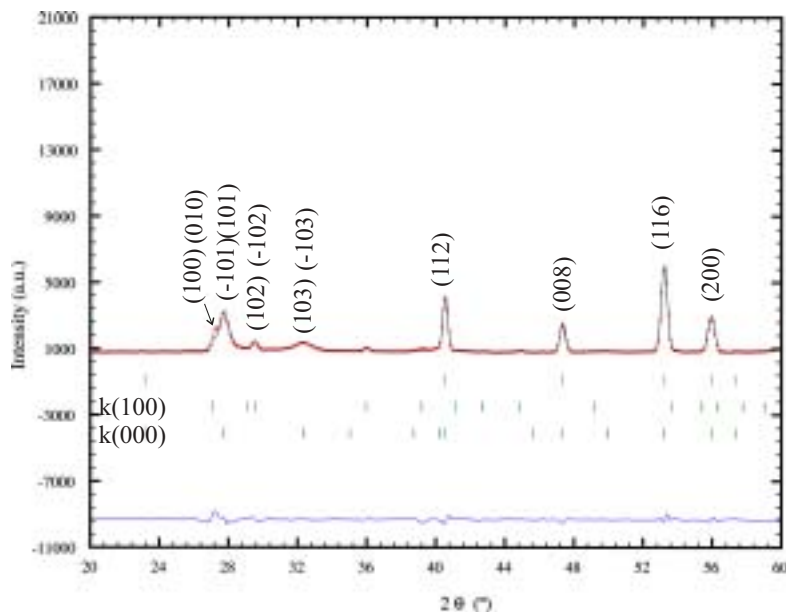


FIG. 4.16 – Diagramme de diffraction neutronique affiné avec le groupe d'espace cristallin $I4_1/acd$ et deux modes magnétiques du composé Ca_2MnO_4 ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).

magnétique décrite par Cox et al. dans le composé Ca_2MnO_4 [142]. La valeur du moment magnétique associée à ce mode à 1.5K vaut $2.38(3) \mu_B$ (en faisant le calcul avec le même facteur d'échelle pour les structures magnétiques et nucléaires).

Le deuxième vecteur de propagation utilisé est $\mathbf{k}_2 = (1 \ 0 \ 0)$ (modèle II de la figure 4.17b) et les intensités calculées à partir de ce vecteur vérifient la condition $h + k + l = 2n+1$. Les moments magnétiques associés restent toujours selon l'axe c , et leur valeur obtenue à 1.5K est $1.12(5) \mu_B$ (en faisant l'affinement de la même façon). Cette structure magnétique peut être dérivée de la structure de K_2NiF_4 [142]. On retrouve ce motif magnétique dans une maille de 12 \AA .

La valeur totale du moment magnétique du composé est $2.6 \mu_B$ à basse température, elle reste inférieure par rapport à la valeur du moment théorique du Mn^{4+} qui est de $3 \mu_B$. Cette valeur peut être comparée à celle obtenue pour le composé CaMnO_3 ($2.65 \mu_B$) dans lequel des effets de covalence peuvent être envisagés [6, 142]. L'existence de deux modes magnétiques a déjà été rapportée dans un autre travail sur le composé Ca_2MnO_4 [154] et sur des composés isomorphes tels que Rb_2MnF_4 [155]. Dans ces deux composés, les deux modèles magnétiques correspondent au modèle magnétique I de la figure 4.17 observé pour notre composé Ca_2MnO_4 [142] et au modèle III de K_2NiF_4 représenté figure

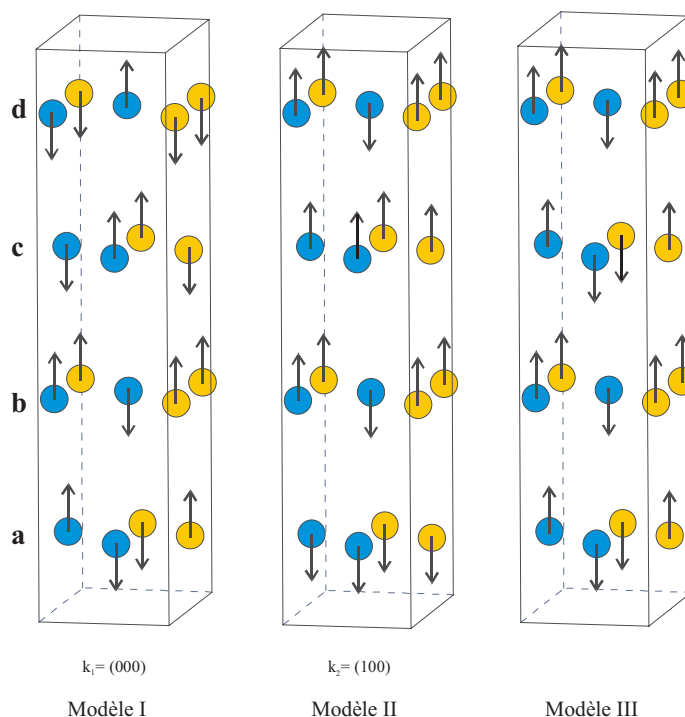


FIG. 4.17 – *Modèle des deux structures magnétiques obtenues après affinement du composé Ca_2MnO_4 .*

4.17 [155, 156]. Le diagramme de diffraction de neutrons de Ca_2MnO_4 à 4.4K, présenté dans l'étude de Cox [142], et indexé avec le modèle I, montre cependant une raie non indexée. Celle-ci correspond à notre deuxième phase et peut être indexée $(1\ 0\ 2)_2$ (l'indice "2" correspond au vecteur de propagation k_2). Du fait d'une moins bonne résolution du diffractomètre utilisé, la première réflexion $(1\ 0\ 0)_2$ n'avait pas été séparée du premier pic de la première phase $(\bar{1}\ 0\ 1)_1$. Ollivier [154] a également reporté l'existence de deux phases magnétiques pour Ca_2MnO_4 . Cet auteur relie l'existence de ces deux phases à des problèmes d'homogénéité de composition cationique. Cette hypothèse ne peut être retenue dans notre cas car l'analyse quantitative par EDS ($\text{Ca}_{2.01 \pm 0.02}\text{Mn}_{0.99 \pm 0.02}$), réalisée sur notre échantillon, a montré une homogénéité dans la composition cationique. Nous n'avons donc pas retenu cette hypothèse.

Les trois modèles décrits précédemment sont représentés figure 4.17. Le modèle I, correspondant au vecteur de propagation $k_1 = (0\ 0\ 0)$, peut être décrit par l'empilement de plans antiferromagnétiques (a, b, c et d). Les manganèses des plans a et c se trouvent à la même position (x et y) mais à une côte z différente, il en est de même pour les plans

b et d. Les plans a et c, ainsi que les plans b et d sont couplés antiferromagnétiquement dans le modèle I. Dans le cas du modèle II, les plans a et c sont ferromagnétiques et couplés antiferromagnétiquement. Tandis que les plans b et d sont antiferromagnétiques et couplés ferromagnétiquement. Le modèle III correspond au modèle de K_2NiF_4 décrit dans la littérature, les plans (a et c) et (b et d) antiferromagnétiques sont couplés ferromagnétiquement. L'empilement de la maille est alors divisé par deux et vaut 12\AA .

Pour toutes ces structures, le couplage magnétique a lieu principalement dans les plans, et par contre est très faible entre les plans. Les phases magnétiques sont énergétiquement très proches, on peut donc envisager que de petites perturbations permettent le passage d'une structure à l'autre.

Pour ce composé Ca_2MnO_4 , la situation est complexe aussi bien au niveau cristallin que magnétique. En effet, on observe des états très proches, les deux groupes d'espace nucléaires sont très voisins et les deux structures magnétiques observées (modèles I et II) sont aussi voisines. L'étude en diffraction de neutrons et en microscopie électronique a montré que la structure $\text{I4}_1/\text{acd}$ n'était pas parfaitement établie dans notre composé (largeurs de raies sur les diagrammes de diffraction, microscopie électronique). On peut alors envisager qu'une partie de l'échantillon correspond à une structure magnétique de vecteur de propagation $\mathbf{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et que l'autre à un vecteur $\mathbf{k}_2 = (1\ 0\ 0)$. Approximativement, la première phase magnétique c'est-à-dire le modèle I, correspond à environ 80% de l'échantillon et l'autre phase modèle II correspond aux 20% restant. Pourtant, l'analyse EDS a montré que l'échantillon est homogène et le dosage oxydométrique n'a montré aucune lacune en oxygène ($\text{O}_{4.00\pm 2}$). Un état de séparation de phases nucléaire et magnétique est donc observé. Par ailleurs, l'étude en microscopie électronique n'a montré contrairement à d'autres oxydes de type Ruddlesden-Popper aucun défaut de type pérovskites ou de présence de composé $n=2$ (tel que $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$) ou même d'oxydes de manganèse, comme l'a suggéré Plumier dans le composé K_2NiF_4 [157]. Cependant, les études en microscopie électronique et en diffraction de neutrons ont permis de montrer la présence de défauts liés au déplacement d'un oxygène dans les plans équatoriaux des octaèdres MnO_6 .

4.3 Le système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$

4.3.1 Le diagramme $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$

Les synthèses

La solution solide $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ (avec x compris entre 1.5 et 2 par pas de 0.05) a été préparée par réaction à l'état solide à haute température et à l'air. Le traitement thermique est schématisé figure 4.18. Dans ces conditions, le domaine d'existence de la solution solide s'étend de $1.5 \leq x \leq 2$. Pour des valeurs de x inférieures à 1.5, un mélange de la phase limite ($\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$), d'oxyde de calcium et d'oxyde de manganèse est obtenu. Dans ces conditions de synthèse, la densité de défauts déterminée par microscopie électronique est relativement faible. Les échantillons ont été trouvés homogènes et la composition cationique obtenue par analyse EDS est celle attendue.

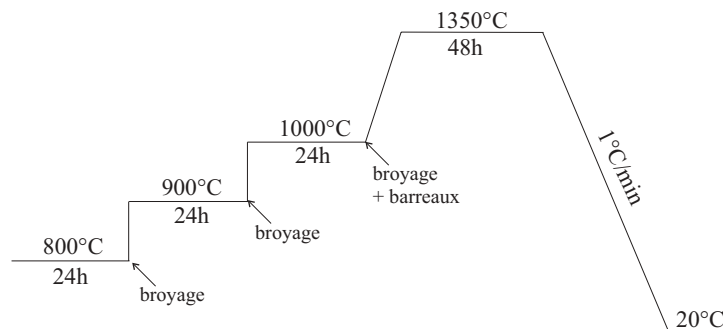


FIG. 4.18 – Schéma du traitement thermique utilisé pour synthétiser les échantillons du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$.

Parallèlement, pour la composition ($x = 1.75$), un autre mode de préparation a été utilisé. Cet échantillon a d'abord été chauffé à 1300°C pendant 24 heures, puis il a été chauffé avec une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ à 1550°C pendant 12 heures. Enfin, la température est descendue de façon contrôlée ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 800°C , et l'échantillon est trempé jusqu'à température ambiante. L'analyse quantitative par EDS a confirmé la bonne homogénéité de l'échantillon et a montré une composition cationique $\text{Pr}_{0.25 \pm 0.02}\text{Ca}_{1.75 \pm 0.02}\text{Mn}_{1 \pm 0.02}$. Cet échantillon a cependant une densité de défauts plus importante que celle des échantillons préparés précédemment. Ces défauts seront présentés pour ce composé.

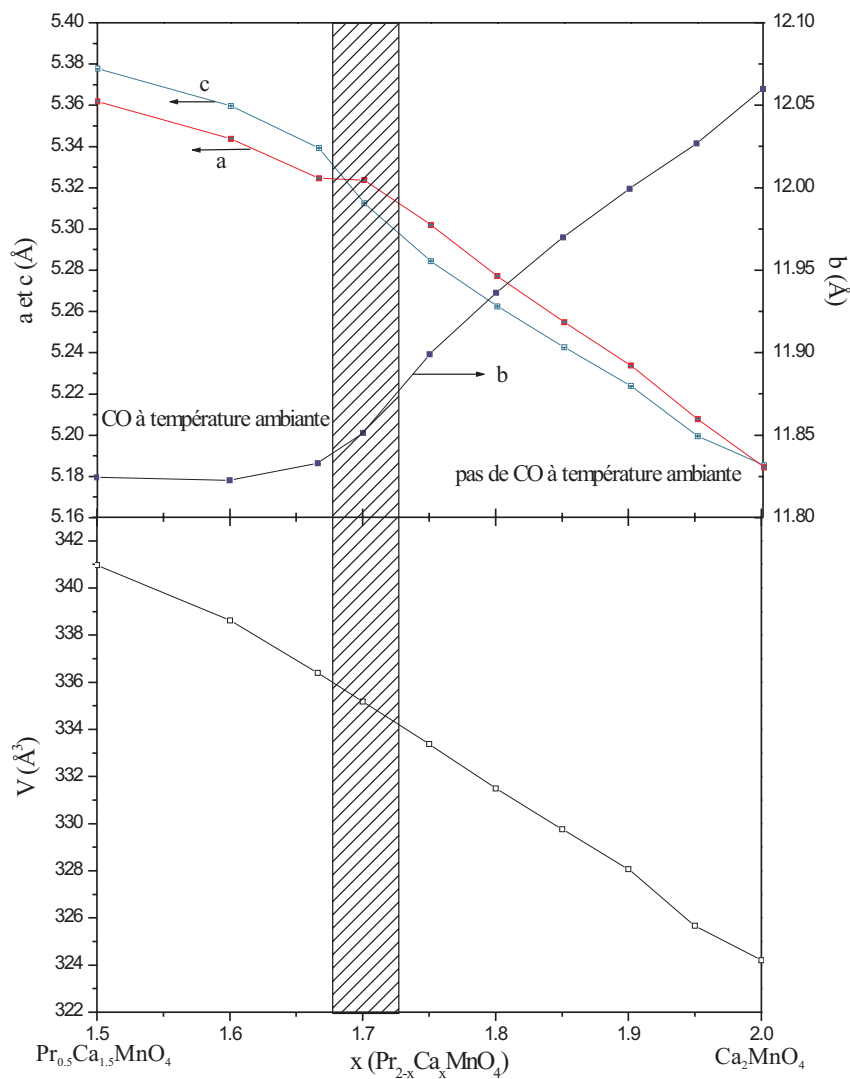
L'étude structurale des composés du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ 

FIG. 4.19 – Evolution des paramètres de maille et du volume de maille en fonction de la température issus des affinements rayons-X en "pattern matching" des composés du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$.

Nous avons synthétisé les composés (de $x = 1.5$ à $x = 2$) du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$, et leurs diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre ont été enregistrés sur le diffractomètre Philips de 10° à 100° en 2θ à température ambiante.

Tous les échantillons ($x \neq 2$) ont été affinés dans le groupe d'espace Cmca , sauf pour le composé Ca_2MnO_4 qui a été affiné dans le groupe d'espace $\text{I4}_1/\text{acd}$. Le déplacement de l'oxygène équatorial responsable de la symétrie $\text{I4}_1/\text{acd}$ est trop faible pour que les raies de surstructures puissent être observées aux rayons-X. Nous avons donc affiné les diagrammes de diffraction rayons-X dans un même groupe d'espace Cmca avec une maille orthorhombique ($a_p\sqrt{2}$, $\approx 12 \text{ \AA}$, $a_p\sqrt{2}$), dont l'évolution des paramètres et du volume de maille en fonction de x est donnée (figure 4.19). Les affinements ont été réalisés en "pattern matching" (c'est-à-dire que seuls les paramètres de maille sont affinés sans considérer un modèle structural complet). Le volume de maille augmente avec le taux de Pr, en effet l'introduction de Pr^{3+} dans le composé Ca_2MnO_4 entraîne l'apparition de Mn^{3+} , qui possède un rayon ionique plus élevé que celui du Mn^{4+} . Les paramètres de maille a et c augmentent quand x diminue tandis que le paramètre b diminue [145]. Pour les composés $x \leq 1.7$, l'apparition d'un état d'ordre de charges à température supérieure à la température ambiante entraîne une inversion de paramètres a et c .

Une étude en diffraction électronique a été réalisée sur tous les composés à température ambiante. Le groupe d'espace Cmca est retenu en accord avec les conditions de réflexions observées. Les paramètres de maille obtenus sont $a \approx a_p\sqrt{2} \times b \approx 12 \text{ \AA} \times c \approx a_p\sqrt{2}$. Ces composés montrent toujours des phénomènes de macles qui génèrent localement une périodicité de 24 \AA comme présenté dans le composé Ca_2MnO_4 .

Les propriétés magnétiques et électriques

Les courbes de résistivité ont été enregistrées sur tous les composés du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ en fonction de la température sans champ. Les courbes d'aimantation ont été réalisées sous un champ de 1.45T .

La figure 4.20 présente l'évolution de la résistivité sans champ en fonction de la température pour différents composés. Tous les composés montrent une dérivée $\frac{d\rho}{dT} < 0$ indiquant une tendance à la localisation des charges quand la température diminue. Le composé Ca_2MnO_4 apparaît comme le plus résistif. A 400K , la résistivité des composés diminue jusqu'à $x = 1.75$ puis elle augmente. A basse température, la résistivité diminue brutalement entre $x = 2$ et $x = 1.95$, c'est-à-dire dès la création de Mn^{3+} dans la matrice,

puis elle augmente comme x diminue. Pour certaines compositions telles que $x = 1.66$, lorsqu'on descend en température on observe un changement de pente à environ 330K. Ce changement est caractéristique d'une transition vers un état à ordre de charges en dessous de cette température de transition. Cet état est moins conducteur et en conséquence la résistivité augmente. En dérivant ces courbes, on observe que la température de transition vers l'état d'ordre de charges augmente de 275K à 330K pour $x = 1.75$ à 1.66, puis cette température redescend à 310K pour $x = 1.5$ (figure 4.20).

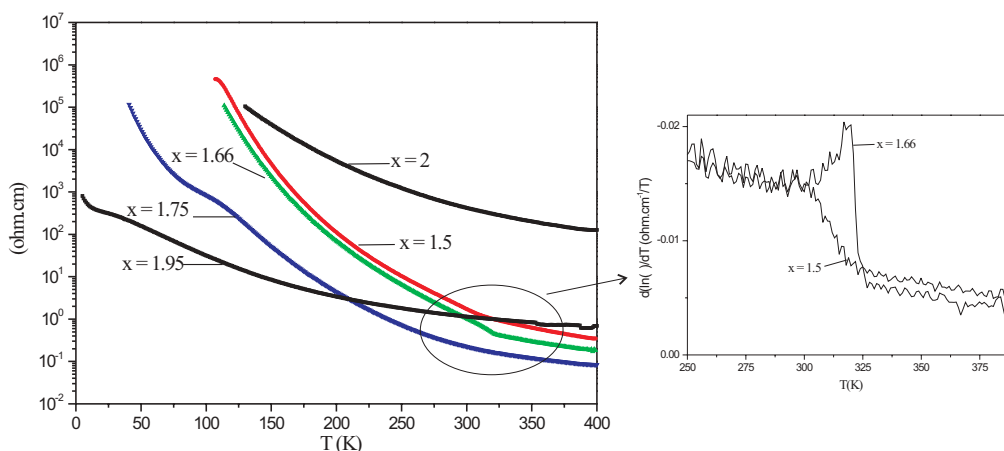


FIG. 4.20 – Evolution de la résistivité sans champ en fonction de la température des composés $x = 2, 1.95, 1.75, 1.66$ et 1.5 du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$, à droite dérivée de deux portions de courbes ($x = 1.5$ et 1.66) présentant les températures d'ordre de charges.

La figure 4.21 présente l'évolution de l'aimantation sous 1.45T en fonction de la température des composés. Pour $x < 1.8$, un maximum d'aimantation est observé à la température de transition vers un état d'ordre de charges (figure 4.21), qui correspond à la transition observée en résistivité en fonction de la température. Par exemple, pour $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7}\text{MnO}_4$ ($x = 1.7$) le saut d'aimantation a lieu à environ 330K. Ce maximum est la signature d'un changement de signe des fluctuations magnétiques. L'état général observé est antiferromagnétique, en effet les valeurs d'aimantation sont très faibles. Pourtant les courbes sont complexes. En plus de la température d'ordre de charges et de la température de Néel (obtenues par diffraction des neutrons), des accidents supplémentaires, pouvant peut-être être reliés au caractère bidimensionnel de ces composés sont observés

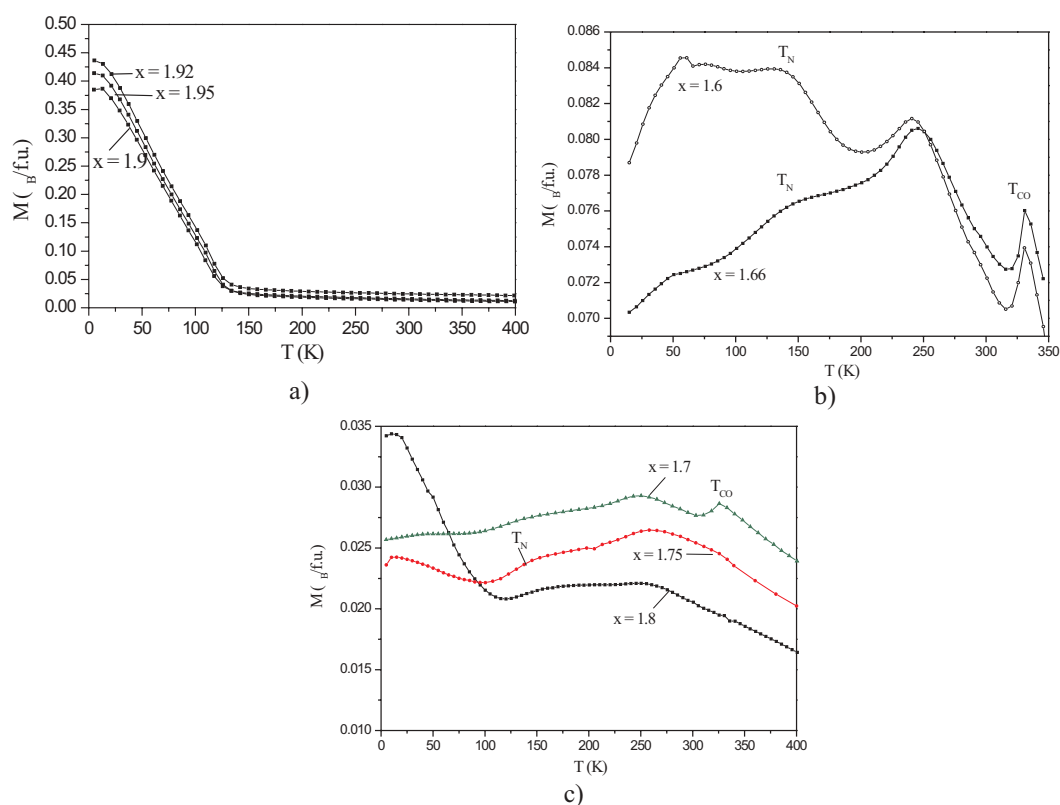


FIG. 4.21 – Evolution de l'aimantation sous $1.45T$ en fonction de la température des composés $x = a) 1.95, 1.92, 1.9$, $b) 1.66, 1.6$ et $c) 1.8, 1.75, 1.7$ du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$.

(figure 4.21 b). Pour $x = 1.8$, on n'observe pas de transition (T_{CO}) nette. Par contre, on retrouve le comportement du Ca_2MnO_4 aux environs de 250K avec un maximum très large, qui peut être attribué au caractère bidimensionnel de la structure magnétique [158]. En dessous de 100K, on observe une légère augmentation de l'aimantation traduisant l'apparition d'interactions ferromagnétiques. Enfin, pour $1.8 < x < 2$, un état ferromagnétique bien établi est observé, avec des valeurs d'aimantation plus élevées que précédemment, $\approx 0.45 \mu_B$ (figure 4.21 c).

Le diagramme $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$

A partir de ces résultats, nous avons élaboré un diagramme de phase de $1.5 \leq x \leq 2$ (figure 4.22). A basse température, le composé $x = 2$ (soit Ca_2MnO_4) est antiferromagnétique. Ensuite de $1.8 < x < 2$, on observe l'apparition d'un état ferromagnétique à basse

température. Le composé $x = 1.8$ se situe à la frontière des composés faiblement ferromagnétiques ($x > 1.8$) et antiferromagnétiques à ordre de charges ($x < 1.8$). A partir de $x = 1.7$, l'état d'ordre de charges est observé à température ambiante. Au vu de la complexité du diagramme, nous avons étudié deux compositions $x = 1.75$ et 1.92 en diffraction des neutrons, une correspondant à un état antiferromagnétique à ordre de charges et l'autre montrant du ferromagnétisme à basse température.

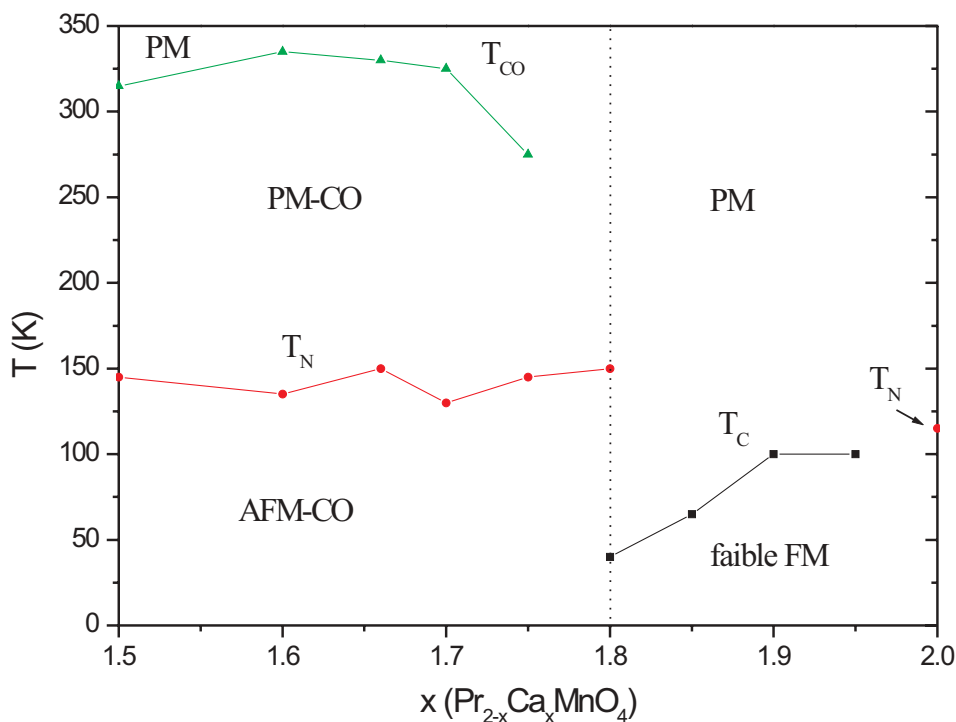


FIG. 4.22 – Diagramme de phases en fonction (T, x) du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$.

4.3.2 Le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ ($x = 1.75$)

Nous avons réalisé une étude sur deux échantillons de composition $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ l'un synthétisé à très haute température (1550°C) et l'autre à plus basse température 1350°C .

Microscopie électronique à température ambiante

L'étude en diffraction électronique de ces deux échantillons de même composition mais synthétisés différemment n'a pas montré de différence entre ceux-ci. Cette étude a mis en évidence une déformation orthorhombique avec les paramètres de maille $a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 12 \text{ \AA}$ et $c \approx a_p\sqrt{2}$. La reconstruction du réseau réciproque a permis d'obtenir les conditions de réflexions suivantes hkl : $h+k = 2n$, $0kl$: $k = 2n$, $h0l$: $h, l = 2n$ et $hk0$: $h, k = 2n$ et elles sont compatibles avec le groupe d'espace Cmca ($N^\circ 64$). Les clichés d'axe de zone $[001]$, $[010]$ et $[100]$ sont présentés figure 4.23. Cependant sur le cliché d'axe de zone $[010]$, les flèches blanches indiquent la présence de faibles réflexions qui violent les conditions d'existence du groupe Cmca .

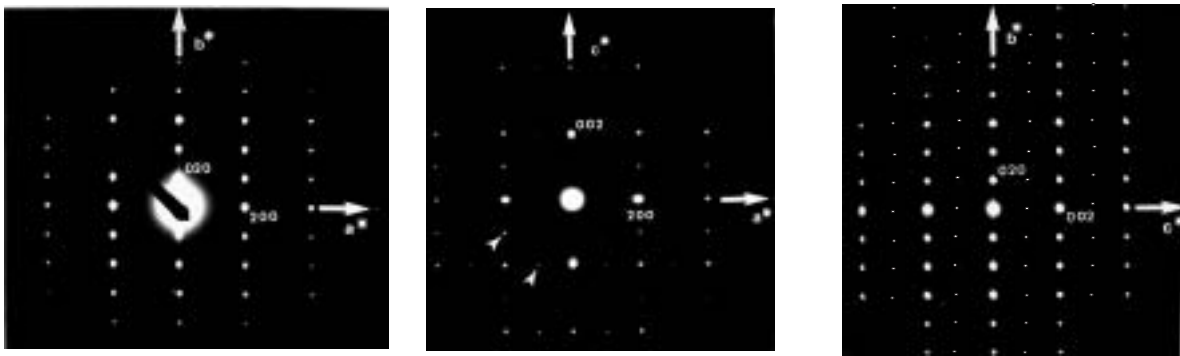


FIG. 4.23 – Clichés de diffraction selon l'axe de zone $[001]$, $[010]$ et $[100]$ indexés dans le groupe d'espace Cmca pour le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à température ambiante.

L'étude haute résolution a permis de montrer que l'échantillon synthétisé à 1550°C présente de nombreux défauts d'intercroissance, contrairement à celui synthétisé à 1350°C . Cependant, la structure de base reste la même. L'étude haute résolution a permis de confirmer le modèle structural de la phase comme le montre l'image prise selon l'axe de zone $[101]$ (figure 4.24). Cette direction est la plus appropriée pour interpréter les séquences d'empilement des couches. Les images simulées ont été calculées à partir des paramètres de maille et des positions atomiques déduites de l'affinement de neutrons, pour des valeurs de défocalisation de 0 à -950 \AA et pour différentes épaisseurs du cristal. L'image calculée pour une valeur de défocalisation de -600 \AA et une épaisseur de 25 \AA est superposée à l'image expérimentale (figure 4.24). A cette valeur de défocalisation, on observe un

contraste typique des phases $n = 1$ de Ruddlesden-Popper. Les doubles couches de points clairs (flèches noires figure 4.24) sont associées aux doubles couches $[(\text{Ca}, \text{Pr})\text{O}]_\infty$. Les rangées simples de points moins clairs sont associées aux couches $[\text{MnO}_2]_\infty$. Ces rangées sont séparées d'environ 6 \AA et sont translatées l'une par rapport à l'autre de $a_p/2$ le long de la direction $[101]$.

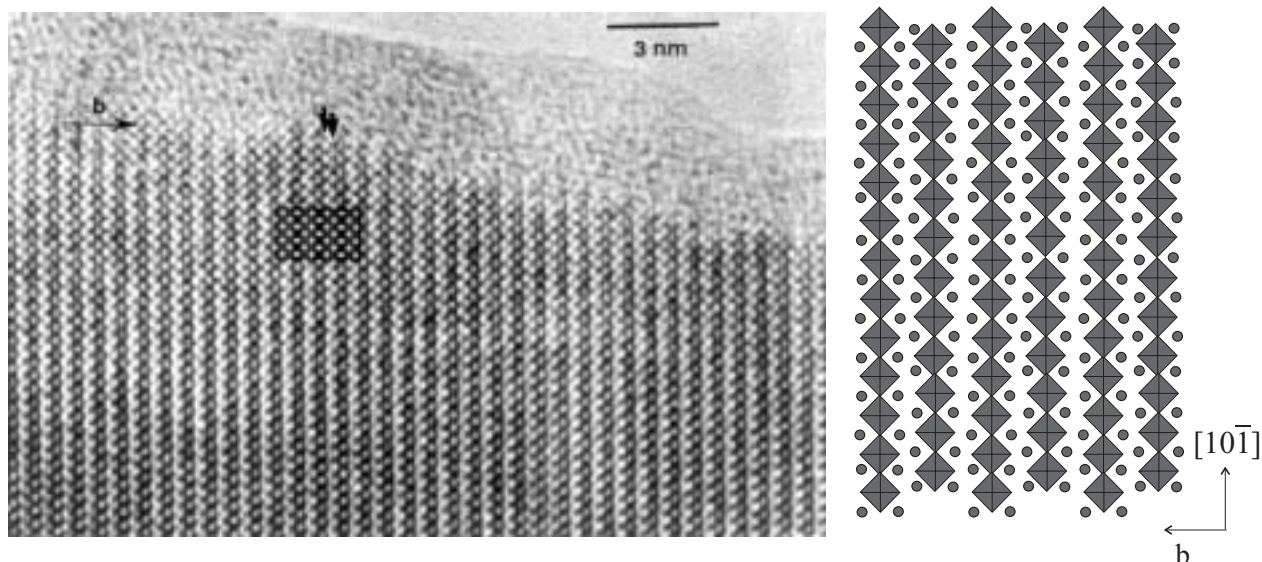


FIG. 4.24 – Image HREM $[101]$ du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$, à droite schéma de la structure, les cercles représentent les atomes de Ca, Pr et les carrés les octaèdres MnO_6 .

L'étude a révélé un état microstructural très complexe. Par exemple, des réflexions violent les conditions d'existence du groupe Cmca dans certains clichés de diffraction d'axe de zone $[010]$. Les phénomènes de micromaclages présents dans l'échantillon sont inévitables du fait des proches valeurs des paramètres a et c comme dans le composé Ca_2MnO_4 .

Le long de certaines directions, des traînées diffuses apparaissent (figure 4.25). Ces traînées diffuses, peuvent être attribuées à des phénomènes de désordre tels que des déformations locales ou à des défauts liés à l'oxygène.

Un second type de défauts est observé dans le cas du composé synthétisé à 1550°C , qui peut aussi contribuer à l'apparition des traînées diffuses le long de l'axe \mathbf{b}^* . Ces défauts sont constants en épaisseur de quelques dizaines d'angstroms et ont une longueur de quelques nanomètres le long de la direction \mathbf{b} (figure 4.26). Autour de ces défauts,

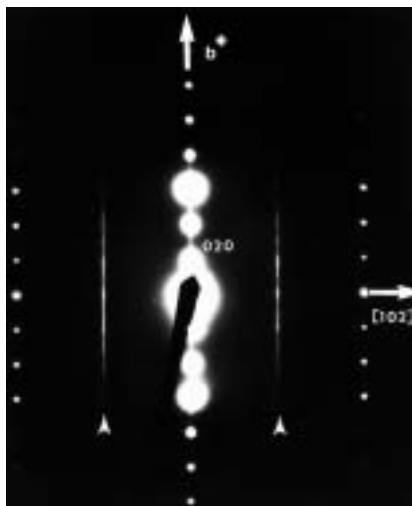


FIG. 4.25 – Cliché de diffraction d'axe de zone $[\sqrt{2}01]$ du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à température ambiante.

on observe de petites régions présentant un contraste très perturbé. Sur l'image haute résolution selon l'axe de zone $[101]$, les doubles couches de points clairs sont associées aux doubles couches $[\text{AO}]_\infty$, les points moins clairs sont associés aux couches $[\text{MnO}_2]_\infty$. L'empilement régulier des cations le long de l'axe \mathbf{b} est $\dots \text{Mn-AA-Mn-AA-Mn-AA-Mn-AA-Mn} \dots$. Dans les défauts, cet empilement devient $\dots \text{Mn-AA-Mn-A-Mn-A-Mn-A-Mn-AA-Mn} \dots$. Ce défaut peut être décrit par la formation des couches pérovskites dans la matrice $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$. L'épaisseur de ces couches d'octaèdres est de quatre couches le long de l'axe \mathbf{b} , soit 12 \AA , ce qui correspond à la périodicité $\mathbf{b}/2$ du membre $n = 4$ des séries de Ruddlesden-Popper $(\text{Ln}, \text{Ca})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$. La périodicité de la matrice $n = 1$ est égale à $\approx 12 \text{ \AA}$, ce qui permet une connexion des différentes couches le long de cet axe. Au voisinage de ces défauts, une déformation locale de la maille est observée. Sur la figure 4.26, une déformation monoclinique est observée (définie par l'angle γ).

Ce type de défauts est fréquent, mais il est intéressant de noter que ces défauts perturbent peu la matrice. Dans le cas de l'échantillon synthétisé à 1350°C , on observe le même type de défauts beaucoup plus rares. Il nous a donc paru intéressant d'étudier les propriétés physiques de ces oxydes afin d'observer l'influence de ces défauts sur ces propriétés.

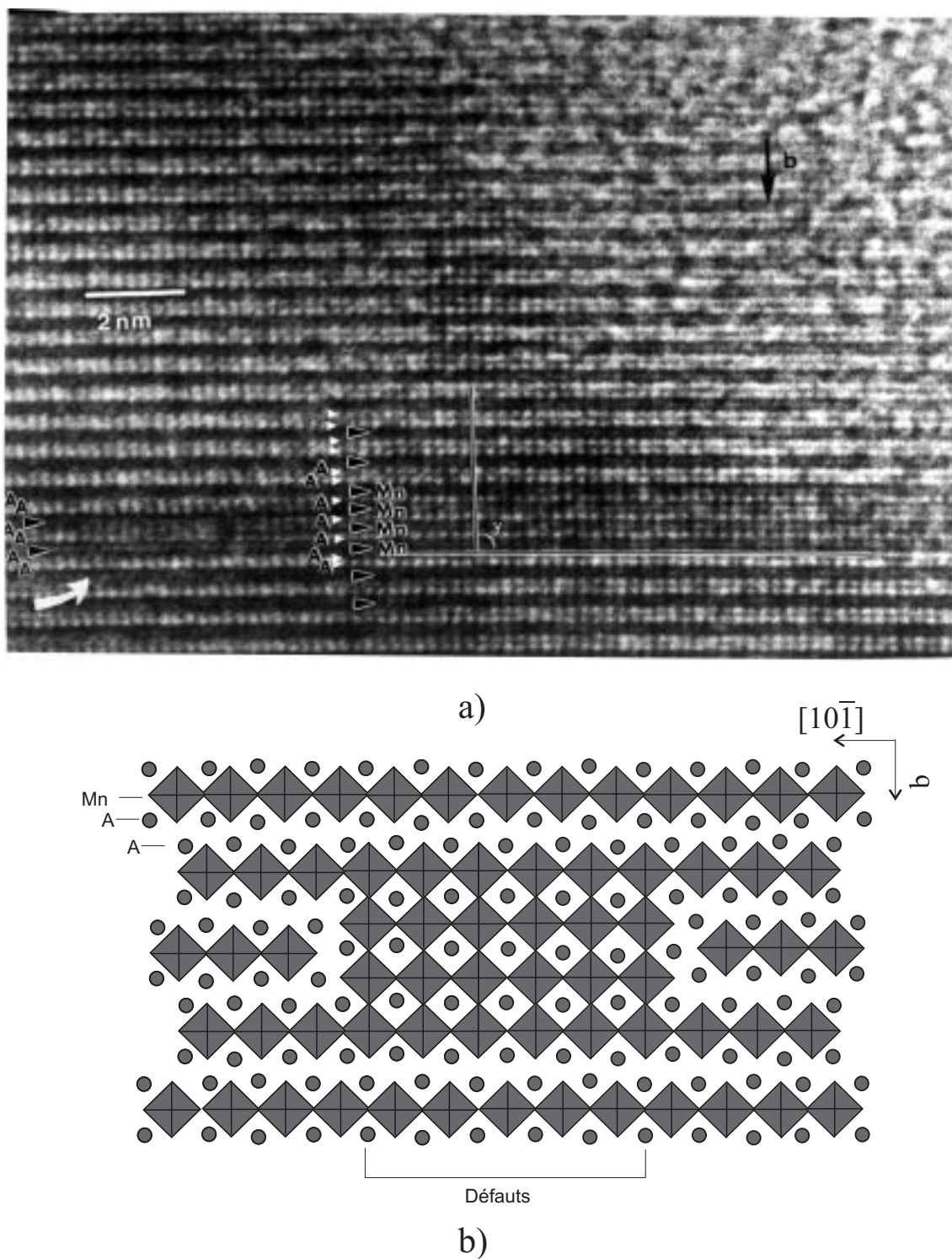


FIG. 4.26 – a) Image HREM $[10\bar{1}]$ présentant un défaut du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$, b) schéma de la structure avec à gauche et à droite la séquence d'empilement régulier et au milieu la représentation du défaut.

Propriétés magnétiques

La courbe d'aimantation de l'échantillon synthétisé à 1550°C montre un maximum à $T_{CO} = 275\text{K}$ qui est associé à un changement des fluctuations magnétiques vers un état anti-ferromagnétique (insert figure 4.27). Les courbes de résistivité montrent un changement de pente aux environs de 275K . Les valeurs de résistivité augmentent quand la température diminue, indiquant une localisation des charges. Aux environs de 130K , on observe un autre changement de pente. L'enregistrement des courbes en température descendante et montante montre un hystérésis. Cet hystérésis est attribué à une transition structurale observée en diffraction des neutrons menant à l'existence de la séparation de phases. L'étude de l'échantillon synthétisé à 1350°C montre le même comportement (figure 4.27). En effet, la température d'ordre de charges vaut environ 275K sur la courbe de résistivité, un deuxième changement de pente apparaît aux environs de 110K correspondant au changement structural. On observe aussi un hystérésis en température. Les courbes sans champ et sous champ (7T) ont été effectuées et sont présentées sur les deux figures, mais aucune différence n'est observable indiquant l'absence de magnétorésistance.

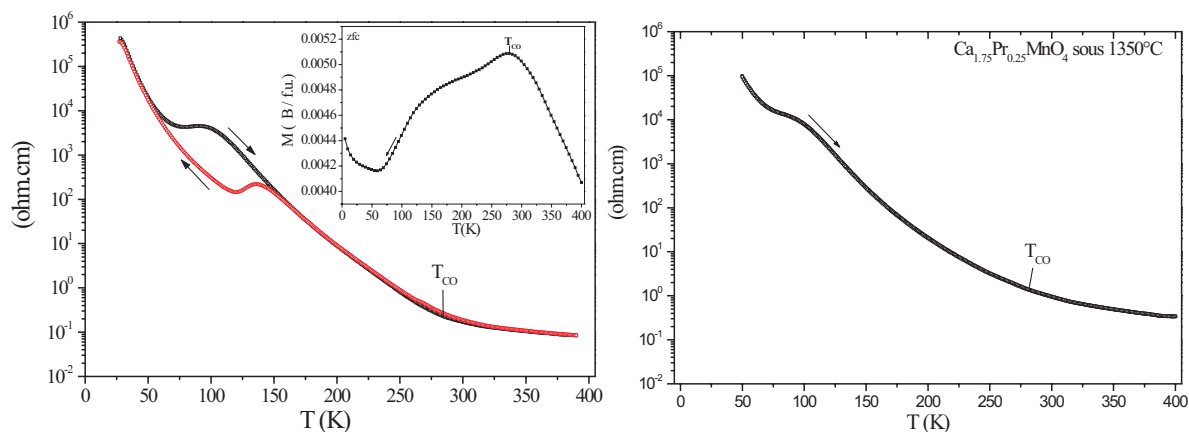


FIG. 4.27 – Evolution de la résistivité en fonction de la température et en insert de l'aimantation en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$, à gauche synthétisé à 1550°C et à droite à 1350°C .

Ces deux composés présentent le même comportement magnétique et de transport,

la présence des défauts n'influe donc pas ou peu sur les propriétés. Ce phénomène a été confirmé avec l'étude en diffraction de neutrons qui a montré que pour ces deux composés aucune différence notable n'est observable. En effet, les diagrammes de diffraction montrent les mêmes largeurs de raies et la même évolution en température. Les résultats des calculs sont présentés pour le composé synthétisé à 1550°C.

Diffraction de neutrons à 300K et 10K

Le diagramme de diffraction de neutrons du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à 300K enregistré de 6° à 125.7° sur le diffractomètre 3T2 a été affiné avec le groupe d'espace Cmca. Le résultat d'affinement obtenu à partir du diagramme montre un fort facteur d'agitation thermique de l'atome d'oxygène équatorial dans les couches (MnO_2) ($B = 1.45(3) \text{ \AA}^2$). Les facteurs d'accord de l'affinement obtenus sont $R_p = 14.5\%$, $R_{wp} = 14\%$, $R_{Bnuc} = 6.31\%$ et $\chi^2 = 18.2$. L'introduction de lacunes sur le site des oxygènes a été testée mais n'a pas permis d'améliorer l'affinement. En effet, le taux d'occupation affiné de l'oxygène apical est de 1.018(5) et celui de l'oxygène équatorial de 1.016(5). Nous avons donc choisi de laisser les taux d'occupation fixes et égaux à 1. Afin de comprendre la signification de ces facteurs élevés, nous avons choisi d'utiliser un facteur d'agitation thermique anisotrope. Au terme de l'affinement, les paramètres d'agitation thermique anisotrope pour l'oxygène équatorial sont importants dans le plan (a, c), ce qui traduit un fort déplacement dans ce plan, ou un désordre anionique. Le B_{eq} vaut alors 1.38 \AA^2 . L'affinement de ces paramètres conduit à une légère amélioration de l'affinement ($R_p = 13.5\%$, $R_{wp} = 13.2\%$, $R_{Bnuc} = 5.41\%$ et $\chi^2 = 16.2$). Pourtant, ces valeurs de facteur de reliabilité restent assez élevées. De plus, sur le diagramme obtenu après cet affinement, on observe des problèmes de largeur de raies à grands angles (figures 4.28a et b). Nous avons précédemment montré en microscopie électronique que cet échantillon présente des défauts. Comme dans le composé Ca_2MnO_4 , les élargissements des réflexions dus aux défauts ont une dépendance angulaire, c'est-à-dire qu'ils sont fonction des hkl. Nous avons donc utilisé un modèle permettant de prendre en compte ces microcontraintes anisotropes pour une symétrie orthorhombique [159]. Ce phénomène a déjà été observé dans le composé $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{1.01}\text{NiO}_4$ [160].

L'utilisation de ce modèle de microcontraintes a nettement amélioré l'affinement (fi-

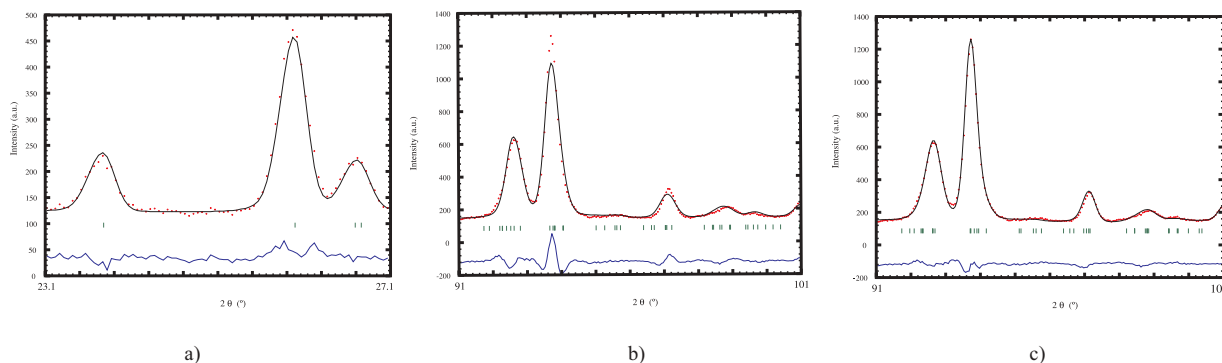


FIG. 4.28 – *Comparaison des diagrammes de diffraction affinés sans le modèle de microcontraintes à bas angles a) et à grands angles b), et avec le modèle de microcontraintes à grands angles c) du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à température ambiante dans le groupe d'espace $Cmca$ ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).*

gure 4.28c) : $R_p = 8.97\%$, $R_{wp} = 8.82\%$, $R_{Bnuc} = 3.18\%$ et $\chi^2 = 7.24$. Les paramètres de maille obtenus sont $a = 5.3017(3) \text{ \AA}$, $b = 11.8926(2) \text{ \AA}$ et $c = 5.2991(3) \text{ \AA}$. Le diagramme de diffraction affiné est présenté figure 4.29. On constate sur ce diagramme que deux raies ne sont pas indexées (notées \star sur la figure 4.29). Afin de prendre en compte ces deux réflexions nous avons testé différents modèles. L'affinement avec le groupe d'espace $I4_1/acd$ comme dans le composé Ca_2MnO_4 a été réalisé, mais ce doublement de maille ne prend pas en compte ces deux raies. Nous avons pris en compte les impuretés telles que l'oxyde de calcium, dont les raies caractéristiques se trouvent non loin de ces deux réflexions, et l'oxyde de manganèse. Mais aucune de ces deux impuretés ne correspond. D'autres tests ont été effectués mais n'ont pas permis d'identifier ces pics qui n'évoluent pas en température (comme le montre la comparaison des diagrammes). En microscopie électronique, nous avons cherché cette impureté par analyse EDS et par diffraction électronique. L'analyse d'une cinquantaine de cristaux ne nous a pas permis de la trouver. Lors des affinements de diagrammes, nous avons conservé ces raies d'impureté.

Les positions atomiques, les angles Mn-O-Mn et les distances Mn-O obtenus à température ambiante, sont résumés dans les tableaux 4.5 et 4.6. Les octaèdres MnO_6 sont légèrement allongés le long de l'axe **b**. En effet, la distance Mn-O_{ap} (1.94 \AA) est plus longue que la distance Mn-O_{eq} (1.85 \AA). L'angle $\text{Mn-O}_{eq}\text{-Mn}$ dans le plan de base est proche de 180° impliquant l'absence de rotation des octaèdres MnO_6 .

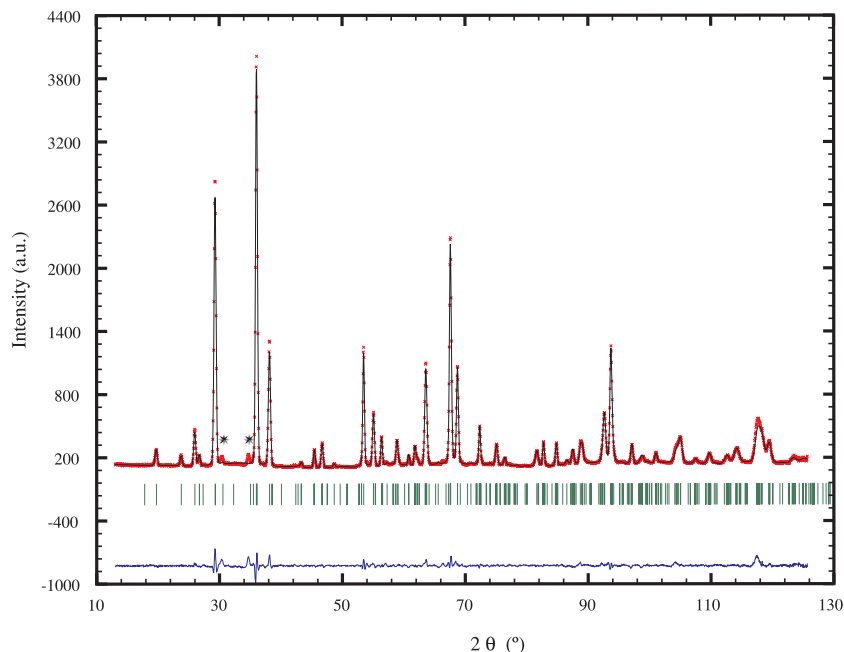


FIG. 4.29 – Diagramme de diffraction affiné du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à température ambiante dans le groupe d'espace Cmca , (*) représentent les deux raies d'impureté observées ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

Une étude structurale de l'échantillon à 10K a été réalisée. Le diagramme de diffraction neutronique a été enregistré sur le diffractomètre 3T2. L'étude de ce diagramme de diffraction haute résolution montre la coexistence de deux phases nucléaires de groupes d'espace Cmca (comme à température ambiante) et C2/c . Les proportions relatives affinées sont respectivement de 42(1)% et 58(1)%. Les deux structures sont très proches (figure 4.30). L'origine de la maille de C2/c est décalée de $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ par rapport à celle de Cmca . La principale différence entre les deux structures se situe sur l'angle β entre \mathbf{a} et \mathbf{c} . Dans la structure C2/c , les positions d'oxygène (O1_{eq} et O2_{eq}) dans le plan équatorial de l'octaèdre MnO_6 sont éclatées sur 2 sites équiprobables, d'après l'affinement. C'est pourquoi l'occupation de chaque site est contrainte à $\frac{1}{2}$ (les deux sites O1_{eq} et O2_{eq} ne peuvent pas être occupés simultanément par un atome d'oxygène). Il en résulte donc un désordre de positions. L'utilisation de ce groupe d'espace C2/c permet, avec la répartition statistique $\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$ de l'oxygène sur ces deux positions, d'obtenir des facteurs d'agitation thermique peu élevés. Les autres atomes de la maille (Ca , Pr , Mn et O_{ap}) se situent en même position que dans la structure Cmca . Pour affiner ce diagramme, nous avons utilisé

G.E. : Cmca (N°64)			T = 300K		
a = 5.3017(3) Å b = 11.8926(2) Å c = 5.2991(3) Å			V = 334.12(3) Å ³		
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)
Pr	8f	0	0.3562(1)	0.0041(7)	0.70(2)
Ca	8f	0	0.3562(1)	0.0041(7)	0.70(2)
Mn	4a	0	0	0	0.25(3)
O _{apical}	8f	0	0.1632(1)	-0.0112(5)	0.78(2)
O _{equatorial}	8e	0.25	0.00046(6)	0.25	1.38
O _{eq} β anisotropes (Å ²) / U en (Å ²)					
β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
0.009(3)	0.002(1)	0.016(3)	0	-0.0078(5)	0
U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
0.006	0.014	0.034	0	-0.005	0

TAB. 4.5 – Paramètres structuraux de $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ issus de l'affinement structural à 300K.

Manganèse-Oxygène coordinence VI	
Mn-O _{apical} × 2	1.942(1) Å
Mn-O _{equatorial} × 4	1.8540(1) Å
Mn-O _{equatorial} -Mn	179.673(1)°

TAB. 4.6 – Distances interatomiques Mn-O (Å) et angles Mn-O-Mn (°) du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à 300K.

le même modèle qu'à température ambiante pour prendre en compte les microcontraintes observées. Le diagramme de diffraction affiné à 10K est présenté figure 4.31.

La partie du diagramme à bas angles (de 6° à 18°) n'a pas été utilisée lors de l'affinement. En effet, de faibles raies supplémentaires y ont été observées correspondant à une phase antiferromagnétique. Nous avons déterminé la maille magnétique de cette phase mais malheureusement malgré de nombreux essais nous n'avons pas réussi à déterminer pour le moment un modèle de structure magnétique donnant des facteurs acceptables. Comme dans le cas du composé Ca_2MnO_4 , il est nécessaire d'introduire deux vecteurs de

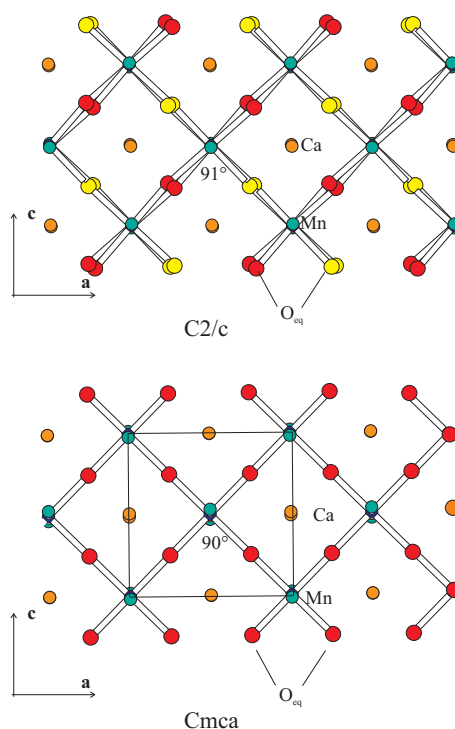


FIG. 4.30 – Description des structures $C2/c$ (en haut) et $Cmca$ (en bas) observées à basse température.

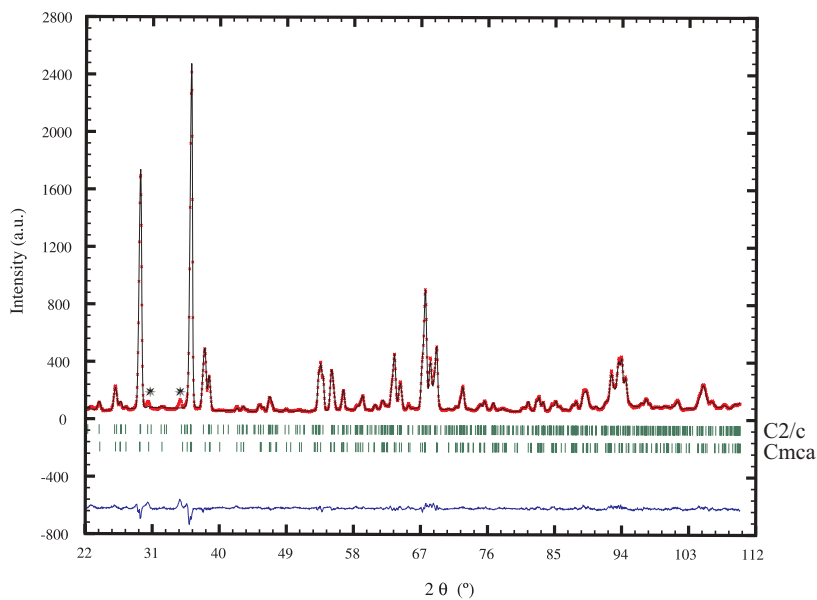


FIG. 4.31 – Diagramme de diffraction de neutrons expérimental, calculé et différence du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à 10K , (*) représentent les deux raies d'impureté observées ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

propagation pour indexer ces raies magnétiques, $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Les raies magnétiques observées possèdent une largeur anormale ce qui a apporté une difficulté supplémentaire dans la résolution de la structure magnétique. Donc pour pouvoir affiner correctement le diagramme à 10K, nous n'avons pas pris ces réflexions en compte dans l'affinement.

G.E. : C2/c (N°15)				T = 10K		
a = 5.2858(3) Å b = 11.8643(3) Å c = 5.2990(3) Å $\beta = 91.12(1)^\circ$ V = 332.25(3) Å ³						
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)	occ.
Pr	8f	0.2517 (1)	0.6061 (2)	-0.002 (1)	0.19 (5)	0.125
Ca	8f	0.2517 (1)	0.6061 (2)	-0.002 (1)	0.19 (5)	0.875
Mn	4c	0.25	0.25	0	0.07 (4)	1
O_{apical}	8f	0.249(1)	0.4134(2)	0.0212 (7)	0.26 (4)	1
$O1_{equatorial}$	8f	0.480(4)	0.244(4)	0.264(3)	0.38 (1)	$\frac{1}{2}$
$O2_{equatorial}$	8f	0.013(5)	0.244(4)	0.253(3)	0.49 (1)	$\frac{1}{2}$

TAB. 4.7 – Paramètres de positions atomiques de la phase monoclinique (C2/c) du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à 10K obtenus après affinement Rietveld.

G.E. : Cmca (N°64)			T = 10K			
a = 5.3076(2) Å b = 11.8166(3) Å c = 5.3169(3) Å V = 333.46(4) Å ³						
Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)	
Pr	8f	0	0.3565(3)	0.0043(9)	0.36(6)	
Ca	8f	0	0.3565(3)	0.0043(9)	0.36(6)	
Mn	4a	0	0	0	0.51(8)	
O_{apical}	8f	0	0.1641(2)	-0.025(1)	0.38(6)	
$O_{equatorial}$	8e	0.25	0.0080(4)	0.25	0.46(6)	

TAB. 4.8 – Paramètres de positions atomiques à 10K de la phase Cmca de $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ issus de l'affinement structural.

	structure C2/c	structure Cmca
Mn-O _{apical}	1.942(2) Å × 2	1.944(3) Å × 2
Mn-O1 _{equatorial}	1.877(2) Å	1.8806(2) Å × 4
Mn-O1 _{equatorial}	1.839(2) Å	
Mn-O2 _{equatorial}	1.932(2) Å	
Mn-O2 _{equatorial}	1.851(2) Å	
Mn-O1 _{equatorial} -Mn	170.97(8)°	174.19(1)°
Mn-O2 _{equatorial} -Mn	174.36(2)°	

TAB. 4.9 – Distances interatomiques Mn-O (Å) et angles Mn-O-Mn (°) dans le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à 10K.

Les paramètres de maille obtenus pour la phase C2/c sont $a = 5.2858(3)$ Å, $b = 11.8643(3)$ Å, $c = 5.2990(3)$ Å et $\beta = 91.12(1)^\circ$ avec un facteur d'accord $R_{Bnuc} = 3.21\%$. Les paramètres de maille de la structure Cmca sont : $a = 5.3076(2)$ Å, $b = 11.8166(3)$ Å et $c = 5.3169(3)$ Å. Le facteur de Bragg de cette phase est $R_{Bnuc} = 3.36\%$. Les facteurs de reliabilité des profils sont égaux à $R_p = 7.26\%$, $R_{wp} = 8.27\%$, et $\chi^2 = 5.1$.

Les paramètres de positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique de la phase C2/c sont résumés dans le tableau 4.7, ceux de la phase Cmca se trouvent dans le tableau 4.8. Les distances interatomiques et angles de liaisons sont présentés dans le tableau 4.9. Dans la structure Cmca, les octaèdres sont allongés le long de la direction **b** et moins déformés que ceux à température ambiante. L'angle Mn-O_{eq}-Mn observé est plus éloigné de 180° que dans la phase à température ambiante ce qui est lié à la côte y de l'oxygène équatorial.

Dans la structure C2/c, du fait des deux positions équiprobables de l'oxygène dans le plan équatorial, on observe 4 possibilités de distances Mn-O_{eq}. Ainsi l'octaèdre MnO₆ est représenté par quatre distances équatoriales équiprobables. En moyenne, les distances équatoriales sont proches de celle observée dans le groupe d'espace Cmca (≈ 1.88 Å). Les octaèdres sont aussi déformés puisque la valeur de la distance apicale est supérieure à celle de la distance équatoriale. Les paramètres de maille a et c sont légèrement plus grands dans le cas du Cmca tandis que le paramètre b est plus faible. Ainsi les volumes de maille des deux structures sont proches.

En résumé, à température ambiante on observe le groupe d'espace Cmca et à 10K on observe la coexistence de deux phases cristallines (Cmca et C2/c). Deux mailles magnétiques ont été déterminées mais la structure de celles-ci n'ont pas été résolues.

Evolution en fonction de la température

Une étude en température a aussi été effectuée sur ce composé en diffraction de neutrons sur le diffractomètre G4.1 ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$) tous les 5K de 1.5K à 300K sur un domaine angulaire de 8° à 88° avec un pas de 0.1° . L'évolution des diagrammes en fonction de la température est présentée figure 4.32.

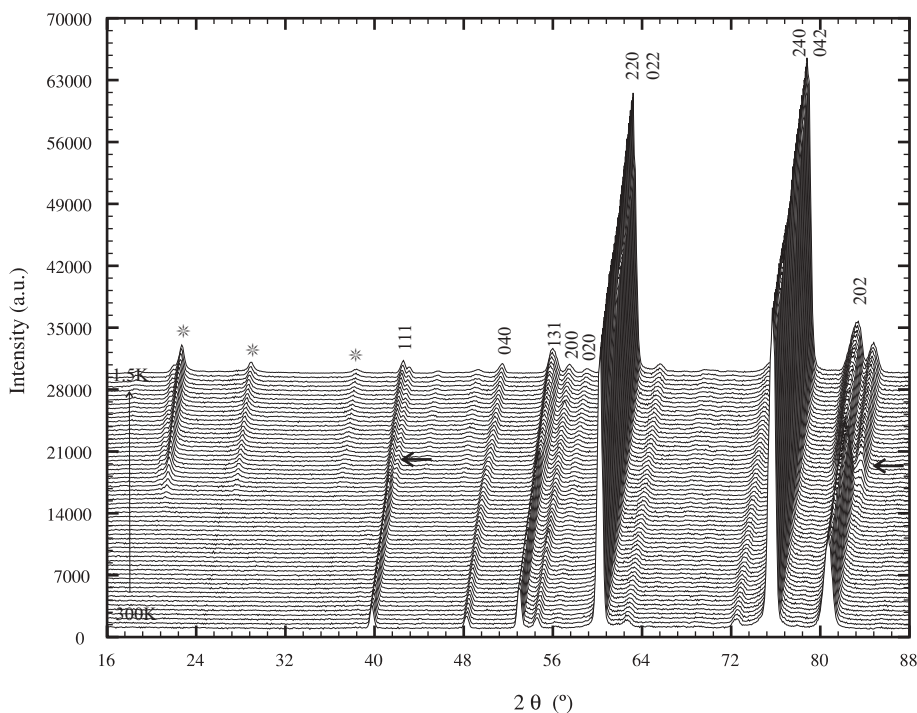


FIG. 4.32 – Evolution des diagrammes de diffraction de neutrons en fonction de la température enregistrés sur le diffractomètre G4.1 du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$, les raies antiferromagnétiques sont notées par des (*), ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).

Cette évolution en température montre une transition structurale comme le suggèrent les deux diagrammes enregistrés sur le diffractomètre 3T2. En effet, lorsque la température diminue, on observe en dessous de 150K un dédoublement de certaines raies (voir les flèches figure 4.32). Ce dédoublement est caractéristique d'une déformation monoclinique,

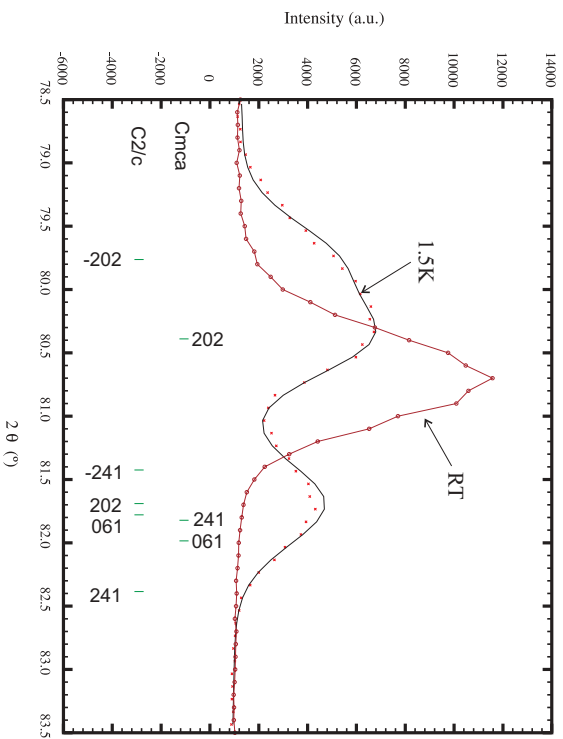


FIG. 4.33 – *Superposition d'une partie du diagramme de diffraction de neutrons à 300K et du diagramme affiné à 1.5K enregistrés sur le diffractomètre G4.1 du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_4$ ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).*

qui est bien présente à 1.5K comme montré sur la figure 4.33, avec la superposition d'une partie du diagramme de diffraction à température ambiante. De plus, on observe une coexistence des deux phases cristallines C2/c et Cmca (comme à température ambiante) sur le diagramme à 1.5K. Cette déformation structurale est associée, en dessous d'environ 150K, à l'apparition de raies supplémentaires à bas angles correspondant à l'apparition d'un état antiferromagnétique. Les deux phases magnétiques déterminées précédemment apparaissent à la même température. La température de Néel a été déterminée en calculant l'évolution en température de l'intensité intégrée du pic magnétique situé à $2\theta = 19^\circ$ sur le diagramme de diffraction enregistré sur G4.1 (figure 4.34), elle vaut $T_N \approx 150\text{K}$. Nous n'avons pas réussi à déterminer la séquence de spins des deux structures magnétiques.

L'évolution des paramètres de maille et du volume de maille des deux structures en fonction de la température est représentée figure 4.35. Dans la phase Cmca, lors de la descente en température, on observe une légère diminution du paramètre b. Et le paramètre d'empilement (c) augmente avec la température tandis que le paramètre a dans le plan de base diminue. Par contre on observe une inversion des paramètres de maille du plan de base (a, c). Cette inversion peut être associée à l'apparition de l'état d'ordre de charges observée en diffraction électronique et en mesures d'aimantation. Ce phénomène

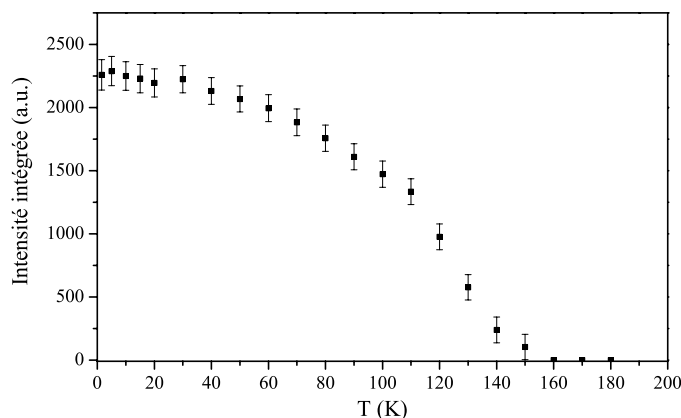


FIG. 4.34 – Evolution thermique de l'intensité intégrée du pic magnétique ($2\theta = 19^\circ$) du diagramme de diffraction de G4.1 du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$.

a déjà été observé dans l'étude du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ où les paramètres de maille a , c s'inversent pour une composition de $x \approx 1.7$, lorsque la phase ordre de charges apparaît à température ambiante [161]. Il est à noter cependant que les paramètres de maille a et c sont très proches. Mais il existe bien une inversion, puisqu'elle est mise en évidence sur ce composé à partir de l'affinement réalisé sur 3T2 et celui réalisé sur G4.1, et à température ambiante quand on étudie la série en fonction de x . Sur les diagrammes de diffraction, l'apparition du dédoublement des pics de Bragg a lieu au même moment que l'apparition des raies antiferromagnétiques à 150K. Lorsque la transition structurale se produit, le paramètre d'empilement de la structure Cmca chute brutalement tandis que les paramètres du plan de base augmentent. Ces paramètres conservent un même écart entre eux de 150K à 1.5K. De 150K à 1.5K, on observe la coexistence de phase orthorhombique Cmca et monoclinique C2/c , et on retrouve à 1.5K les proportions relatives obtenues sur le diffractomètre 3T2.

A 92K, la diffraction électronique met en évidence des réflexions satellites de faible intensité. Ces réflexions supplémentaires sont visibles le long de l'axe \mathbf{c}^* en positions incommensurables. Trois clichés de diffraction selon l'axe de zone $[010]$, $[100]$ et $[110]$ sont présentés sur la figure 4.36.

L'ensemble des réflexions présentes sur les clichés de diffraction peut être indexé à partir de 4 indices entiers $(hklm)$ et du vecteur de modulation $\gamma\mathbf{c}^*$ avec $\gamma \approx 0.28$. La

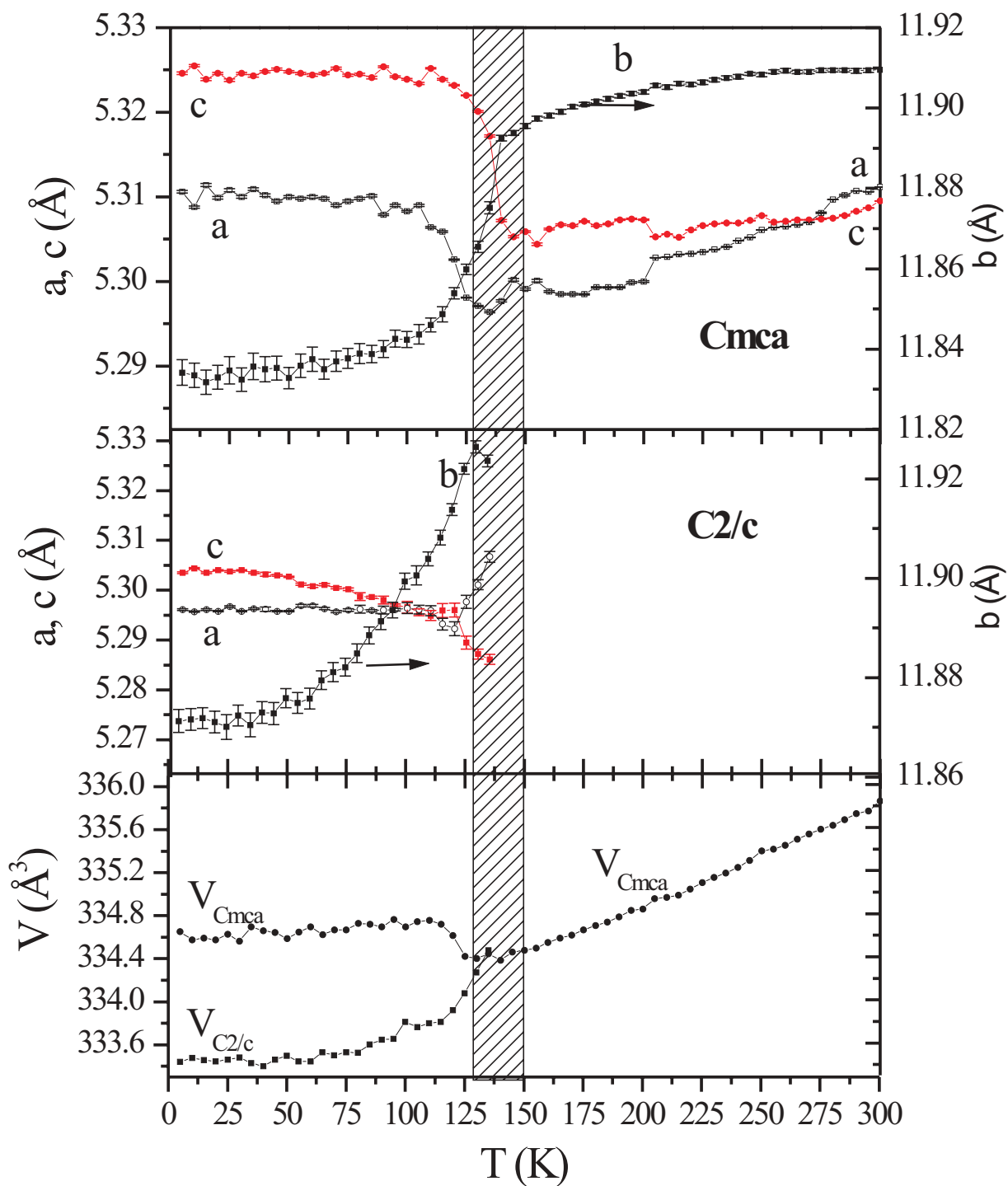


FIG. 4.35 – Evolution des paramètres de maille et du volume de maille des deux structures Cmca et C2/c en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ ($\lambda = 2.4266$ Å).

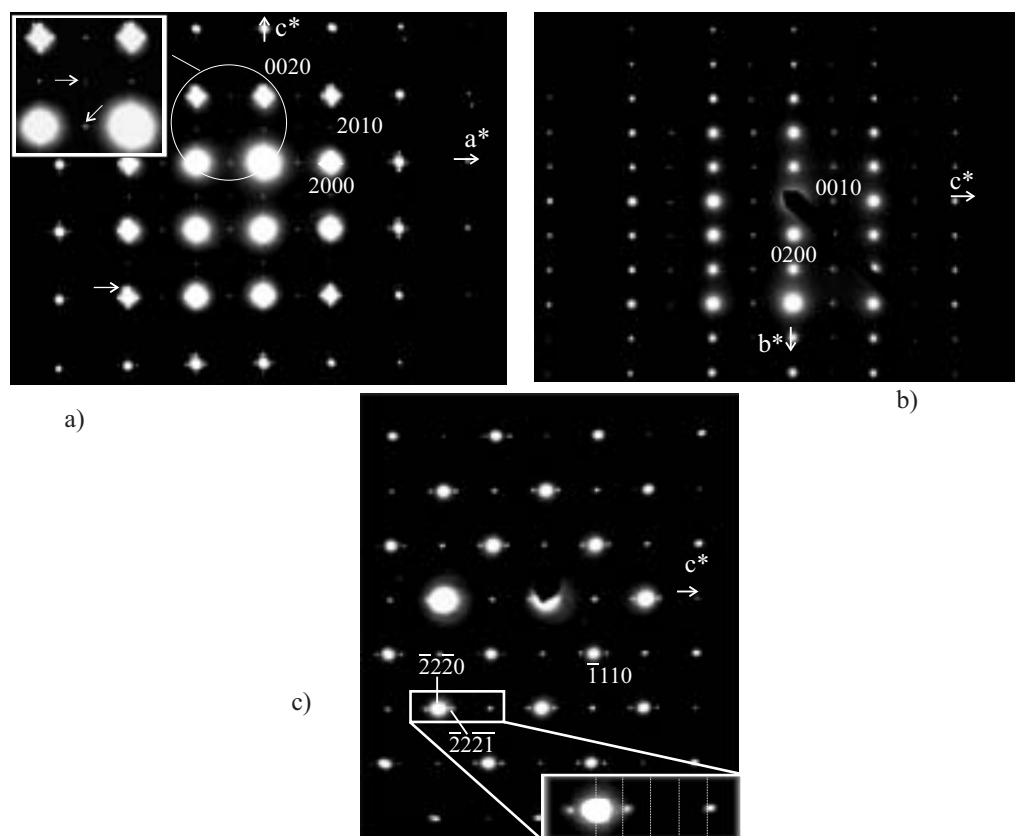


FIG. 4.36 – Clichés de diffraction selon l'axe de zone $[010]$, en insert agrandissement montrant une réflexion satellite autour d'une tache principale ($\gamma = 0.28$) (a), $[100]$ (b) et $[110]$ (c) à 92K pour le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$.

reconstruction du réseau réciproque a permis de trouver les conditions de réflexion basées sur les 4 indices $hklm$. Ces conditions sont $hklm$: $h + k = 2n$ quels que soient l et m , $hk0$: $h = 2n$ ($k = 2n$) et $0klm$: $l = 2n$ ($k = 2n$) et $m = 2n$. Ces conditions d'existence sont compatibles avec le supergroupe d'espace $\text{Cmca}(00\gamma)(s00)$, le miroir $\frac{m}{s}$ correspond à un miroir d'antiphase agissant sur la modulation. Par contre des réflexions d'intensité faible, sont observées sur le cliché d'axe de zone $[010]$. Elles sont signalées par des flèches blanches sur la figure 4.36. Ces réflexions violent le centrage C et mettent en évidence un mode de réseau P. Ce phénomène peut être relié à l'étude par diffraction des neutrons qui a montré l'existence de deux sites équiprobables pour l'oxygène équatorial. Dans certaines mailles du cristal, de faibles déplacements de l'oxygène par rapport à ces deux sites pourraient entraîner une baisse locale de la symétrie. Il est à noter que les autres atomes occupent des positions classiques pour ce type de structure dans la symétrie $\text{C2}/c$. C'est pourquoi

le diagramme de diffraction présente un jeu de réflexions intenses, montrant un type de réseau C et des réflexions faibles de type P, traduisant le désordre de cet oxygène équatorial.

L'image moyenne résolution prise à 92K (figure 4.37) montre un système de franges alternées claires et foncées bien établi sur tout le cristal. Ces franges sont espacées d'environ 22 \AA ($\approx 4a_p\sqrt{2}$). Des variations locales de la périodicité sont observées, et corrélées à des variations du vecteur de modulation incommensurable. Sur la figure 4.37, les traits blancs indiquent un phénomène de discommensuration. Dans certaines zones de ce cristal, on observe aussi des domaines à 90° . Ces observations sont en accord avec la formation de domaines observés à température ambiante.

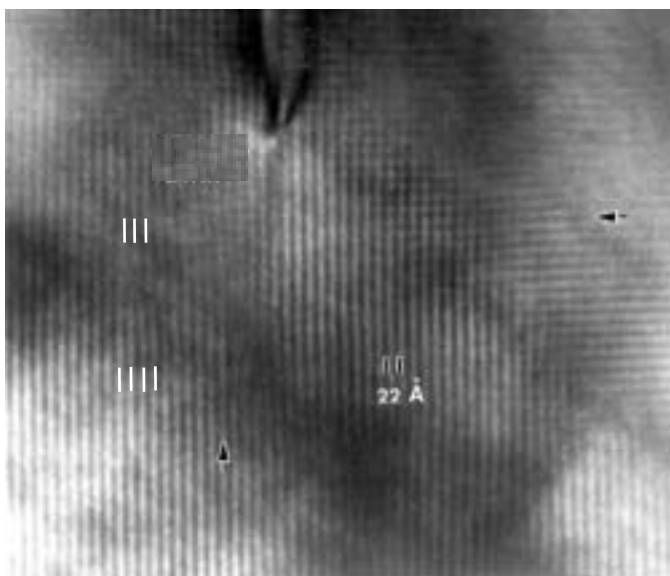


FIG. 4.37 – Image $[010]$ moyenne résolution à 92K du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$.

L'amplitude du vecteur de modulation peut être corrélée au taux de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ et donc au phénomène d'ordre de charges comme observé dans le composé $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [25]. En effet, le taux de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ est égal à 1 : 1 dans ce composé, ce qui correspond à un arrangement ordonné 1 : 1 des octaèdres $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ et $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$ qui s'effectue en file le long de la direction $[001]$. Dans le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$, le taux de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ est égal à 1 : 3, ce qui suggère un arrangement 1 : 3 des octaèdres. Cependant, on observe une légère déviation du vecteur de modulation ($\mathbf{q} = 0.28\mathbf{c}^*$) par rapport à la valeur théorique de $\gamma = 0.25$. Ce phénomène peut être dû à une variation locale de la composition nominale de

la matrice, corrélée à l'existence des défauts. L'insertion de couches pérovskites contraint les couches de type NaCl et ainsi modifie la structure modulée.

L'évolution du vecteur de modulation \mathbf{q} en fonction de la température est présentée figure 4.38. De 92K à 275K, un plateau correspondant à la valeur de $\gamma = 0.28$ est observé. Au dessus de cette température, l'intensité des satellites diminue brutalement et devient non mesurable pour disparaître totalement. Cette température de 275K est en accord avec celle déterminée sur les courbes de transport et magnétiques.

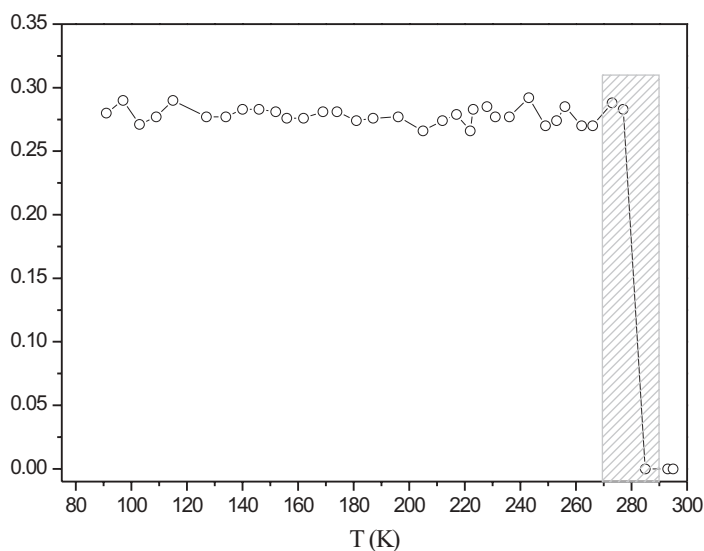


FIG. 4.38 – Evolution du vecteur de modulation $q = \gamma c^*$ en fonction de la température dans le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$.

Conclusion

La structure du composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$ à température ambiante montre en plus de nombreux domaines à 90° et des nombreuses microcontraintes dues à des défauts, un fort désordre de l'oxygène dans les plans équatoriaux. A 10K, le désordre est moins important et peut être modélisé avec un groupe d'espace $\text{C2}/c$ en structure moyenne en éclatant légèrement le site de l'oxygène. En microscopie électronique, des réflexions violent les conditions du centrage C donnant une symétrie apparente P. Localement, les oxygènes se

placent sur une position qui engendre une symétrie de type P. Des réflexions satellites sont présentes sur les clichés de diffraction électronique, caractéristiques d'un état d'ordre de charges, elles deviennent diffuses vers 275K. Cette température de transition d'ordre de charges est en accord avec les mesures de magnétiques et électriques. Cependant, aucune réflexion supplémentaire caractéristique de cet état n'a pu être observée en diffraction des neutrons. Cette étude a montré la grande complexité de ce composé. D'un point de vue structural, il a été montré un désordre sur l'oxygène équatorial et la présence de nombreuses microcontraintes. Et d'un point de vue magnétique, on a pu montrer l'influence de la bidimensionnalité, sur les mesures de propriétés physiques et sur les raies de diffraction. Enfin, l'existence de l'état d'ordre de charges a été mis en évidence dans ce type de composé de la famille $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$.

4.3.3 L'étude de l'ordre de charges dans le système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ($x = 1.66, 1.6$ et 1.5)

Comme nous l'avons vu au paragraphe "Le diagramme $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ", les trois composés $x = 1.66, 1.6$ et 1.5 de groupe d'espace Cmca présentent de l'ordre de charges à température ambiante. Afin d'observer l'évolution en température de l'ordre de charges, ces échantillons ont été refroidis à 92K puis réchauffés à température ambiante et dans un deuxième temps ils ont été chauffés jusqu'à 450K. Ces différentes études ont montré la présence d'une structure modulée incommensurable avec les paramètres de maille $a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 12 \text{ \AA}$ et $c \approx a_p\sqrt{2}$. L'amplitude du vecteur de modulation \mathbf{q} , $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^*$, diminue quand x augmente (tableau 4.10). Les températures de transition d'ordre de charges sont résumées dans le tableau 4.10.

x	2	1.75	1.66	1.6	1.5
γ à 92K	\emptyset	0.28	0.38	0.375	0.43
T_{CO} (K)	\emptyset	275	330	340	310

TAB. 4.10 – Amplitude du vecteur de modulation \mathbf{q} à 92K et température de transition d'ordre de charges en fonction de la composition x du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ à partir de la diffraction électronique.

Les clichés de diffraction sont complexes, comme il a été observé dans le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$. Sur le cliché [010] du composé $x = 1.66$ (figure 4.39a), on observe les réflexions intenses du groupe d'espace Cmca entourées de réflexions satellites le long de l'axe \mathbf{c}^* . Ces réflexions peuvent être indexées dans le groupe d'espace $\text{Cmca}(00\gamma)(s00)$ avec les 4 indices $hklm$ avec les conditions d'existence $0klm$: $k = 2n$ et $m = 2n$ (sur la figure 4.39b). Sur ce cliché, on observe d'autres réflexions qui violent la symétrie C . La reconstruction du réseau réciproque a révélé une symétrie plus basse de mode de réseau P (flèches indiquant les réflexions 2010 et 1010 sur la figure 4.39a). L'intensité de ces réflexions varie en fonction des cristallites. Ces réflexions ne sont pas associées à l'ordre de charges, aucune réflexion satellite n'est présente autour des réflexions qui violent la symétrie C . Lorsque la température augmente à $T \approx 250\text{K}$, l'intensité des réflexions associées à la structure de mode de réseau P diminue et les taches disparaissent (figure 4.39c). Cependant, l'apparition de cette phase ne semble pas être corrélée à l'état d'ordre de charges, puisque la température de transition ne correspond pas à la température de transition d'ordre de charges. Afin de voir si on peut relier cette transition (d'un mode de réseau C à un mode de réseau P) avec un déplacement de l'oxygène équatorial comme observé dans le composé du $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$, il serait intéressant de réaliser une étude en température par diffraction de neutrons.

Quand la température augmente, l'intensité des satellites commence à diminuer vers 300K , et s'annule totalement à $T_{CO} \approx 330\text{K}$. Cette température correspond aux valeurs obtenues à partir des mesures de résistivité et d'aimantation en fonction de la température. Au dessus de cette température de transition, la reconstruction du réseau réciproque a mis en évidence le groupe d'espace Cmca , comme observé pour le composé $\text{Pr}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnO}_4$.

L'étude en microscopie haute résolution a permis de confirmer l'empilement des couches d'une structure type $n = 1$ des phases de Ruddlesden-Popper, le long de l'axe \mathbf{b} avec des images de direction [100]. Ces orientations ne donnent aucune information sur l'état d'ordre de charges, en accord avec les conditions observées en diffraction électronique sont $0klm$: $k = 2n$ et $m = 2n$. Toutes les images observées le long de l'axe \mathbf{b} montrent un système de franges bien établi. L'étude réalisée sur l'échantillon $x = 1.66$ a montré que la modulation n'est pas stable très longtemps sous le faisceau d'électrons, contrairement à l'échantillon $x = 1.5$. Les taches de surstructure disparaissent au bout d'un certain temps

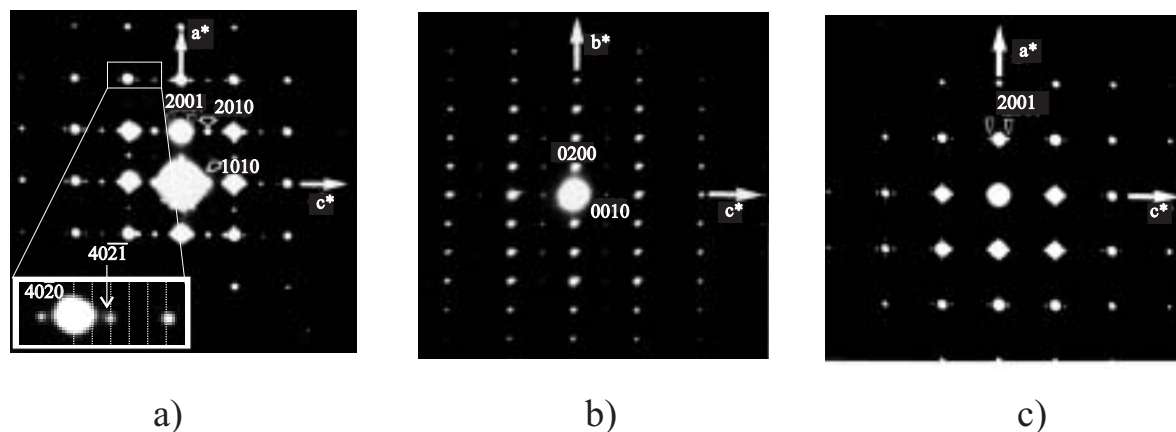


FIG. 4.39 – Clichés de diffraction selon l'axe de zone $[010]$ à 92K , en insert agrandissement montrant une réflexion satellite autour d'une tache principale ($\gamma = 0.38$) (a), $[100]$ à 92K (b) et $[010]$ à 250K (c) du composé $\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{1.66}\text{MnO}_4$.

sous le faisceau pour revenir à une structure de type Cmca non modulée. L'image haute résolution $[010]$ (figure 4.40) pour le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$ enregistrée à température ambiante montre clairement une structure modulée à caractère incommensurable avec des domaines orientés à 90° . Le plan de macle est dirigé selon l'axe $[101]$ de la maille orthorhombique de type C. Les zones de fortes densité électronique apparaissent en noir, correspondant aux positions des cations.

La modulation résulte en un contraste formant des doubles couches le long de l'axe \mathbf{c} , en accord avec la modulation $\mathbf{q} \approx 0.5\mathbf{c}^*$. Mais la séquence d'alternance des franges n'est pas régulière comme pour les pérovskites de type $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ où $\gamma = \frac{1}{2}$ [119, 162]. En effet, dans chaque double rangée, les points adjacents ont une intensité égale suivant \mathbf{a} mais les couches successives ont une intensité différente suivant \mathbf{c} . La séquence de couches peut être décrite par différents blocs. Le premier bloc constitué de deux doubles couches de points clairs correspond à un doublement de la maille $a \approx 2a_p\sqrt{2} \approx 10.6 \text{ \AA}$ (flèches noires sur la figure 4.41). Le second bloc constitué de doubles couches de points clairs ou moins clairs correspond à $a \approx a_p\sqrt{2} \approx 5.3 \text{ \AA}$. Ces alternances de deux blocs différents sont représentées figure 4.41. Dans certaines parties du cristal, on observe le contraste typique de la structure ordonnée $1 : 1$ avec une périodicité de deux fois une double couche $(1 + 1)$, en accord avec le vecteur de modulation $\mathbf{q} = 0.5 \mathbf{c}^*$. Dans d'autres parties du cristal, on observe une périodicité de $1 + 2$ correspondant à une double couche alternant

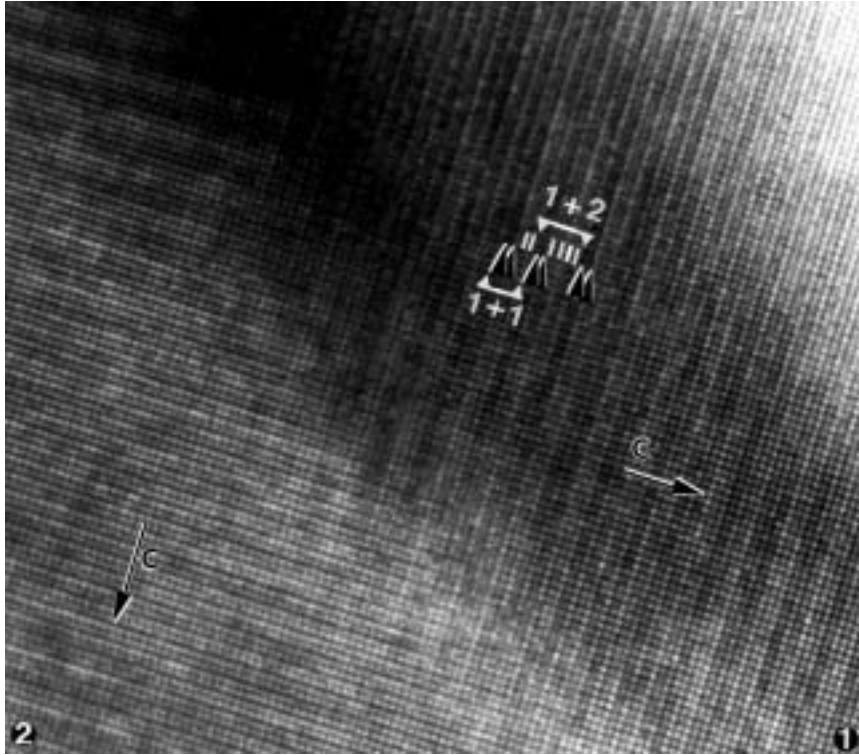


FIG. 4.40 – Image de microscopie haute résolution orientée selon $[010]$ du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$ à 300K .

avec deux doubles couches en accord avec la valeur $\gamma = 0.33$. La combinaison de ces deux modèles d'ordre de charges à plus ou moins longue distance permet d'obtenir la valeur de \mathbf{q} incommensurable observée sur les clichés de diffraction électronique ($\mathbf{q} = 0.45\mathbf{c}^*$) (figure 4.42a et 4.42b).

L'image haute résolution $[010]$ correspond à la projection de deux couches pérovskites bidimensionnelles décalées l'une par rapport à l'autre. Chaque couche est formée de rangées ordonnées d'octaèdres Mn^{3+} ou Mn^{4+} selon l'axe \mathbf{a} possédant un contraste particulier, juxtaposée selon la direction \mathbf{c} . L'image $[010]$ (figure 4.41) présente des contrastes ordonnés $(1 + 1)$ ou $(1 + 2)$. Ce résultat suggère que les couches d'octaèdres sont construites par deux couches successives d'octaèdres de même nature.

L'étude en microscopie haute résolution a permis de montrer que l'ordre de charges est établi selon une alternance de doubles couches de Mn^{3+} et de doubles couches de Mn^{4+} (figure 4.42). Ce modèle valable pour le composé $x = 1.5$ à température ambiante reste à vérifier pour les autres composés ($x = 1.66, 1.6\dots$). De plus, lorsque la transition

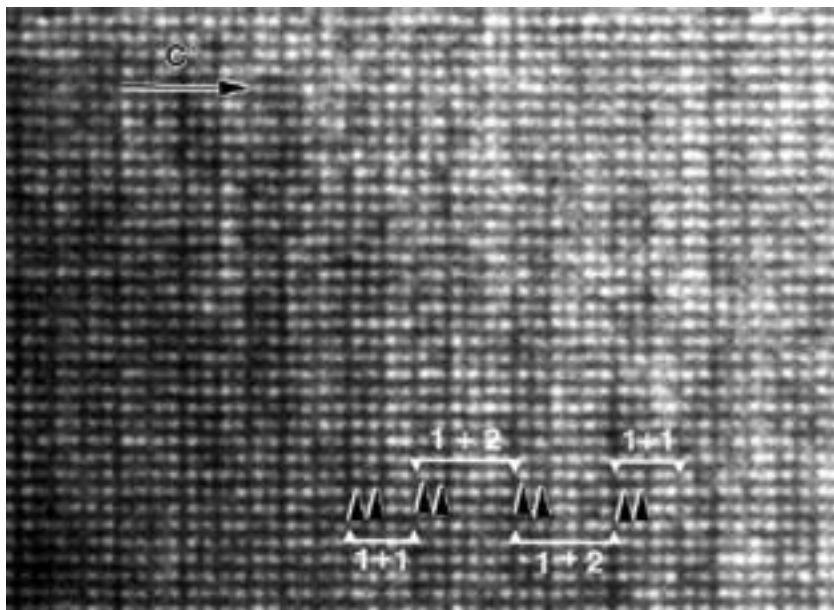


FIG. 4.41 – Image agrandie de microscopie haute résolution orientée $[010]$ du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$ à 300K .

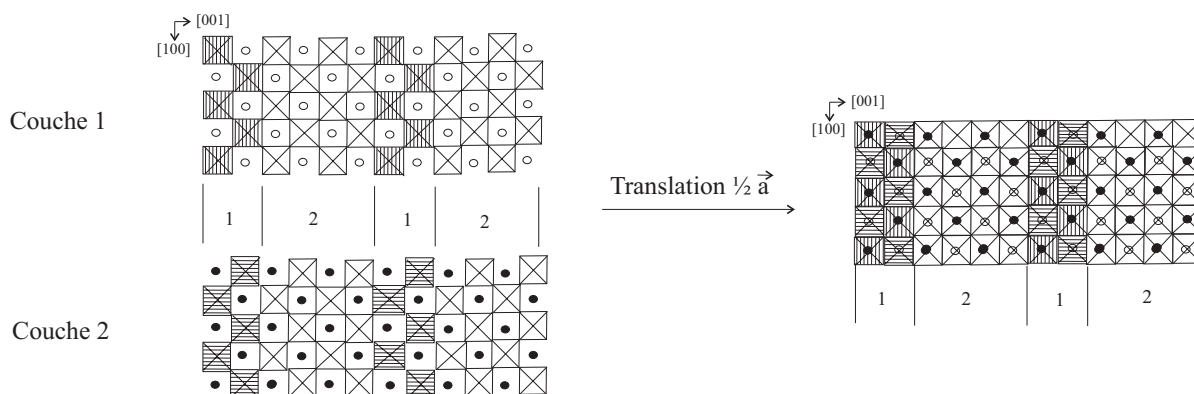


FIG. 4.42 – Modèles schématiques de la séquence $1 + 2$ de la structure ordre de charges dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{c}) , la couche pérovskite n° 2 est tradatée de $\mathbf{a}/2$ ou $\mathbf{c}/2$ dans la symétrie orthorhombique. La superposition des deux couches tradatées de $\mathbf{a}/2$ est présentée à droite.

d'ordre de charges est inférieure à la température ambiante comme pour $x = 1.75$, il est difficile d'établir un modèle puisqu'il faut définir les contrastes qu'on obtient seulement par imagerie haute résolution à température ambiante. Ce modèle d'ordre de charges a déjà été observé dans des composés pérovskites tridimensionnels tels que $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [163]. L'étude du diagramme de phases $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ a permis de déterminer un domaine de

compositions ($1.5 \leq x \leq 1.75$) dans lequel un état d'ordre de charges et d'orbitales peut être observé.

Dans le cas où x est très élevé ($x \geq 1.8$), c'est-à-dire proche de Ca_2MnO_4 , on observe l'apparition d'un état ferromagnétique. La substitution de 8% de lanthanides ($x = 1.92$) a permis d'induire du ferromagnétisme et de propriétés de magnéto-résistance. Ce sont donc ces composés que nous présenterons dans la suite de ce chapitre.

4.4 Etude des composés $\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$

L'apparition de ferromagnétisme corrélée à des propriétés de magnéto-résistance a été rapportée dans les composés $x \geq 1.8$ du système $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$. L'étude de la série $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ présentée au paragraphe "le diagramme de phases" a montré que lorsqu'on substitue du Ca par du Pr dans le composé Ca_2MnO_4 qui est antiferromagnétique, du ferromagnétisme est induit pour les petits taux de substitution ($x \approx 1.92$). Ensuite, pour les taux de substitution plus élevés, de l'antiferromagnétisme associé à de l'ordre de charges est stabilisé (voir paragraphe précédent). Dans le cas de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$, le maximum d'aimantation à 4K et sous un champ de 1.45T est obtenu pour $x = 1.92$, mais cette valeur reste très inférieure par rapport à la valeur théorique (proches de $3 \mu_B$). Dans le cas de $\text{Ho}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$, les évolutions sont semblables. En effet, sur la figure 4.43, la valeur de l'aimantation est plus élevée pour $x = 1.92$ ($0.65 \mu_B$). Ensuite, elle diminue au fur et à mesure que x diminue jusqu'à $0.1 \mu_B$ pour $x = 1.5$. Pour ces composés $1.8 \leq x \leq 1.92$, les courbes $M(T)$ montrent une augmentation de la valeur d'aimantation pour une température inférieure à 150K, caractéristique d'un comportement ferromagnétique. Pour $x < 1.8$, les courbes montrent des comportements antiferromagnétiques et aussi un saut d'aimantation vers des températures proches de la température ambiante caractéristique d'un état d'ordre de charges comme dans le système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$. Le maximum d'aimantation étant observé pour $x = 1.92$, nous avons étudié des composés appartenant au système $\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ et Ho et Y . Pour étudier l'effet du rayon ionique du lanthanide sur les propriétés magnétiques, nous avons choisi afin de les comparer, les cations La et Pr (grand rayon) et Ho (petit rayon). Le cation Y a été choisi parce qu'il a un rayon voisin de celui de l'holmium respectivement 1.075 \AA et 1.072

À mais que contrairement aux lanthanides, il n'est pas magnétique.

Les composés ont été synthétisés de la même manière que le composé Ca_2MnO_4 . Les analyses quantitatives par EDS ont permis de confirmer les compositions cationiques attendues.

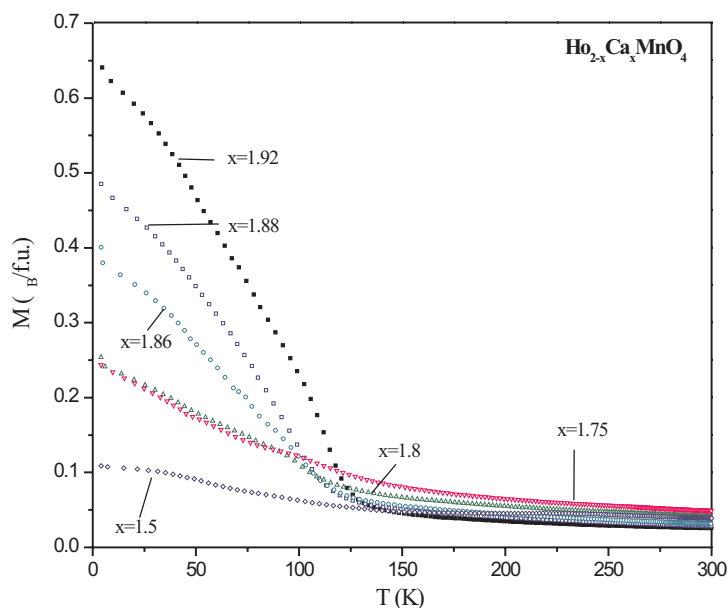


FIG. 4.43 – Evolution des courbes d'aimantation sous un champ de 1.45T en fonction de la température des composés du système $\text{Ho}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$.

4.4.1 La diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons-X ont été enregistrés à température ambiante de 10° à 100° par pas de 0.02° . Ils sont présentés figure 4.44. L'analyse des données a attesté de la validité des compositions. Les raies générées par le doublement de la maille du groupe d'espace $I4_1/acd$, comme présenté pour le composé Ca_2MnO_4 , ne peuvent être distinguer du fond continu. Toutes les raies présentes sont indexées dans le groupe d'espace orthorhombique Cmca avec la maille $a \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 12 \text{ \AA}$, $c \approx a_p\sqrt{2}$. Les paramètres et le volume de maille augmentent légèrement avec le rayon ionique de l'élément substituant ($V = 324.73 \text{ \AA}^3$ pour Ho et 327.65 \AA^3 pour La).

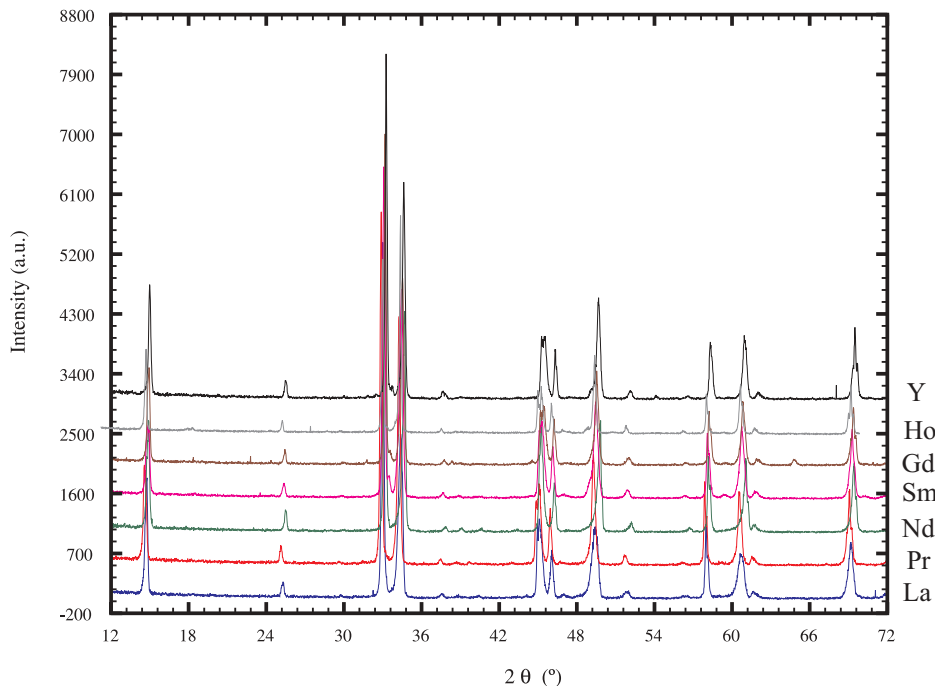


FIG. 4.44 – Diagrammes de diffraction des rayons-X des composés $\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$.

4.4.2 Les propriétés magnétiques et électriques

Les courbes d'aimantation sur l'ensemble des composés ont été enregistrées en mode ZFC sous un champ de 1.45T (figure 4.45). Les courbes de résistivité des composés ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Ho}$ et Y) sont présentées figure 4.46. Ces courbes ont été enregistrées en température descendante sans champ et sous un champ de 7T.

Les courbes d'aimantation sont similaires, elles montrent un comportement ferromagnétique avec une augmentation de l'aimantation pour une température $T \leq 125\text{K}$, sensiblement la même pour tous les composés. La valeur de l'aimantation obtenue est maximale pour le composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ ($M = 0.65 \mu_B$ à 4K). Il est intéressant de noter que la valeur de l'aimantation augmente alors que la taille du cation en insertion diminue. En effet, pour le composé contenant du La ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$), la valeur d'aimantation est de $0.2 \mu_B$, tandis que dans le cas du composé contenant Ho ($r_{\text{Ho}^{3+}} = 1.072 \text{ \AA}$) la valeur est de $0.65 \mu_B$. L'insertion d'un cation de plus petite taille sur le site du Ca diminue la taille de la couche de type NaCl et ainsi augmente les interactions ferromagnétiques [133]. Mais cette augmentation n'est pas suffisante pour obtenir des valeurs d'aimantation élevées. On n'observe pas de ferromagnétisme "classique" à longue distance qui devrait conduire

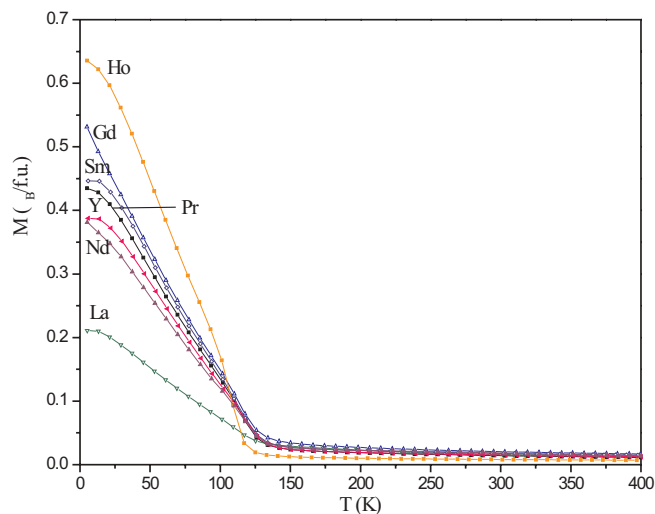


FIG. 4.45 – Evolution des courbes d'aimantation en fonction de la température, en ZFC sous un champ de 1.45T , pour les composés $\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ et Y).

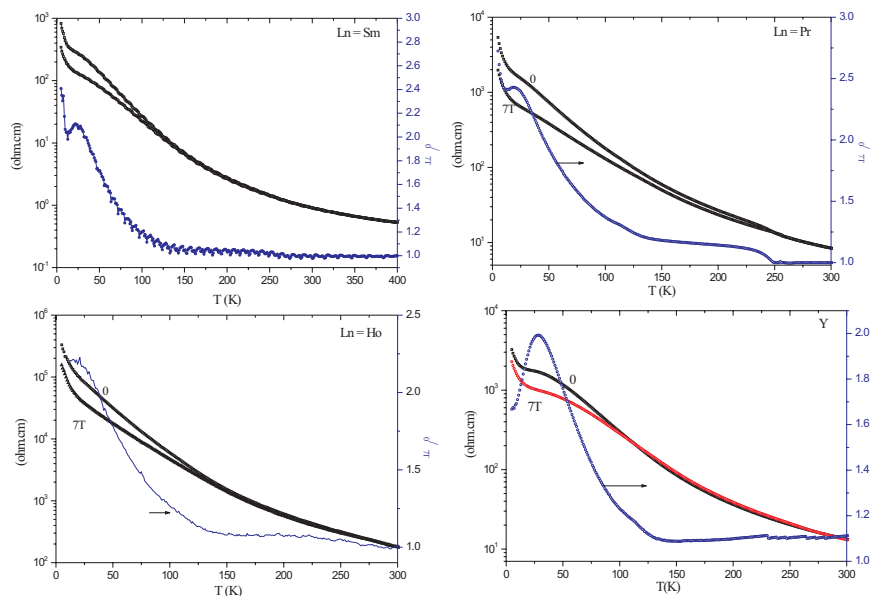


FIG. 4.46 – Courbes de résistivité sans champ et sous un champ de 7T en fonction de la température, et taux de magnétorésistance (axe y à droite) pour les composés $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Pr}, \text{Sm}$ et Y .

à un moment de l'ordre de $3 \mu_B$. Ce comportement est similaire à celui observé pour les pérovskites à base de Ca, riches en Mn^{4+} : $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [138, 164]. Mais contrairement à ce cas où la magnéto-résistance est observée pour certains lanthanides, dans le cas des phases $n=1$ de Ruddlesden-Popper contenant du calcium, la magnéto-résistance observée reste faible (figure 4.46). En effet, le maximum de magnéto-résistance est observé pour le composé $\text{Ln} = \text{Pr}$, avec $\rho_0/\rho_{7T} \approx 2.4$ à 40K et pour $\text{Ln} = \text{Ho}$, $\rho_0/\rho_{7T} \approx 2.25$. Mais cette magnéto-résistance existe sur une large gamme de température, par exemple pour le Pr elle est présente de 250K à 4K.

4.4.3 L'étude structurale et magnétique en température

L'étude en microscopie électronique ne sera pas détaillée dans ce paragraphe car nombre des phénomènes observés sont semblables à ceux du composé Ca_2MnO_4 . L'étude a permis de mettre en évidence les problèmes de périodicité que nous avons déjà rencontrés dans le composé Ca_2MnO_4 . Sur le cliché d'axe de zone $[\bar{1}20]$ pour le composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$, les traînées sont plus diffuses que dans le cas du Ca_2MnO_4 ce qui montre l'existence de plus de désordre dans ce composé. La reconstruction du réseau réciproque a permis de vérifier l'existence des deux groupes d'espace Cmca et $\text{I4}_1/\text{acd}$ décrits dans le paragraphe "Etude du composé Ca_2MnO_4 ". Le groupe d'espace $\text{I4}_1/\text{acd}$ avec les paramètres de maille $a \approx a_p\sqrt{2}$, $c \approx 24 \text{ \AA}$, sera retenu pour les affinements des diagrammes de diffraction de neutrons.

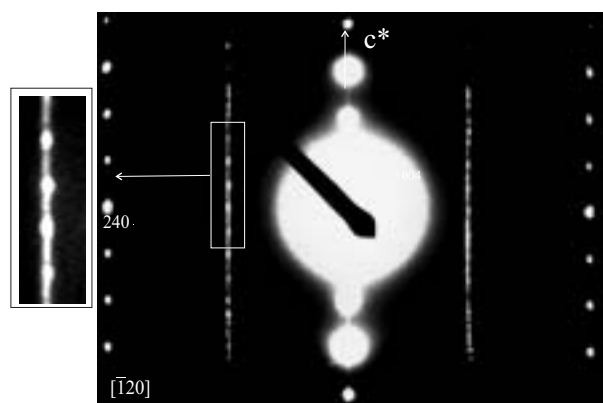


FIG. 4.47 – Cliché de diffraction d'axe de zone $[\bar{1}20]$ (dans l'indexation quadratique) du composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ à 300K.

Les diagrammes de diffraction de neutrons de quatre composés ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{La}$ et Y) ont été enregistrés à température ambiante sur le diffractomètre 3T2 ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$) de 6° à 125.7° par pas de 0.05° . Comme dans l'étude du composé Ca_2MnO_4 , les raies caractéristiques du doublement de la maille appartenant à la relation $hkl \mid l = 2n + 3$ ont une intensité faible et sont anormalement larges. L'affinement a permis d'obtenir une longueur moyenne de cohérence des rotations d'octaèdres dans l'empilement (voir paragraphe " Ca_2MnO_4 ") de 40 \AA dans le cas du composé contenant de l'holmium et 130 \AA dans le cas du composé au praséodyme. Ces largeurs de raies anormales confirment les nombreux micromaclages observés en microscopie électronique. Les affinements ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour le composé Ca_2MnO_4 . Le groupe d'espace utilisé pour l'affinement du diagramme de diffraction est $I4_1/acd$ avec les paramètres $a \approx a_p\sqrt{2}$ et $c \approx 24 \text{ \AA}$. Deux diagrammes de diffraction affinés sont présentés, le composé contenant de l'holmium figure 4.48 et celui contenant du praséodyme figure 4.49. Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermiques ainsi que les distances interatomiques et les angles Mn-O-Mn sont résumés dans le tableau 4.11.

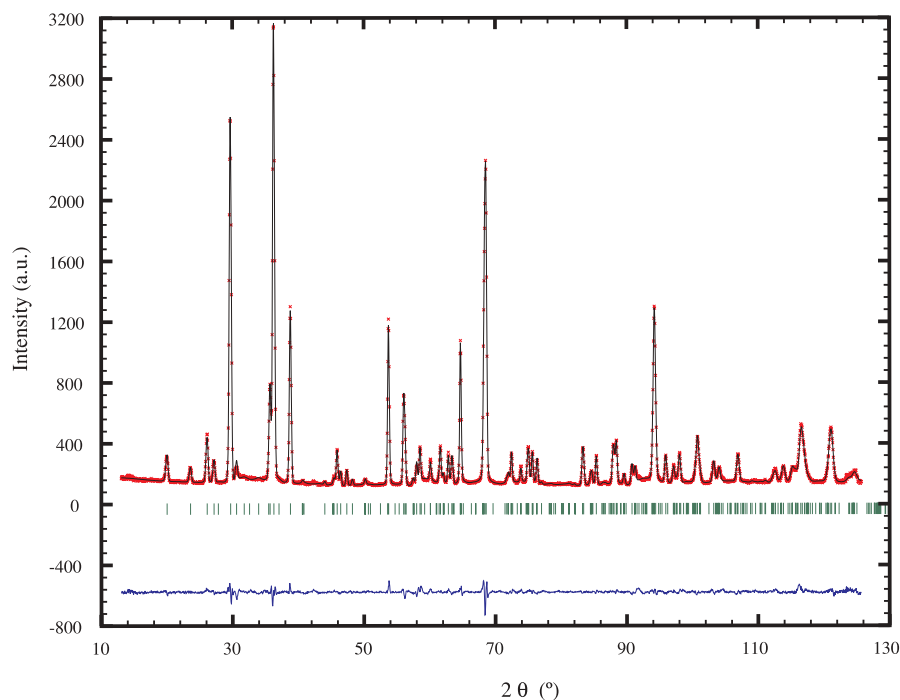


FIG. 4.48 – Diagramme de diffraction affiné du composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ à température ambiante dans le groupe d'espace $I4_1/acd$ ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

$\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$	La	Pr	Ho	Y	Ca_2MnO_4
Groupe d'espace	I4 ₁ /acd	I4 ₁ /acd	I4 ₁ /acd	I4 ₁ /acd	I4 ₁ /acd
a (Å)	5.2198(1)	5.2171(8)	5.21647(5)	5.2103(1)	5.18684(4)
c (Å)	24.0452(6)	24.0478(4)	23.9888(2)	24.0015(5)	24.1228(2)
V (Å ³)	655.14(2)	654.54(2)	652.77(1)	651.96(2)	648.984(8)
Ln, Ca (site 16d)					
x	0	0	0	0	0
y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
z	0.55181(6)	0.55158(5)	0.55169(4)	0.55148(6)	0.55107(3)
B (Å ²)	0.52(2)	0.57(2)	0.65(1)	0.75(2)	0.59(1)
Mn (site 8a)					
x	0	0	0	0	0
y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
z	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375
B (Å ²)	0.24(4)	0.11(3)	0.16(2)	0.12(3)	0.21(1)
O _{apical} (site 16d)					
x	0	0	0	0	0
y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
z	0.45588(5)	0.45566(4)	0.45607(3)	0.45583(5)	0.45562(2)
B (Å ²)	0.56(2)	0.66(1)	0.72(1)	0.59(2)	0.59(1)
O _{equatorial} (site 16f)					
x	0.2133(2)	0.2161(1)	0.21339(9)	0.2131(1)	0.21004(6)
y	0.4633(2)	0.4661(1)	0.46339(9)	0.4631(1)	0.46004(6)
z	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
B (Å ²)	0.47(2)	0.77(2)	0.71(1)	0.45(2)	0.71(1)
R _{Bnuc} %	2.10	3.28	2.46	3.35	2.32
R _{wp}	10.4	8.96	7.11	10.4	5.89
χ ²	5.77	3.72	4.57	8.2	4.61
Mn-O _{ap} (Å) (× 2)	1.9444(1)	1.9398(9)	1.9447(8)	1.941(1)	1.9447(6)
Mn-O _{eq} (Å) (× 4)	1.8650(9)	1.8614(7)	1.8640(5)	1.8621(8)	1.8571(4)
Mn-O _{eq} -Mn (°)	163.40(4)	164.54(3)	163.33(2)	163.21(3)	161.84(2)
Longueur de corrélation (Å)	70	130	40	85	100

TAB. 4.11 – Paramètres structuraux des composés du système $\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ et Ca_2MnO_4 à température ambiante issus des données de 3T2.

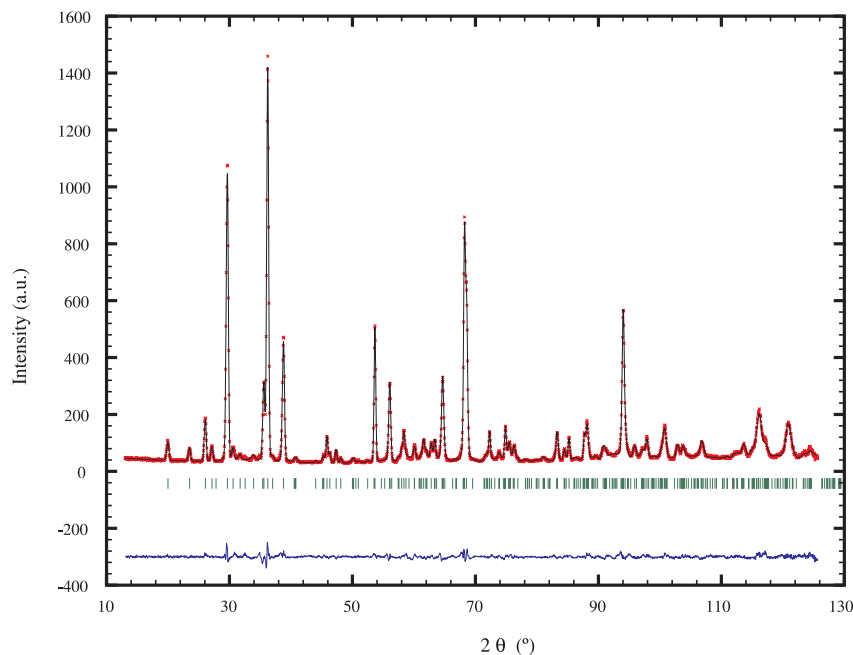


FIG. 4.49 – Diagramme de diffraction affiné du composé $\text{Pr}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ à température ambiante dans le groupe d'espace Cmca ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$).

La structure de ces composés est très proche de celle du composé Ca_2MnO_4 . Dans tous les composés, on constate que les octaèdres sont allongés le long de l'axe d'empilement \mathbf{c} . La distance apicale ($\approx 1.94 \text{ \AA}$) est nettement supérieure à la distance équatoriale ($\approx 1.86 \text{ \AA}$). La substitution de Ln ou Y dans le composé Ca_2MnO_4 entraîne une augmentation du volume de maille dû à l'introduction de Mn^{3+} . On observe aussi une augmentation du paramètre a et une diminution du paramètre d'empilement c . En effet, ce paramètre dans le composé Ca_2MnO_4 est égal à 24.1228 \AA tandis que dans les autres composés ce paramètre se rapproche de $\approx 24 \text{ \AA}$ avec 23.9888 \AA pour le composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$. La distance apicale Mn-O est presque identique dans tous les composés. Par contre, les distances équatoriales sont légèrement plus longues $\approx 1.86 \text{ \AA}$, par exemple de 1.8640 \AA pour $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ au lieu de 1.8571 \AA dans le cas du Ca_2MnO_4 .

Des diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur le diffractomètre G4.1 tous les 5K de 1.5K à 300K sur un domaine angulaire de 17° à 97° . Aucun changement structural n'est observé jusqu'à 1.5K. La figure 4.50 montre l'évolution des diagrammes en fonction de la température du composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ et la figure 4.51 celle du composé $\text{Pr}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$. L'évolution des paramètres et du volume de maille en fonction de la

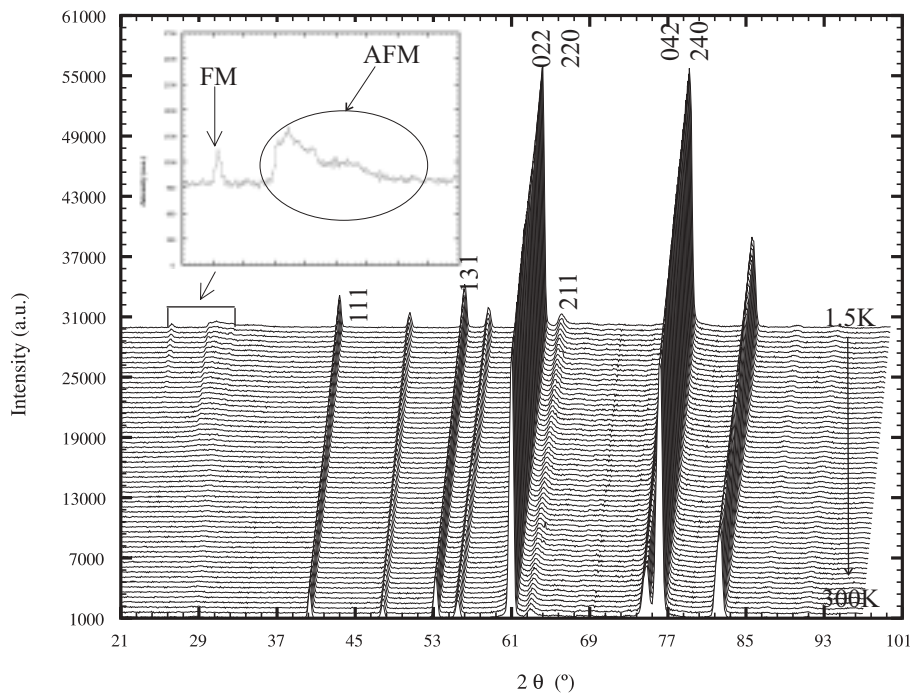


FIG. 4.50 – Evolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température du composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$), en insert présentation des raies ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM).

température est semblable à celle observée sur le composé Ca_2MnO_4 (figure 4.52). Le composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ présente un désordre plus important lié à la position des oxygènes équatoriaux que le composé Ca_2MnO_4 . Il possède la plus faible longueur de corrélation.

Pour le composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$, lors de la descente en température, on observe l'apparition de raies supplémentaires vers 100K correspondant à une phase antiferromagnétique, du fait du profil et de la largeur de raie, la température de Néel est difficile à déterminer. Par contre, à environ 75K, on observe une augmentation de certaines raies nucléaires telles que la (020) à 23° sur le diagramme de G4.1, attribuée à l'apparition de ferromagnétisme. Un point important est qu'en dessous de cette température 75K, les deux phases magnétiques coexistent. On retrouve la notion de séparation de phases déjà observée dans les pérovskites tridimensionnelles telles que $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ (chapitre "3").

Les réflexions correspondantes à la phase antiferromagnétique ont une largeur anormale présentant à basse température un profil bidimensionnel de type Warren pour les réflexions situées à $2\theta = 28^\circ$ [106]. Ce type de profil a déjà été observé dans des struc-

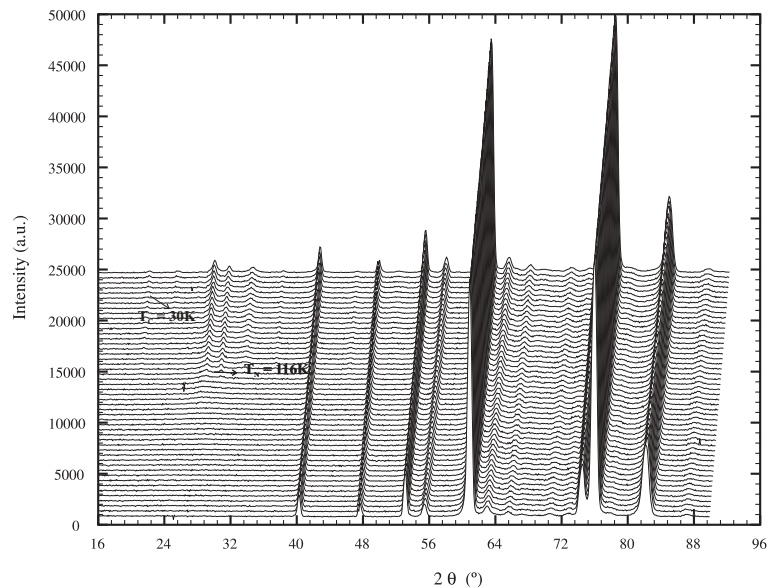


FIG. 4.51 – Evolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température du composé $\text{Pr}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$).

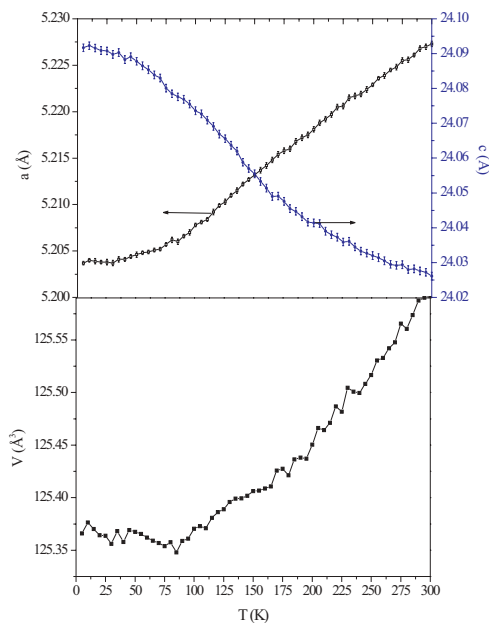


FIG. 4.52 – Evolution des paramètres de maille et du volume de maille en fonction de la température du composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$.

tures cristallines telles que le graphite, mais il reste assez exceptionnel dans les structures magnétiques. Toutefois il a déjà été observé en magnétisme sur des composés de type

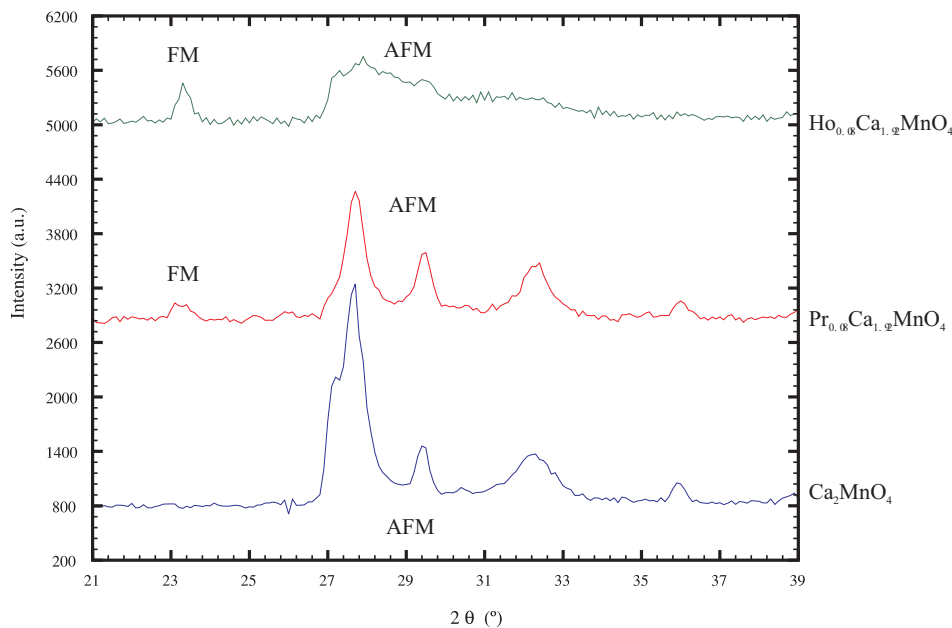


FIG. 4.53 – Diagrammes de diffraction enregistrés à 1.5K sur G4.1 de 21° à 39° (2θ) des composés $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$, $\text{Pr}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ et Ca_2MnO_4 .

ACrO_2 formés par des couches d'octaèdres $(\text{CrO}_2)_n$ de type CdI_2 [165]. Dans le composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$, ce caractère n'est pas surprenant puisque la structure est formée de couches : des plans d'octaèdres MnO_6 liés entre eux par les sommets sont séparés par des couches de type NaCl . De plus, l'affinement structural a montré un désordre de positions lié à l'oxygène équatorial le long de l'axe d'empilement. Ce désordre ne fait que renforcer le caractère bidimensionnel du composé en découplant un peu plus, structuralement et magnétiquement les différentes couches. L'analyse du diagramme de diffraction de neutrons sur G4.1 à 1.5K a montré l'existence des deux modes antiferromagnétiques observés dans le composé Ca_2MnO_4 , avec les spins dirigés selon l'axe \mathbf{c} . Mais du fait du profil complexe des raies, il est extrêmement difficile d'affiner les profils des raies et d'estimer une valeur de moment antiferromagnétique. Par contre, le profil des raies ferromagnétiques est "classique", tridimensionnel. Les moments ferromagnétiques sont dirigés selon l'axe \mathbf{a} . La valeur du moment magnétique obtenue à 1.5K est égale à $1.7(1) \mu_B$, cette valeur est faible et inférieure à la valeur théorique. L'apparition de ferromagnétisme peut être attribué à l'introduction de Mn^{3+} qui génère un phénomène de double échange.

En résumé, le composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ possède une structure cristalline peu différente de celle de Ca_2MnO_4 . Un point important est la présence de ferromagnétisme

tridimensionnel à basse température. Ce pic ferromagnétique possède une intensité faible mais il est bien défini. Cet état coexiste avec un état antiferromagnétique de caractère bidimensionnel, impliquant un couplage beaucoup plus important dans les plans qu'entre plans (figure 4.53).

Dans le cas du composé au Pr (comme La et Y), on observe un état antiferromagnétique mieux établi, plus proche de celui mis en évidence pour le composé Ca_2MnO_4 . Par contre, la raie "ferromagnétique" située à 23° en 2θ est large et de faible intensité (figure 4.53). Les températures de Néel ($T_N \approx 110\text{K}$) de ces derniers échantillons sont plus faciles à déterminer que celle du composé Ho du fait des profils de raies. Par contre on observe l'inverse pour la température de Curie, en effet l'état ferromagnétique est moins bien établi. Les valeurs d'aimantation observées sur les courbes $M(T)$ pour ces trois composés (Pr, La et Y) diminuent et sont très faibles, ainsi très rapidement l'intensité magnétique diffractée diminue.

Cette étude a permis de montrer l'apparition de ferromagnétisme induisant de la magnéto-résistance dans des systèmes bidimensionnels.

4.5 Conclusion

L'étude couplée microscopie électronique et diffraction de neutrons réalisée pour le composé Ca_2MnO_4 a permis une description détaillée de la structure de ce composé, qui explique la diversité des résultats rapportés dans la littérature. Ce composé dérive d'une structure de type K_2NiF_4 , c'est-à-dire l'empilement successif de couches pérovskites et de couches de type NaCl. Le déplacement de l'atome d'oxygène du plan MnO_2 par rapport à la position idéale $4c$ dans la maille primitive $I4/mmm$ ($a \approx a_p$, $c = 12 \text{ \AA}$) utilisée "classiquement" pour décrire les phases $n = 1$ de Ruddlesden-Popper, conduit à un abaissement de symétrie avec le groupe d'espace $I4_1/acd$ ($a \approx a_p\sqrt{2}$, $c = 24 \text{ \AA}$). Mais ce déplacement n'est pas périodique à longue distance selon l'axe d'empilement \mathbf{c} . L'étude que nous avons réalisée, a permis de déterminer une longueur de cohérence selon l'axe d'empilement de quelques dizaines d'angstroms. De 300K à 1.5K , aucun changement structural n'a été observé mais des raies antiferromagnétiques apparaissent en dessous de $T_N \approx 115\text{K}$. Elles ont été interprétées à partir de deux modes magnétiques.

L'introduction d'un lanthanide sur le site du calcium dans le système $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ a montré différents phénomènes suivant la valeur de x . Pour de faibles taux de substitution ($x > 1.8$), comme pour le composé Ca_2MnO_4 le groupe d'espace obtenu est $I4_1/acd$ à 300K, des longueurs de cohérence du même ordre de grandeur liées à des déplacements incohérents de l'oxygène des plans MnO_2 sont observées et aucune transition structurale n'a lieu jusqu'à 1.5K. L'étude en diffraction de neutrons à basse température a montré la coexistence de ferromagnétisme et d'antiferromagnétisme, ce dernier comporte deux modes magnétiques comme dans le composé Ca_2MnO_4 . Pour le composé $\text{Ho}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$, le profil de raies de la phase antiferromagnétique est typique d'un profil de type Warren, caractéristique d'une forte bidimensionnalité et celui du ferromagnétisme est tridimensionnel. Par contre la substitution avec d'autres lanthanides a montré un profil de raies antiferromagnétiques mieux défini que celui des raies ferromagnétiques.

Les composés $x \leq 1.8$ présentent à température ambiante un autre groupe d'espace : Cmca ($a_p\sqrt{2}$, 12 \AA , $a_p\sqrt{2}$) qui dérive de $I4_1/acd$ par le déplacement de l'oxygène équatorial suivant l'axe d'empilement. Un état d'ordre des charges est observé en dessous de la température ambiante pour $x = 1.75$, et jusqu'à 340K pour $x = 1.66$. Cet état a été mis en évidence d'une part avec les mesures d'aimantation et de résistivité et d'autre part lors de l'étude en microscopie électronique, où il est alors caractérisé par l'apparition de réflexions supplémentaires le long de l'axe \mathbf{c}^* . Afin d'indexer ces réflexions positionnées de manière incommensurable, il est nécessaire d'introduire un vecteur de modulation $\mathbf{q} = \gamma \mathbf{c}^*$ (avec une valeur de γ incommensurable qui dépend du taux de Mn^{3+}). Ces observations ont permis de proposer un modèle structural qui nécessite de la diffraction neutronique pour être validé.

Pour tous ces composés, il a été mis en évidence des défauts d'intercroissance localisés sur quelques mailles cristallines, dont la fréquence dépend fortement des conditions de synthèse. Il est surprenant de voir qu'il n'y a pas de forte influence des défauts (dus au désordre de position de l'oxygène équatorial et aux intercroissances) sur les propriétés macroscopiques mesurées.

Il ressort de cette étude que le système $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ est très complexe. En effet, les groupes d'espace observés à température ambiante par exemple sont très proches les uns des autres, ils ne varient que par une position d'oxygène. Le déplacement de cet oxygène

peut être dans le plan de base ou selon la direction d'empilement selon les valeurs de x (et pas obligatoirement à longue distance). Cette complexité est aussi de règle en ce qui concerne les structures magnétiques, puisque pour chaque composition étudiée, plusieurs phases magnétiques ont été mises en évidence.

Comme dans le cas des pérovskites tridimensionnelles, un phénomène de séparation de phases a été mis en évidence, mais du fait des structures en couches, les interactions magnétiques sont plus fortes dans le plan qu'entre les plans.

Conclusion

Ces dernières années, la communauté scientifique a manifesté un regain d'activité au sujet des pérovskites (et structures dérivées), à base de manganèse, comme en témoigne une littérature abondante. Ces composés avaient déjà suscité un intérêt dès les années 1950, du fait de la souplesse de la structure pérovskite ABO_3 (capacité d'adapter les deux sous-réseaux A et B, d'accomoder des lacunes sur les réseaux anioniques et/ou cationiques etc...) et de la possibilité de différents degrés d'oxydation pour le manganèse, ces deux critères conduisant à une variété importante de comportements. C'est ainsi que des notions importantes (à la frontière entre physique et chimie) avaient été développées : le double échange, le super échange, l'ordre de charges... La découverte plus récemment de la magnéto-résistance négative dans ces composés a permis d'envisager leur utilisation dans le développement technologique de mémoire pour les supercalculateurs. Avant de poursuivre vers une application technologique, il est indispensable de comprendre les phénomènes mis en jeu et de les contrôler de façon à optimiser les matériaux. Très vite, "trois" paramètres sont apparus comme des facteurs "clefs" pour la magnéto-résistance : la valence du manganèse, le rayon moyen du site A $\langle r_A \rangle$ et le désordre engendré par la différence de taille σ^2 . Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés principalement à deux systèmes : les pérovskites de manganèse avec une valence particulière du manganèse, $Mn^{+3.5}$ qui conduit à des comportements structuraux et magnétiques très variés et les phases $n = 1$ de la famille des Ruddlesden-Popper ($Ln_{2-x}Ca_xMnO_4$) beaucoup moins étudiés que les pérovskites et qui montrent des effets de bidimensionnalité.

Tous les échantillons, aussi bien pour les pérovskites à grands $\langle r_A \rangle$ que les dérivés de pérovskites, ont nécessité la mise au point de conditions de synthèses adaptées. L'optimisation des modes de synthèses a été rendue possible par l'utilisation systématique des rayons-X et de la microscopie électronique (diffraction électronique et EDS). Nous avons

réalisé en parallèle des mesures macroscopiques (les mesures de propriétés physiques) et des mesures microscopiques (microscopie électronique en transmission et la diffraction de neutrons) afin de corrélérer les propriétés structurales et magnétiques. L'interprétation des résultats a parfois été complexe, car les résultats des différentes mesures sont parfois difficiles à corrélérer. Pourtant toutes nos études ont permis d'élaborer des diagrammes de phases.

Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à l'étude des structures cristallines et magnétiques corrélée aux propriétés physiques des pérovskites de type $\text{Ln}_{0.5}(\text{AE}_{0.5-x}\text{AE}'_x)\text{MnO}_3$ ou $(\text{Ln}_{0.5-x}\text{Ln}'_{0.5})\text{AE}_x\text{MnO}_3$ en nous intéressant tout particulièrement à des composés présentant de grands $\langle r_A \rangle$ ou de grands σ^2 . A partir des études que nous avons réalisées, nous avons établi un diagramme de phase ($T = f(x)$) pour le système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Du fait des grandes valeurs de $\langle r_A \rangle$ et de σ^2 dont les effets sont antagonistes, il ressort de cette étude des points originaux. En effet, pour les composés $x \geq 0.3$, les fortes augmentations de $\langle r_A \rangle$ et σ^2 mènent à de forte compétition entre les états magnétiques. Ainsi à basse température, un phénomène de séparation de phases avec deux états ferromagnétique et antiferromagnétique est observé, mais aussi dans certains cas l'existence d'une phase non magnétiquement ordonnée. Ces fortes compétitions entre les états magnétiques engendrent des taux de magnétorésistance assez élevés comme il a été observé dans le composé limite $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$. Outre ce phénomène de séparation de phases, cette étude a permis de montrer que l'antiferromagnétisme de type A (c'est-à-dire des plans ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement) existe dans des matrices peu déformées (comme la phase ferromagnétique) qui suggère un passage facile entre un état antiferromagnétique et ferromagnétique et peut engendrer un phénomène de séparation de phases. Mais cet état antiferromagnétique de type A a aussi été mis en évidence dans le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ qui possède un faible $\langle r_A \rangle$ et un grand σ^2 . Ainsi il apparaît que la forte valeur de σ^2 favorise cet état antiferromagnétique.

La deuxième partie de notre travail a consisté en l'étude de composés bidimensionnels des phases $n = 1$ de Ruddlesden-Popper ($\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$) qui possèdent des structures dérivées de la structure K_2NiF_4 , c'est-à-dire pouvant être décrite à partir d'un empilement de couches pérovskites alternant avec des couches de type NaCl.

L'étude du composé Ca_2MnO_4 a montré un déplacement dans le plan (**a**, **b**) des ions oxygènes situés en position particulière 4c, c'est-à-dire $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$, du groupe d'espace $I4_1/mmm$. Ces déplacements imposent un abaissement de symétrie, conduisant à l'apparition de raies de surstructure, qui peuvent s'indexer à partir d'une nouvelle symétrie quadratique $I4_1/acd$ ($a \approx a_p\sqrt{2}$ et $c \approx 24 \text{ \AA}$). L'étude par diffraction de neutrons couplée à la microscopie électronique a permis de montrer des défauts dans l'empilement dus à des déplacements de l'oxygène, soit par élargissement de certaines réflexions, soit par l'apparition de traînées diffuses sur certains clichés de diffraction. L'étude en microscopie électronique a mis en évidence la présence de deux symétries très proches, quadratique $I4_1/acd$ et orthorhombique $Cmca$. Ce phénomène permet d'expliquer la présence de deux phases antiferromagnétiques à basse température. Nous avons étudié diverses solutions solides $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ en vue d'analyser l'influence du taux de dopage, des rayons cationiques et des effets de dimensions. Les limites de composition vont du composé Ca_2MnO_4 jusqu'à $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$ (pour $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Nd}$). L'étude du système $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ a permis de mettre en évidence l'existence de séparation de phases magnétique pour les composés $x > 1.8$. En effet, la coexistence de ferromagnétisme et d'antiferromagnétisme a été montrée par diffraction de neutrons en dessous de T_C , puisque la température de Néel est supérieure à la température de Curie. La structure cristalline reste la même de 300K à 1.5K avec le groupe d'espace $I4_1/acd$. Mais comme dans le cas de Ca_2MnO_4 , des défauts de position d'oxygène ont été mis en évidence ayant pour conséquence un changement de périodicité le long de l'axe c . Enfin, pour les composés $x < 1.8$, un état d'ordre de charges a été mis en évidence pour certaines compositions à température ambiante. Les études en diffraction électronique et en diffraction des neutrons ont mis en évidence un groupe d'espace orthorhombique $Cmca$ à température ambiante. A basse température, l'étude en diffraction des neutrons a montré la coexistence de deux phases nucléaires : $Cmca$ et $C2/c$ avec un désordre de position sur l'oxygène équatorial.

Bibliographie

- [1] R. Von Helmut, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskite-like $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. Physics Review Letters, 71(14) :2331, 1993.
- [2] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono. Magnetoresistance in magnetic manganese oxides with intrinsic antiferromagnetic spin structure. Applied Physics Letters, 63(14) :1990, 1993.
- [3] M. Mc Cormak, S. Jin, T.H. Tiefel, Fleming R.M., J.M. Philips, and R. Ramesh. Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films. Applied Physics Letters, 64(22) :3045, 1994.
- [4] V. Caignart, A. Maignan, and B. Raveau. Up to 50000 per cent resistance variation in magnetoresistive polycrystalline perovskites $\text{Ln}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd} ; \text{Sm}$). Solid State Communications, 95(6) :357, 1995.
- [5] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. Physical Review, 81(4) :440–444, 1951.
- [6] E.O. Wollan and W.C. Koehler. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. Physical Review, 100(2) :545–563, 1955.
- [7] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav. Neutron diffraction study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 53 :153–166, 1985.
- [8] K.H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P.A. Sharma, and S.-W. Cheong. Thermal and electronic transport properties and two-phase mixtures in $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. Physical Review Letters, 84 :2961, 2000.

-
- [9] P.M. Woodward, T. Vogt, D.E. Cox, A. Arulraj, C.N.R. Rao, Karen P., and A.K. Cheetman. Influence of cation size on the structural features of $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskites at room temperature. Chemistry Materials, 10 :3652–3665, 1998.
- [10] Y. Tokura and Y. Tomokita. Colossal magnetoresistive manganites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 200 :1–23, 1999.
- [11] M.M. Savosta, A.N. Ulyanov, N.Yu. Starostyuk, M. Marysko, and P. Novak. Cation disorder and size effects on the magnetic transition in Ba-containing ferromagnetic manganites. The European Physical Journal B, 12 :393, 1999.
- [12] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, and C.N.R. Rao. Giant magnetoresistance in bulk samples of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$). Journal of Solid State Chemistry, 114 :297–299, 1995.
- [13] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, and C.N.R. Rao. Effect of the internal pressure due to the A-site cations on the giant magnetoresistance and related properties of doped rare earth manganates, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$; $A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$). Journal of Solid State Chemistry, 120 :204–207, 1995.
- [14] L.M. Rodriguez-Martinez and J.P. Attfield. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites. Physical Review B, 54(22) :R15622, 1996.
- [15] P.V. Vanitha, P.N. Santhosh, R.S. Singh, C.N.R. Rao, and J.P. Attfield. Effect of the cation size disorder on charge ordering in rare-earth manganates. Physical Review B, 59(21) :13539, 1999.
- [16] C.N.R. Rao, A. Arulraj, P.N. Santosh, and A.K. Cheetham. Charge ordering in manganates. Chemistry Materials, 10 :2714, 1998.
- [17] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu. Colossal magnetoresistance manganite perovskites : relations between crystal chemistry and properties. Chemistry Materials, 10 :2641–2652, 1998.
- [18] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau. Magnetic phase diagrams of $\text{L}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ manganites ($\text{L} = \text{Pr}, \text{Sm}$; $A = \text{Ca}, \text{Sr}$). Physical Review B, 60(17) :12191, 1999.

- [19] M.V. Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, D. Casa, B. Keimer, Y. Murakami, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Interplay between charge, orbital, and magnetic order in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Physical Review Letters, 83(23) :4872, 1999.
- [20] F. Damay, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan, B. Raveau, G. André, and F. Bourée. Structural transitions in the manganite $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 184 :71–82, 1998.
- [21] P.M. Woodward, D.E. Cox, T. Vogt, C.N.R. Rao, and A.K. Cheetman. Effect of compositional fluctuations on the phase transitions in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Chemistry Materials, 11 :3528–3538, 1999.
- [22] A. Husmann, S.J. Blundell, T. Jesteadt, B.W. Lovett, I.M. Marshall, F.L. Pratt, L.E. Spring, P.D. Battle, and M.J. Rosseinsky. Effect of dimensionality on the magnetic properties of Ruddlesden-Popper manganites. Physica B, 289-290 :69–72, 2000.
- [23] A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, and B. Raveau. Ferromagnetism and magnetoresistance in monolayered manganites $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$. J. Mater. Chem., 8(11) :2411–2416, 1998.
- [24] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, and Y. Matsui. Magnetic and electronic properties in hole-doped manganese oxides with layered structures : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$. Physical Review B, 51(5) :3297, 1995.
- [25] B.J. Sternlieb, J.P. Hill, U.C. Wildgrube, G.M. Luke, B. Nachumi, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Charge and magnetic order in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$. Physical Review Letters, 76(12) :2169, 1996.
- [26] T. Ishikawa, K. Okura, and Y. Tokura. Optical response to orbital and charge ordering in a layered manganite : $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$. Physical Review B, 59(13) :8367, 1999.
- [27] Y. Wakabayashi, Y. Murakami, Y. Moritomo, I. Koyama, H. Nakao, T. Kiyama, T. Kimura, Y. Tokura, and N. Wakabayashi. Orbital and charge ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ($0.4 \leq x \leq 0.5$). Journal of the Physical Society of Japan, 70(5) :1194–1197, 2001.
- [28] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors. Physical-Review, 54 :647, 1938.

- [29] W. Schottky and C. Wagner. Z. Physik. Chem. B, 11 :163, 1930.
- [30] V.M. Goldschmidt. Geochemische verteilungsgesetze der element, VII, VIII, 1927.
- [31] S. Geller. Crystal structure of gadolinium orthoferrite, GdFeO_3 . Journal of Chemical Physics, 24 :1019, 1956.
- [32] S. Geller and E.A. Wood. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 . Acta Crystallographica, 9 :563–568, 1956.
- [33] S. Geller. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites. Acta Crystallographica, 10 :243, 1957.
- [34] T. Negas and R.S. Roth. Phase equilibria and structural relations in the system BaMnO_{3-x} . Journal Solid State Chemistry, 3 :323–339, 1971.
- [35] B.L. Chamberland, A.W. Sleight, and J.F. Weither. Preparation and characterization of BaMnO_3 and SrMnO_3 polytypes. Journal of Solid State Chemistry, 1 :543–546, 1970.
- [36] A.M. Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. Acta Crystallographica, B28 :3384–92, 1972.
- [37] P.M. Woodward. Octahedral tilting in perovskites. I. geometrical considerations. Acta Crystallographica B, 53 :32–43, 1997.
- [38] P.M. Woodward. Octahedral tilting in perovskites. II. structure stabilizing forces. Acta Crystallographica B, 53 :44–66, 1997.
- [39] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I- Orbital Degeneracy. Proc. Roy. Soc. London, A161 :220, 1937.
- [40] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I- Spin Degeneracy. Proc. Roy. Soc. London, A164 :117, 1938.
- [41] J.H. Van Vleck. The Jahn-Teller effect and crystalline stark splitting for clusters of the form XY. Journal of Chemical Physics, 7 :72, 1939.
- [42] John B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M(II)}]\text{MnO}_3$. Physical-Review, 100(2) :564, 1955.

- [43] J. Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 10 :87–98, 1959.
- [44] J. Rodriguez-Carvajal and Roisnel T. Fullprof98 and Winplotr new windows 95/NT applications for diffraction. Comission for powder diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter 20, 1998.
- [45] P.W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. Physical Review, 79(2) :350–356, 1950.
- [46] P.W. Anderson and H. Hasegawa. Considerations on double exchange. Physical-Review, 100(2) :675, 1955.
- [47] P.W. Anderson. New approach to the theory of superexchange interactions. Physical Review, 115(1) :2–12, 1959.
- [48] John B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, and N. Menyux. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn^{3+} . Physical Review, 124(2) :373, 1961.
- [49] G.H. Jonker and J.H. Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. Physica, 16(3) :337–349, 1950.
- [50] G.H. Jonker and J.H. Van Santen. Magnetic compounds with perovskite structure III. Ferromagnetic compounds of cobalt. Physica, 19 :120, 1953.
- [51] G.H. Jonker. Magnetic compounds with perovskite structure iv. Physica, 22 :707–722, 1956.
- [52] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. Physical Review, 82(3) :403–405, 1951.
- [53] M. Cieplak. Localized model for systems with double-exchange coupling. Physical-Review-B, 18(7) :3470, 1978.
- [54] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Physical-Review-Letters, 75(18) :3336, 1995.
- [55] P.-G. De Gennes. Effects of double exchange in magnetic crystals. Physical Review, 118(1) :141–154, 1960.

-
- [56] J. Inoue and S. Maekawa. Spiral state and giant magnetoresistance in perovskites Mn oxides. Physics Review Letters, 74(17) :3407, 1995.
- [57] J. Van den Brink and G. Khialullin. Charge and orbital order in half-doped manganites. Physical Review Letters, 83(24) :5118–5121, 1999.
- [58] S. Jin, T.H. Tiefel, M.M_c Cormack, R.A Fatsnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-MnO films. Science, 264 :413, 1994.
- [59] A.J. Millis, P.B. Littlewood, and B.I. Shraiman. Double exchange alone does not explain the resistivity of La_{1-x}Sr_xMnO₃. Physical Review Letters, 74(25) :5144, 1995.
- [60] A.J. Millis. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. Nature, 392 :147, 1998.
- [61] A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto. Phase separation scenario for manganese oxides and related materials. Science, 283 :2034, 1999.
- [62] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, and S.W. Cheong. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. Nature, 399 :560, 1999.
- [63] M.R. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan, D.Mck Paul, and M. Yethiraj. Influence of charge and magnetic ordering on the insulator-metal transition in Pr_{1-x}Ca_xMnO₃. Physical Review B, 52(20) :14303, 1995.
- [64] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai. Magnetic-field-induced insulator-metal phenomena in perovskite manganese oxides. Physica C, 53(4) :R1689, 1996.
- [65] W. Bao, J.D. Axe, C.H. Chen, and S.-W. Cheong. Impact of charge ordering on magnetic correlations in perovskite (Bi,Ca)MnO₃. Physical Review Letters, 78(10) :5506, 1997.
- [66] H. Chiba, M. Kikuchi, K. Kusaba, Y. Muraoka, and Y. Syono. Ferromagnetism and large negative magnetoresistance in Bi_{1-x}Ca_xMnO₃ ($x \geq 0.8$) perovskites. Solid State Communications, 99 :499, 1996.
- [67] E.J.W. Verwey. Nature, 144 :327, 1939.

- [68] J.Q. Li, Y. Matsui, S.K. Park, and Y. Tokura. Charge ordered states in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Physical Review Letters, 79(2) :297, 1997.
- [69] C.H. Chen, S-W. Cheong, and S.A. Cooper. Charge modulations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$: ordering of polarons. Physical Review Letters, 71(15) :2461, 1993.
- [70] W. Bao, J.D. Axe, C.H. Chen, and S.W. Cheong. Physical Review Letters, 75 :543, 1997.
- [71] N. Kumar and C.N.R. Rao. The nature of charge ordering in rare earth manganates and its strong dependence on the size of the A-site cations. Journal of Solid State Chemistry, 129 :363, 1997.
- [72] J Blasco, J. Garcia, J. De Teresa, M. Ibarra, J. Perez, P. Algarabel, C. Marquina, and C. Ritter. Charge ordering at room temperature in $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Journal of Physics : Condensed Matter, 9(47) :10321, 1997.
- [73] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu. Competing instabilities and metastable states in $(\text{Nd, Sm})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Physical Review Letters, 76(17) :3184, 1996.
- [74] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and M. Kasai. Neutron-diffraction study of the magnetic-field-induced metal-insulator transition in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Physical Review B, 52(18) :R13145, 1995.
- [75] G. Matsumoto. Study of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca})\text{MnO}_3$. I. Magnetic structure of LaMnO_3 . Journal of the Physical Society of Japan, 29(3) :606–615, 1970.
- [76] G. Matsumoto. Study of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca})\text{MnO}_3$. II. Magnetic properties. Journal of the Physical Society of Japan, 29(3) :615–622, 1970.
- [77] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Magnetic-field-induced metal-insulator transition in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Journal of the Physical Society of Japan, 65(4) :1043, 1996.
- [78] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with controlled charge-ordering instability. Physical Review B, 53(4) :R1689, 1996.

-
- [79] D.E. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio, and S.-W. Cheong. Structural changes, clustering, and photoinduced phase segregation in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Physical Review B, 57(6) :3305, 1998.
- [80] S. Yunoki, J. Hu, A.L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, and E. Dagotto. Phase separation in electronic models for manganites. Physical Review Letters, 80(4) :845–848, 1998.
- [81] M.Yu. Kagan, D.I. Khomskii, and M.V. Mostovoy. Double-exchange model : phase separation versus canted spins. European Physical Journal B, 12 :217–223, 1999.
- [82] P.G. Radaelli, R.M. Ibberson, D.N. Argyriou, H. Casalta, K.H. Andersen, S.-W. Cheong, and J.F. Mitchell. Mesoscopic and microscopic phase segregation in manganese perovskites. Physical Review B, 63 :172419, 2001.
- [83] M. Hervieu, A. Barnabé, C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau. Charge disordering induced by electron irradiation in colossal magnetoresistant manganites. Physical Review B, 60(2) :R726, 1999.
- [84] G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, and M.W. Pieper. Electronic phase separation in lanthanum manganites : evidence from ^{55}Mn NMR. Physical Review B, 56(10) :6036, 1997.
- [85] G. Allodi, R. De Renzi, and G. Guidi. ^{139}La NMR in lanthanum manganites : indication of the presence of magnetic polarons from spectra and nuclear relaxations. Physical-Review-B, 57(2) :1024–1034, 1998.
- [86] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, and S-W. Cheong. Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Physical Review B, 55(5) :3015–3023, 1997.
- [87] S. Mori, C.H. Chen, and S.-W. Cheong. Pairing of charge-ordered stripes in $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$. Nature, 392 :473, 1998.
- [88] A.K. Pradhan, Y. Feng, B.K. Roul, and D.R. Sahu. Colossal magnetoresistance in doped manganites : A consequence of percolation and phase separation. Applied Physics Letters, 79(4) :506, 2001.
- [89] M. Mayr, A. Moreo, J.A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto. Resistivity of mixed-phase manganites. Physical Review Letters, 86(1) :135, 2001.

- [90] E. Dagotto, S. Yunoki, A.L. Malvezzi, A. Moreo, J. Hu, S. Capponi, D. Poilblanc, and N. Furukawa. Ferromagnetic Kondo model for manganites : Phase diagram, charge segregation, and influence of quantum localized spins. Physical Review B, 58(10) :6414–6427, 1998.
- [91] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcoleschi. Liquid-like spatial distribution of magnetic droplets revealed by neutron scattering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Physical Review Letters, 81(9) :1957–60, 1998.
- [92] A. Maignan, C. Simon, V. Caignaert, and B. Raveau. Giant magnetoresistance ratios up to 10^{11} in praseodymium based manganites. Comp. R. Acad. Sci. Paris, 321(I Ib) :297, 1995.
- [93] M.Yu. Kagan, K.I. Kugel, and D.I. Khomskii. Phase separation in systems with charge ordering. Journal of experimental and theoretical physics, 93(2) :415–423, 2001.
- [94] B. Raveau, M. Hervieu, A. Maignan, and C. Martin. The route to CMR manganites : what about charge ordering and phase separation ? Journal of Materials Chemistry, 11 :29–36, 2001.
- [95] F. Damay, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau. Cation disorder and size effects upon magnetic transitions in $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganites. Journal of Applied Physics, 82(12) :6181–5, 1997.
- [96] J.P. Attfield. A simple approach to lattice effects in conducting perovskite-type oxides. Chemistry of Materials, 10 :3239–3248, 1998.
- [97] W. Bao, C.H. Chen, S.A. Carter, and S.-W. Cheong. Electronic phase separation and charge ordering in $(\text{Sr}, \text{La})_2\text{MnO}_4$: indication of triplet bipolarons. Solid State Communications, 98(1) :55–59, 1996.
- [98] H. Taguchi. Electrical property of K_2NiF_4 -type $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$. Materials Researchs Bulletin, 36 :1361–1367, 2001.
- [99] Baltz. Z. Electrochemistry, 59 :545, 1955.
- [100] S.N. Ruddlesden and P. Popper. New compounds of the K_2NiF_4 type. Acta Crystallographica, 10 :538, 1957.

-
- [101] S.N. Ruddlesden and P. Popper. The compounds $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure. Acta Crystallographica, 11 :54, 1958.
- [102] H.M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallographica, 22 :151, 1967.
- [103] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, 2 :65, 1969.
- [104] J. Rodriguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B, 192(1-2) :55–69, 1993.
- [105] J.-F. Berar and P. Lelann. E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. Journal of Applied Crystallography, 24, 1991.
- [106] B.E. Warren. X-Ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, London, 1969.
- [107] J. Rodriguez-Carvajal. Recents developments of the program FULLPROF. 2002.
- [108] M. Jarvinen. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. Journal of Applied Physics, 26 :525–31, 1993.
- [109] L. Finger, D. Cox, and A. Jephcoat. A correction for powder diffraction peak-asymmetry due to axial divergence. Journal of Applied Physics, 27 :892–900, 1994.
- [110] R. Kilaas. Programme mac tempas. distribué par N. Schryvers, EMAT, Université d'Anvers, Belgique.
- [111] F. Damay, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau. Cation size-temperature phase diagram of the manganites $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Journal of Applied Physics, 81(3) :1372, 1997.
- [112] A. Barnabé, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau. Role of the A-site size and oxygen stoichiometry in charge ordering commensurability of $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganites. Journal of Applied Physics, 84(10) :5506, 1998.
- [113] F. Damay. Synthèses, structures et propriétés de nouveaux oxydes de manganèse à magnétoresistance géante. Thèse de doctorat de l'université de Caen, 1998.

- [114] F. Damay, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Z. Jirak, G. André, and F. Bourée. Magnetic and structural transitions in the half-doped manganites $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Chemistry of materials, 11 :536–541, 1999.
- [115] S. Krupicka, M. Marysko, Z. Jirak, and J. Hejtmanek. Details of structural and magnetic transitions in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 206 :45–67, 1999.
- [116] K. Knizek, Z. Jirak, E. Pollert, F. Zounova, and S. Vratislav. Structure and magnetic properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites. Journal of Solid State Chemistry, 100 :292, 1992.
- [117] D. Niebieskikwiat and R.D. Sánchez. Correlation between thermoelectric properties and magnetic phases in the charge-ordered $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 221 :285–292, 2000.
- [118] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Collapse of a charge-ordered state under a magnetic field in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Physical Review Letters, 74(25) :5108, 1995.
- [119] A. Barnabé, F. Millange, M. Maignan, A. Hervieu, B. Raveau, G. Van Tendeloo, and P. Laffez. Barium-based manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ with $\text{L} = (\text{Pr}, \text{La})$: Phase transitions and magnetoresistance properties. Chemistry Materials, 10 :252–259, 1998.
- [120] S.L. Yuan, F. Tu, P. Yang, Y. Zeng, G.Q. Zhang, G. Peng, J. Liu, Y. Jiang, Z.Y. Li, W.H. Xiong, and C.Q. Tang. Phase separation and transport behavior in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Physica Status Solidi, 185(2) :391–399, 2001.
- [121] B. Raveau, C. Martin, A. Maignan, and M. Hervieu. Insulator-metal like transition in air-synthesized Mn^{4+} -rich $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$: grain boundary phase effect. Journal of Physics : Condensed Matter, 14 :1297–1306, 2002.
- [122] I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, S.V. Trukhanov, and H. Szymczak. Magnetic phase diagrams of the manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$). Journal Physics : Condensed Matter, 11 :8707–8717, 1999.

-
- [123] I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, H. Szymczak, and K. Barner. Effect of oxygen content on the magnetic and transport properties of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\gamma}$. Journal Physics : Condensed Matter, 12 :L155–L158, 2000.
- [124] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. Lattice effects on the magnetoresistance in doped LaMnO_3 . Physical Review Letters, 75(5) :914, 1995.
- [125] H. Y. Hwang, T.T.M. Palstra, S-W. Cheong, and B. Batlogg. Pressure effects on the magnetoresistance in doped manganese perovskites. Physical Review B, 52(21) :15046, 1995.
- [126] P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, and S-W. Cheong. Structural phase diagram of perovskite $\text{A}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{La, Pr}$; $\text{A}' = \text{Ca, Sr, Ba}$) : a new Imma allotype. Journal of Solid State Chemistry, 122 :444, 1996.
- [127] A. Sundaresan, P.L. Paulose, R. Mallik, and E.V. Sampathkumaran. Bandwidth-controlled magnetic and electronic transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) distorted perovskite. Physical Review B, 57(5) :2690, 1998.
- [128] D.N. Argyriou, D.G. Hinks, J.F. Mitchell, C.D. Potter, A.J. Schultz, D.M. Young, J.D. Jorgensen, and S.D. Bader. The room temperature crystal structure of the perovskite $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Journal of Solid State Chemistry, 1996.
- [129] D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica A, 32 :751, 1976.
- [130] A. Arulraj, A. Biswas, A. Raychaudhuri, C. Rao, P. Woodward, T. Vogt, D. Cox, and A. Cheetham. Reentrant transition from an incipient charge-ordered state to a ferromagnetic metallic state in a rare-earth manganate. Physical Review B, 57(14) :R8115, 1998.
- [131] R. Mahesh and M. Itoh. Role of size mismatch of A-site cations on the first-order transition in manganates. Physical Review B, 60(5) :2994, 1999.
- [132] C.N.R. Rao, A. Arulraj, A.K. Cheetham, and B. Raveau. Charge ordering in the rare earth manganates : the experimental situation. Journal of Physics : Condensed Matter, 12 :R83–R106, 2000.

- [133] A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, and B. Raveau. Size mismatch : A crucial factor for generating a spin-glass insulator in manganites. Physical Review B, 60(22) :15214, 1999.
- [134] V.N. Smolyoninova, S.E. Lofland, C. Hill, R.C. Budhani, Z. Serpil Gonen, B.W. Eichhorn, and R.L. Greene. Effect of A-site cation disorder on charge ordering and ferromagnetism of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 248 :348, 2002.
- [135] M. Nevriva and E. Pollert. Single crystals of barium substituted rare-earth orthomanganites. Crystal Research and Technologics, 19(2) :147–150, 1984.
- [136] Z. Jirak, E. Pollert, A.P. Andersen, J.-C. Grenier, and P. Hagemuller. Structure and conductivity in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ perovskites ($0 \leq x \leq 0.40$). Europysics Journal Solid State Inorganic Chemistry, 27 :421–433, 1990.
- [137] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Magnetic ordering and relation to the metal-insulator transition in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Physical-Review-Letters, 78(22) :4253–56, 1997.
- [138] M. Hervieu, A. Barnabé, C. Martin, A. Maignan, F. Damay, and B. Raveau. Evolution of charge ordering in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ manganites ($0.15 \leq x \leq 0.6$). European Physics Journal B, 8 :31, 1999.
- [139] C. Autret, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, G. André, and F. Bourée. Strained structure in $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Journal of Solid State Chemistry, 164 :65, 2002.
- [140] C.N.R. Rao and A.K. Cheetham. Giant magnetoresistance, charge ordering and related aspects of manganates and other oxide systems. Advanced Materials, 9(13) :1009–1017, 1997.
- [141] Z. Fang, I.V. Solovyev, and K. Terakura. Phase diagram of tetragonal manganites. Physical Review Letters, 84(14) :3169–3172, 2000.
- [142] D.E. Cox and G. Shirane. Neutron-diffraction study of magnetic ordering in Ca_2MnO_4 . Physical Review, 188(2) :188, 1969.

- [143] M.E. Leonowicz, K.R. Poeppelmeier, and J. M. Longo. Structure determination of Ca_2MnO_4 and $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ by X-ray and neutron methods. Journal of Solid State Chemistry, 59 :71–80, 1985.
- [144] J. Takahashi and N. Kamegashira. X-ray structural study of calcium manganese oxide by Rietveld analysis at high temperatures [Ca_2MnO_4]. Materials Researchs Bulletin, 28 :565–573, 1993.
- [145] A. Daoudi and G. Le Flem. Sur une serie de solution solide de formule $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Journal of Solid State Chemistry, 5 :57–61, 1972.
- [146] V.J. Emery and S.A. Kivelson. Collective charge transport in high temperature superconductors. Physica C, 235-240 :189, 1994.
- [147] A. Maignan, C. Martin, F. Damay, B. Raveau, and J. Hejtmanek. Transition from a paramagnetic metallic to a cluster glass metallic state in electron-doped perovskite manganites. Physical-Review-B-(Condensed-Matter), 58(5) :2758, 1998.
- [148] C. Chaumont, A. Daoudi, G. Le Flem, and P. Hagenmuller. Préparation, propriétés cristallographiques, magnétiques et électriques de la solution solide $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$. Journal of Solid State Chemistry, 14 :335–341, 1975.
- [149] I.D. Brown. Chemical and steric constraints in inorganic solids. Acta Crystallographic B, 48 :553–572, 1992.
- [150] N.E. Brese and M. O'Keeffe. Bond-valence parameters for solids. Acta Crystallography B, 47 :192–197, 1991.
- [151] M.E. Lines. Comparative studies of magnetism in KNiF_3 and K_2NiF_4 . Physical Review, 164(2) :736–748, 1967.
- [152] R. Berjoan, J.P. Coutures, G. Le Flem, and M. Saux. A structural and magnetic study of the $\text{CaLa}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ system ($0 < x < 1$). Journal of Solid State Chemistry, 42 :75–79, 1982.
- [153] P. Zolliker, D.E. Cox, J.B. Parise, and E.M. Mc Carron. Neutron and synchrotron X-ray powder -diffraction study of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Physical Review B, 42 :6332, 1990.

- [154] G. Ollivier. Contribution à l'étude de l'ordre magnétique à deux dimensions dans quelques composés de type $K_2Ni_{1.5}MnF_4$. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble, 1973.
- [155] R.J. Birgeneau, J. Guggenheim, and G. Shirane. Neutron scattering investigation of phase transitions and magnetic correlations in the two-dimensional antiferromagnets K_2NiF_4 , Rb_2MnF_4 , Rb_2FeF_4 . Phys. Rev. B, 1(5) :2211–2230, 1970.
- [156] E. Legrand and R. Plumier. Neutron diffraction investigation of antiferromagnetic K_2NiF_4 . Physics Statutus Solidi, 2 :317, 1962.
- [157] R. Plumier. Neutron diffraction study of magnetic stacking faults in antiferromagnetic K_2NiF_4 . Journal of Applied Physics, 33 :950, 1964.
- [158] J.C. Bouloux, J.L. Soubeyroux, G. Le Flem, and P. Hagenmuller. Bidimensional magnetic properties of β - Sr_2MnO_4 . Journal of Solid State Chemistry, 38 :34–39, 1981.
- [159] J. Rodriguez-Carjaval, M.T. Fernandez-Diaz, and J.L. Martinez. Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La_2NiO_4 . J. Phys. : Condens. Matter, 3 :3215–3234, 1991.
- [160] J.E. Millburn, M.A. Green, D.A. Neumann, and M.J. Rosseinsky. Evolution of the structure of the K_2NiF_4 phases $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ with oxidation state : octahedral distortion and phase separation ($0.2 \leq x \leq 1.0$). Journal of Solid State Chemistry, 145 :401–420, 1999.
- [161] M. Ibarra, R. Retoux, M. Hervieu, C. Autret, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau. Charge-orbital ordering above room temperature in the 2D $Pr_{1-x}Ca_{1+x}MnO_4$ manganites. Journal of Solid State Chemistry, in press, 2003.
- [162] C.H. Chen, S-W. Cheong, and H.Y. Hwang. Charge ordering stripes in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ with $x > 0.5$. Journal of Applied Physics, 81 :8, 1997.
- [163] M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, and B. Raveau. Double Mn^{3+} stripes in $Bi_{1-x}Sr_xMnO_3$: New type of charge ordering at room temperature. Chemistry of Materials, 13 :1356–1363, 2001.

- [164] C. Martin, A. Maignan, F. Damay, M. Hervieu, and B. Raveau. CMR effect in electron doped manganites $\text{Ca}_x\text{Sm}_{1-x}\text{MnO}_3$. Journal of Solid State Chemistry, 134 :198, 1997.
- [165] G. Le Flem, Ph. Courbin, C. Delmas, and J.-L. Soubeyrou. Magnetic properties of the 2D-oxides. Z. Anorg. Allg. Chem., 476 :69–88, 1981.

Résumé

Les oxydes de manganèse ont été particulièrement étudiés ces dernières années pour leurs propriétés de magnétorésistance colossale (CMR). Ces oxydes de formule générale $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$, (Ln : lanthanide, AE : alcalino-terreux) de structure pérovskite ABO_3 , présentent une valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Les facteurs chimiques clés pour obtenir de bonnes propriétés sont le rayon moyen du site A ($\langle r_A \rangle$), le désaccord de taille des cations du site A (quantifié par la variance σ^2) et la valence du manganèse.

Lors de notre étude, nous nous sommes focalisés sur les composés à taux de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ égal à 1, du système $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Pour le premier système, la substitution progressive de Sr par du Ba entraîne une augmentation de $\langle r_A \rangle$ et σ^2 . Cette étude a permis de montrer l'existence, à basse température, d'une séparation de phases pour des composés fortement substitués ($x \geq 0.3$). La coexistence de différents états magnétiques est favorable à l'obtention d'une magnétorésistance importante. De plus, l'étude de ces composés a permis de montrer que les fortes valeurs de σ^2 favorisent l'état antiferromagnétique de type A (constitué de plans ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement), indépendamment du rayon moyen comme observé dans le composé $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Jusqu' alors, cet état n'avait été reporté que pour des composés contenant des octaèdres fortement déformés. Cependant, nous avons pu mettre en évidence l'existence de cet état dans une matrice peu déformée, telle que $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ de symétrie pseudo-cubique.

Dans ce travail, nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de ces paramètres sur les propriétés de magnétorésistance, pour des composés de type $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ appartenant à la famille des phases Ruddlesden-Popper (RP), $n=1$, de type K_2NiF_4 . Ces composés bidimensionnels présentent des couplages magnétiques différents de ceux rencontrés dans les pérovskites. L'étude des phases $\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ a montré que l'effet magnétorésistif est lié à la présence de trois modes magnétiques (un ferromagnétique et deux antiferromagnétiques). L'existence de magnétisme bidimensionnel, mis en évidence par diffraction des neutrons, est caractérisé par un profil de raie de type bidimensionnel Warren. Enfin, pour les composés $1.5 \leq x \leq 1.75$ du système $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$, l'étude par microscopie électronique en température a révélé l'existence de phénomènes d'ordre de charges et d'orbitales des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . De plus, pour $x = 1.5$, ces phénomènes coopératifs présents dès la température ambiante ont permis une étude en haute résolution. Un modèle original d'arrangement des charges a été proposé sur la base de ces observations.

The manganites have been particularly studied these last years for their colossal magnetoresistance properties. These oxides $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$, (Ln : Lanthanide, AE : alkaline earth), crystallized in ABO_3 perovskite structures, exhibit mixed valency $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. The chemical parameters (the mean ionic radius $\langle r_A \rangle$ and the variance σ^2 of the A cations radii and the mixed Mn valency) govern these properties.

In this thesis, the half-doped manganites (the $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ system and the $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ compound) have been carefully studied. For the first system, this study reveals the existence, at low temperature, of a phase separation for the compositions such as $x \geq 0.3$. The coexistence between different magnetic phases allows a large magnetoresistance to be measured. Moreover, this study of the whole series demonstrates that the large σ^2 values stabilize the A-type antiferromagnetism (ferromagnetic planes antiferromagnetically coupled), independently of the average radius $\langle r_A \rangle$, as also observed in the $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ compound. This magnetic state was reported previously only for manganites containing distorted octahedra. Nevertheless, this state has been found in the pseudo-cubic $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ compound.

In a second part, the role of the chemical key parameters on the magnetoresistance properties has also been studied for the $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ compounds belonging to the $n = 1$ member of the Ruddlesden-Popper family (K_2NiF_4 -type). The study of these bidimensional compounds reveals magnetic coupling which differ from those found in the perovskite manganites. The $\text{Ln}_{0.08}\text{Ca}_{1.92}\text{MnO}_4$ study has shown that the magnetoresistance is related to the presence of three different magnetic modes (one ferromagnetic and two antiferromagnetic modes). By neutron powder diffraction, a 2D magnetic structure is refined. The latter is characterized by peaks with 2D-type profiles (Warren). Finally, the study of the $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ($1.5 \leq x \leq 1.75$) compounds performed by electron microscopy vs temperature, has revealed the existence of a $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ charge and orbital ordering. Furthermore, for $x = 1.5$, these cooperative phenomena persisting at room temperature have allowed a study by high resolution microscopy allowing an original model of charge ordering to be proposed.

Discipline : **Sciences des matériaux**

Mots Clés : / Pérovskites / Manganèse / Magnétorésistance / Magnétisme / Neutrons, Diffraction / Microscopie Electronique en Transmission / Structures Chimiques

Laboratoire CRISMAT-ISMRA, UMR 6508, et Université de Caen Basse Normandie, 6 Boulevard du Maréchal Juin, 14050 CAEN-Cedex, FRANCE